LEHRBUCH

Josef K. Felixberger

Chemie für Einsteiger

Springer Spektrum

Chemie für Einsteiger

Josef K. Felixberger

Chemie für Einsteiger

Springer Spektrum

Josef K. Felixberger
Augsburg
Deutschland

ISBN 978-3-662-52820-4 ISBN 978-3-662-52821-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Springer Spektrum
© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.
Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Planung: Dr. Rainer Münz
Einbandabbildung: Josef Felixberger unter Verwendung des Fotos © Tobik/Shutterstock 245596864

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist Teil von Springer Nature
Die eingetragene Gesellschaft ist Springer-Verlag GmbH Deutschland
Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

Stets geforscht und stets gegründet,
nie geschlossen, oft geründet,
Ältestes bewahrt mit Treue,
freundlich aufgefasstes Neue,
heitern Sinn und reine Zwecke:
Nun, man kommt wohl eine Strecke!

Johann Wolfgang von Goethe

For my marvelous wife,
for her continuous support and her understanding.

Vorwort

Das Wachstum der Weltbevölkerung ist ungebrochen. Noch im 21. Jahrhundert wird die 10 Milliardengrenze überschritten werden. Die Versorgung der Menschheit mit ausreichend Nahrungsmitteln, Trinkwasser, Energie und Wohnraum stellt eine immense Herausforderung dar. Des Weiteren gilt es die steigenden Ansprüche an medizinische Versorgung, Mobilität, Bildung, Freizeitangebote und Lebensstil zu befriedigen. Bodenschätze müssen nachhaltig genutzt, Natur und Klima dürfen nicht negativ beeinträchtigt werden.

Hocheffiziente Solarzellen aus Reinstsilicium für die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom, nebenwirkungsfreie Medikamente gegen Virenerkrankungen wie AIDS, hochselektive Katalysatoren für optimalen Rohstoffeinsatz, farbbrillante Flüssigkristalle für Flachmonitore, umweltverträgliche Pflanzenschutzmittel und Kunstdünger für hohe Ernteerträge, etc. sind nur mit der Querschnittswissenschaft Chemie realisierbar.

Um die Herausforderungen der Zukunft zu meistern, werden exzellente Chemiker, gut ausgebildete Lehrer und ein allgemeines Verständnis für Chemie in der breiten Bevölkerung benötigt. Das vorliegende Buch „Chemie für Einsteiger“ soll dazu seinen Beitrag leisten.

Zielgruppe dieses Buches sind zum einen interessierte Leser, die tiefer in die faszinierende Welt der Chemie eintauchen wollen und zum anderen Chemiestudenten, denen der Einstieg in das Studium erleichtert werden soll.

In vier Teilen werden die Grundlagen der allgemeinen, anorganischen, organischen und Polymerchemie dargelegt. Durch anschauliche Erläuterungen, klare Definitionen und zahlreiche Verweise auf den Alltag wurde der Stoff so aufbereitet, dass das Lesen Spaß bereitet und zum Weiterlesen verleitet. Anregungen und anschauliche Beispiele aus der Leserschaft, die zum besseren Verständnis der Materie beitragen, sind dem Autor übrigens jederzeit herzlich willkommen.

Mein Dank gilt dem Verlag Springer Spektrum und insbesondere Frau Bartels und Herrn Dr. Münz, die den Anstoß für das Projekt gaben und als routinierte „Coaches“ jederzeit katalytisch zur Seite standen.

Viel Spaß bei der Lektüre!

Josef Felixberger
Juni 2017

Geleitwort

Welchen Beitrag leistet die Chemie bei der Bewältigung der Herausforderungen, vor denen unsere Gesellschaft steht? Wie können wir Energie effizienter nutzen, uns besser ernähren oder ein ökologisches Zusammenleben in Städten ermöglichen? Mit diesen Fragen beschäftigt sich nicht nur die Politik, sondern auch die Chemieindustrie intensiv. Chemische Produkte und Lösungen helfen, Ressourcen zu schonen, Ernährung zu sichern und die Lebensqualität der Menschen weltweit zu verbessern.

Chemieunternehmen wie die BASF hatten hier schon immer eine Vorreiterrolle. Denken Sie an die Ammoniaksynthese Anfang des 20. Jahrhunderts oder die Erfindung von Styropor in den 1950er Jahren. Noch stärker als früher sind heute Nachhaltigkeit und Innovationen wesentliche Triebkräfte der Entwicklung. Aktuelle Beispiele für nachhaltige Produkte sind u. a. der neue Vier-Wege-Katalysator für benzinbetriebene Fahrzeuge, der kompostierbare Kunststoff auf Basis nachwachsender Rohstoffe oder Batteriematerialien für Elektromobilität. Das sind Beiträge zur Gestaltung gesellschaftlicher Herausforderungen. Die Chemie wird dabei in Zukunft eine noch größere Rolle spielen.

Neue Ideen können aber nur dann gedeihen, wenn es uns gelingt, dem Forscherdrang und den persönlichen Talenten freien Lauf zu lassen. Neugier ist hier ein ganz wesentlicher Faktor. Die Fähigkeit und Bereitschaft zum Lernen wird in einer sich rasch wandelnden Welt immer wichtiger.

Professor Dr. Josef Felixberger hat mit „Chemie für Einsteiger“ ein Buch geschrieben, das Interesse an der Wissenschaft weckt. Während der Lektüre des Buches werden Sie viel über die faszinierende Welt der Chemie lernen. Und wer weiß: Vielleicht arbeiten Sie als Chemiker bald an neuen Innovationen mit oder wecken als Chemielehrer bei Schülern den Forschergeist.

Ich wünsche Ihnen viel Spaß beim Lesen und Lernen. Bleiben Sie neugierig!

Katharina Möller-Zender
Head of Talent Development

Vita

Prof. Dr. Josef Felixberger

Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes, hat an der Technischen Universität München (TUM) Chemie studiert und in der Arbeitsgruppe von Prof. Herrmann zu katalytischen Anwendungen metallorganischer Verbindungen promoviert. Darüber hinaus schloss er ein Studium der Betriebswirtschaft an der Universität Hagen als Dipl.-Kaufmann ab.

Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der Australian National University (ANU) hat er langjährige Erfahrung im Entwicklungs- und Managementbereich in den Branchen Erdölexploration und Bauchemie in Europa und USA gewonnen. Aktuell ist er Technischer Direktor einer Tochtergesellschaft der BASF.

Der Autor hält Vorträge und Seminare zu Themen der Chemie (Basiswissen, Katalyse, Polymere und Kunststoffe, Naturstoffe, Analytik, Energie und Gesellschaft, Bauchemie), der Betriebswirtschaft (Basiswissen, Marketing, Investitionsrechnung, Qualitätsmanagement, Businesspläne etc.) und Rhetorik sowohl für Studierende und Postgraduierte an der St. Petersburg National Research University ITMO als auch in der beruflichen Weiterbildung. Dabei legt er großen Wert auf didaktisch gut aufbereitete Unterlagen und hohen Praxisbezug.

Dr. Felixberger ist stellvertretender Vorstandsvorsitzender der Qualitätsgemeinschaft Deutsche Bauchemie (QDB) und Obmann des Fachausschusses für „Modifizierte mineralische Mörtelsysteme“ der Deutschen Bauchemie (DBC).

Inhaltsverzeichnis

I Allgemeine Chemie

1 Elemente – sämtliche Materie besteht aus 92 verschiedenen Elementen ... 3
1.1 **Elemente – Grundbausteine der Materie ... 4**
1.2 **Entstehung der Elemente – wir sind alle Sternenstaub ... 4**
1.3 **Herkunft der Elementnamen und der Elementsymbole ... 6**
1.4 **Künstliche Elemente – Herstellung durch Kernverschmelzung ... 6**
1.5 **Lernkontrolle ... 10**

2 Atome – massiver Kern umgeben von einer mehrschaligen Elektronenhülle ... 13
2.1 **Historische Atommodelle – John Dalton als Vater der modernen Atomtheorie ... 15**
2.2 **Thomsons Rosinenkuchenmodell – Atome sind keine homogene Kugeln ... 15**
2.3 **Rutherfordscher Streuversuch – Atome bestehen aus Kern und Elektronenhülle ... 15**
2.4 **Bohrsches Atommodell – die Elektronenhülle besteht aus mehreren Schalen ... 16**
2.5 **Protonen, Neutronen, Elektronen – elementare Bestandteile der Atome ... 19**
2.5.1 Elektron ... 19
2.5.2 Proton ... 20
2.5.3 Neutron ... 20
2.5.4 Atomkerne ... 21
2.5.5 Atomare Masseneinheit u ... 21
2.6 **Orbitalmodell – Elektronen bewegen sich in Aufenthaltsbereichen ... 21**
2.6.1 Hauptquantenzahl n ... 23
2.6.2 Nebenquantenzahl l ... 23
2.6.3 Magnetische Quantenzahl m ... 24
2.6.4 Spinquantenzahl s ... 24
2.6.5 Mehrelektronenatome ... 24
2.7 **Atome – Größe und Masse variieren elementabhängig ... 24**
2.7.1 Größe ... 25
2.7.2 Masse ... 25
2.7.3 Form von Atomen ... 25
2.8 **Isotope – Atome eines Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl ... 26**
2.9 **Radioaktivität – Atomkerne zerfallen spontan ... 27**
2.9.1 Radioaktivität – Was ist das? ... 27
2.9.2 α-Strahlung ... 27
2.9.3 β-Strahlung ... 28
2.9.4 γ-Strahlung ... 28
2.9.5 Halbwertszeit (t_H) ... 28
2.9.6 Physiologische Wirkung radioaktiver Strahlung ... 29
2.10 **Lernkontrolle ... 30**

3 Das Periodensystem – Anordnung der Elemente nach drei Ordnungskriterien ... 31
3.1 **Dmitrij Mendelejew – Vater des modernen Periodensystems ... 32**
3.2 **Ordnungszahl, Periodenzahl, Gruppenzahl – die Ordnungskriterien des PSE ... 33**
3.2.1 Ordnungszahl ... 33
3.2.2 Periodenzahl ... 33
3.2.3 Hauptgruppenzahl ... 33
3.2.4 Nebengruppenzahl ... 34
3.2.5 Lanthanoide, Actinoide ... 34
3.2.6 Metalle, Halbmetalle, Nichtmetalle ... 34
3.3 **Elektronenhülle – Orbitale werden sukzessive mit Elektronen aufgefüllt? ... 34**
3.3.1 Wasserstoff und Helium ... 37

3.3.2 Valenzorbitale ... 37
3.4 **Periodische Verläufe im PSE – Atomradius, Ionisierungsenergie, Elektronegativität** ... 37
3.4.1 Atomradius ... 37
3.4.2 Ionisierungsenergie ... 38
3.4.3 Elektronegativität ... 40
3.5 **Lernkontrolle** ... 40

4 Chemische Bindung – Elemente streben Edelgaskonfiguration an ... 41
4.1 **Edelgaskonfiguration – Atome verfügen über acht Valenzelektronen** ... 42
4.2 **Ionenbindung – Elektronenübergang von Metallatom auf Nichtmetallatom** ... 42
4.3 **Kovalente Bindung – Nichtmetallatome teilen sich Elektronenpaare** ... 44
4.3.1 Polare Bindungen ... 45
4.3.2 Geometrische Struktur ... 46
4.4 **Metallbindung – Freies Elektronengas stabilisiert Gitter von „Metallatomrümpfen"** ... 49
4.4.1 Elektronengasmodell ... 49
4.4.2 Bändermodell ... 50
4.4.3 Elektrische Leiter – Halbleiter – Isolatoren ... 50
4.4.4 Struktur des Metallgitters ... 50
4.4.5 Legierungen ... 51
4.5 **Komplexbindung – Liganden gruppieren sich um ein Zentralatom** ... 51
4.5.1 Hexammincobalt(III)-trichlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ... 51
4.5.2 Chelate ... 52
4.5.3 Bedeutung ... 52
4.6 **Chemische Bindung in der Zusammenschau** ... 53
4.6.1 Ionenbindung (Metall + Nichtmetall, $\Delta EN > 1{,}7$) ... 53
4.6.2 Kovalente Bindung (Nichtmetall + Nichtmetall, $\Delta EN = 0$) ... 53
4.6.3 Polare Bindung (Nichtmetall + Nichtmetall, $\Delta EN < 1{,}7$) ... 54
4.6.4 Komplexbindung (Zentralatom + Liganden) ... 54
4.6.5 Metallbindung (Metall + Metall, $\Delta EN = 0$) ... 54
4.6.6 Legierungen (Metall + Metall, $\Delta EN > 0$) ... 54
4.7 **Lernkontrolle** ... 55

5 Stöchiometrie – das Zahlengerüst der Chemie ... 57
5.1 **Absolute und relative Atommasse/Molekülmasse** ... 58
5.1.1 Absolute Atommasse ($m_{A,a}$) ... 58
5.1.2 Atomare Masseneinheit (u) ... 58
5.1.3 Relative Atommasse ($m_{A,r}$) ... 58
5.1.4 Relative Molekülmasse ($m_{M,r}$) ... 59
5.2 **Stoffmenge *n* in Mol – die Anzahl der Teilchen ist entscheidend** ... 59
5.3 **Molare Masse und molares Volumen** ... 60
5.3.1 Molare Masse ... 60
5.4 **Mol pro Liter – die wichtigste Konzentrationseinheit für den Chemiker** ... 62
5.5 **Chemische Formeln – kompakte Darstellung mit hoher Aussagekraft** ... 62
5.5.1 Verhältnisformel, Empirische Formel ... 63
5.5.2 Summenformel ... 63
5.5.3 Hill-Summenformel ... 63
5.5.4 Konstitutionsformel ... 63
5.5.5 Valenzstrichformel, Lewis-Formel ... 63
5.5.6 Strukturformel ... 63
5.6 **Berechnung der elementaren Zusammensetzung von Verbindungen** ... 64
5.7 **Von der elementaren Zusammensetzung zur Summenformel** ... 64
5.8 **Reaktionsgleichungen – Art und Anzahl der Atome ändern sich nicht** ... 65
5.9 **Lernkontrolle** ... 66

6 Stoffe – zwischenmolekulare Wechselwirkungen erklären die Aggregatzustände ... 67
6.1 **Zwischenmolekulare Wechselwirkungen sorgen für inneren Zusammenhalt** ... 68
6.1.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ... 68

6.1.2 Wasserstoffbrückenbindung ... 69
6.1.3 Van-der-Waals-Kräfte ... 69
6.2 **Gasförmig, flüssig, fest – die drei klassischen Aggregatzustände** ... 70
6.2.1 Gase – Stoffe von variabler Form und variablem Volumen ... 70
6.2.2 Flüssigkeiten – Stoffe mit definiertem Volumen, aber variabler Form ... 74
6.2.3 Feststoffe – Stoffe mit fester Form und festem Volumen ... 78
6.3 **Phasenübergänge – Wärme entscheidet über den Aggregatzustand** ... 79
6.4 **Reinstoffe und Stoffgemische** ... 81
6.4.1 Gehaltsangaben – Anteile und Konzentrationen einzelner Komponenten ... 83
6.4.2 Löslichkeit – wie viel Substanz löst sich in einem Lösemittel? ... 86
6.5 **Lernkontrolle** ... 87

7 Trennen von Stoffgemischen ... 89
7.1 **Thermische Trennverfahren** ... 90
7.1.1 Destillieren – Auftrennen von Stoffen unterschiedlicher Siedepunkte ... 90
7.1.2 Sublimieren – direkter Übergang vom Fest- in den Gaszustand ... 93
7.1.3 Extrahieren – Löslichkeit als entscheidender Parameter ... 94
7.2 **Mechanische Trennverfahren** ... 96
7.2.1 Sedimentieren – Feststoffpartikel sinken zu Boden ... 96
7.2.2 Zentrifugieren – Zentrifugalkräfte beschleunigen den Sedimentationsprozess ... 97
7.2.3 Filtrieren – Filtermedium trennt Feststoffpartikel und Flüssigkeit ... 97
7.2.4 Sieben – Auftrennen eines Feststoffgemisches nach der Korngröße ... 99
7.2.5 Windsichten – Luftströmung trennt kleine von großen Feststoffteilchen ... 100
7.2.6 Umkehrosmose – Semipermeable Membran filtert Ionen aus Wasser ... 101
7.2.7 Flotieren – Auftrennen von Mineralen mithilfe von Luftblasen ... 101
7.2.8 Magnettrennung – eisenhaltige Werkstoffe werden separiert ... 102
7.3 **Chemische Austauschreaktion – Ionenaustauscher sorgen für entkalktes Wasser** ... 103
7.3.1 Funktionsweise – Vernetzte Reaktionsharze binden Calciumionen ... 103
7.3.2 Regeneration – Umkehrung des Ionenaustauschvorgangs ... 104
7.3.3 Verwendung – Deionisiertes Wasser für Industrie und Haushalt ... 104
7.4 **Lernkontrolle** ... 104

8 Thermodynamik – chemische Reaktionen gehen mit Energieumwandlung einher ... 107
8.1 **Enthalpie– Maß für Reaktionswärme** ... 108
8.1.1 Kalorimeter – Messung von Reaktionsenthalpien ... 109
8.1.2 Hess'scher Wärmesatz ... 110
8.2 **Entropie *S* – ein Teil der Wärme geht irreversibel verloren** ... 110
8.3 **Gibbs-Energie – Enthalpie und Entropie werden zu einer Kennzahl verknüpft** ... 112
8.4 **Massenwirkungsgesetz – reversible Reaktionen im Gleichgewichtszustand** ... 112
8.5 **Lage des chemischen Gleichgewichts – das Prinzip von Le Chatelier** ... 116
8.5.1 Druckänderung ... 116
8.5.2 Stoffmengenänderung ... 116
8.5.3 Temperaturänderung ... 117
8.6 **Lernkontrolle** ... 117

9 Kinetik – Reaktionsgeschwindigkeit hängt von Temperatur und Konzentration ab ... 119
9.1 **Chemische Reaktion – Moleküle müssen aktiviert werden** ... 120
9.2 **Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Reaktionsfortschritt ab** ... 120
9.3 **Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration der Edukte ab** ... 121
9.3.1 Geschwindigkeitsgesetz ... 122
9.4 **Reaktionsordnung und Molekularität** ... 122
9.4.1 Reaktionsordnung ... 122
9.4.2 Molekularität ... 123
9.5 **Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur an** ... 123
9.6 **Arrhenius-Gleichung – Verknüpfung von Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit** ... 123
9.7 **Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Zerteilungsgrad zu** ... 125
9.8 **Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht** ... 125

9.9 **Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit** ... 126
9.9.1 Prinzip der Katalyse ... 126
9.9.2 Homogene und heterogene Katalyse ... 127
9.9.3 Leistungskennzahlen ... 128
9.10 **Lernkontrolle** ... 128

10 Säuren und Basen – der pH-Wert macht den Unterschied ... 131
10.1 **Arrhenius – Säuren/Basen geben an Wasser H^+ resp. OH^- ab** ... 132
10.1.1 Wertigkeit von Säuren und Basen ... 133
10.2 **Brønsted – Säuren/Basen als Protonendonatoren resp. Protonenakzeptoren** ... 133
10.2.1 Konjugierte Säure-Base-Paare ... 133
10.2.2 Ampholyte ... 134
10.3 **Lewis – Säuren/Basen als Elektronenpaarakzeptoren resp. Elektronenpaardonatoren** ... 134
10.4 **pH- und pK-Wert – Kennzahlen für die Stärke von Säuren und Basen** ... 135
10.4.1 Autoprotolyse ... 135
10.4.2 pH-Wert und pK-Wert ... 135
10.4.3 pH-Wert starker Säuren und Basen ... 137
10.4.4 pH-Wert schwacher Säuren und Basen ... 138
10.4.5 Unterschied zwischen pH- und pK_S-Wert ... 139
10.5 **Salze – Säuren und Basen neutralisieren sich zu Salzen** ... 140
10.6 **Bestimmung des pH-Wertes** ... 141
10.6.1 Indikator ... 141
10.6.2 Glaselektrode ... 141
10.7 **Titration – volumetrische Bestimmung des Gehalts von Säuren/Basen** ... 142
10.7.1 Titration einer starken Säure mit einer starken Base ... 142
10.7.2 Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base ... 144
10.8 **Pufferlösungen – der pH-Wert bleibt konstant** ... 144
10.8.1 Wirkungsweise eines Puffers ... 145
10.8.2 Henderson-Hasselbalch-Gleichung ... 145
10.8.3 Pufferoptimum ... 146
10.8.4 Pufferkapazität ... 146
10.9 **Lernkontrolle** ... 147

11 Readoxreaktionen – Elektronenübergang zwischen Atomen ... 149
11.1 **Oxidationszahl – Definition und Bestimmung** ... 150
11.1.1 Regeln zur Bestimmung der Oxidationszahl ... 150
11.1.2 Oxidationszahl versus Formalladung ... 152
11.2 **Oxidation – die Oxidationszahl nimmt zu** ... 152
11.3 **Reduktion – die Oxidationszahl nimmt ab** ... 153
11.4 **Redoxgleichungen – systematische Ableitung mithilfe von Oxidationszahlen** ... 153
11.4.1 Aufstellen von Redoxgleichungen ... 153
11.4.2 Disproportionierung ... 155
11.4.3 Synproportionierung ... 155
11.5 **Halbzelle, Galvanische Zelle, Normalpotential, Nernstsche Gleichung** ... 156
11.5.1 Halbzellen ... 156
11.5.2 Galvanische Zelle ... 156
11.5.3 Normalpotential ... 156
11.5.4 Nernstsche Gleichung ... 157
11.6 **Leclanché-Element, Bleiakkumulator, Brennstoffzelle, Lithiumbatterie** ... 158
11.6.1 Zink-Kohle-Batterie (Leclanché-Element) ... 158
11.6.2 Bleiakkumulator ... 158
11.6.3 Brennstoffzelle ... 160
11.6.4 Lithiumionen-Akkumulatoren ... 160
11.7 **Elektrolyse, Galvanik, Korrosion – Redoxvorgänge von kommerzieller Bedeutung** ... 162
11.7.1 Elektrolyse ... 162
11.7.2 Galvanik ... 163
11.7.3 Korrosion ... 163
11.8 **Lernkontrolle** ... 165

II Anorganische Chemie

12 Nichtmetalle – alle Nichtmetalle sind Hauptgruppen-Elemente ... 169
12.1 **Elektronenkonfiguration – die äußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt ... 172**
12.2 **Gruppe 1 – Wasserstoff, das leichteste und häufigste Element des Universums ... 172**
12.2.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung ... 172
12.2.2 Wasserstoff geht mit fast allen Elementen chemische Verbindungen ein ... 175
12.2.3 Oxide des Wasserstoffs – Wasser, Schweres Wasser, Überschweres Wasser, Wasserstoffperoxid ... 176
12.2.4 Verwendung von Wasserstoff ... 180
12.2.5 Lernkontrolle ... 181
12.3 **Gruppe 13 – Bor, Element von hoher Härte ... 182**
12.3.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung ... 182
12.3.2 Bor-Sauerstoff-Verbindungen ... 184
12.3.3 Borwasserstoffe – klassische Elektronenmangelverbindungen ... 185
12.3.4 Borhalogende – Lewis-Säuren von hoher Flüchtigkeit ... 187
12.3.5 Bornitride und Borcarbid – Hartstoffe von kommerzieller Bedeutung ... 188
12.3.6 Lernkontrolle ... 189
12.4 **Gruppe 14 – Kohlenstoff, Element voller Überraschungen ... 190**
12.4.1 Graphit, Diamant, Fulleren, Graphen – allotrope Modifikationen des Kohlenstoffs ... 190
12.4.2 Inkohlung – Pflanzen werden zu Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit oder Graphit ... 194
12.4.3 Brikett, Koks, Holzkohle, Aktivkohle, Ruß – Gebrauchsprodukte des Kohlenstoffs ... 195
12.4.4 Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid – Verbrennungsprodukte des Kohlenstoffs ... 195
12.4.5 Carbide – Kohlenstoff mit partiell negativer Ladung ... 198
12.4.6 Kohlenwasserstoffverbindungen – Variationsvielfalt als Voraussetzung für Leben ... 199
12.4.7 Lernkontrolle ... 199
12.5 **Gruppe 15 – Stickstoff und Phosphor, wichtig für Mensch, Tier und Pflanze ... 201**
12.5.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung – Luftverflüssigung nach Linde ... 201
12.5.2 Ammoniak – großtechnische Synthese aus Luftstickstoff ... 203
12.5.3 Oxide und Sauerstoffsäuren – Salpeter- und Phosphorsäure für die Düngemittelindustrie ... 207
12.5.4 Halogenverbindungen ... 212
12.5.5 Verwendung – Düngemittel, Sprengstoffe, Waschmittelzusätze ... 213
12.5.6 Lernkontrolle ... 215
12.6 **Gruppe 16 – Chalkogene, wichtige Bestandteile von Erzen und Mineralien ... 216**
12.6.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung ... 216
12.6.2 Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen – Schwefelsäure als wichtigster Vertreter ... 224
12.6.3 Halogenverbindungen ... 227
12.6.4 Wasserstoffverbindungen ... 228
12.6.5 Lernkontrolle ... 230
12.7 **Gruppe 17 – Halogene, Elemente hoher Elektronegativität und Reaktivität ... 231**
12.7.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung ... 231
12.7.2 Chemisches Reaktionsverhalten und bedeutende Verbindungsklassen ... 235
12.7.3 Verwendung von Halogenverbindungen – Kunststoffe, Salze, Lampen, Kontrastmittel ... 239
12.7.4 Lernkontrolle ... 242
12.8 **Gruppe 18 – Edelgase sind äußerst reaktionsträge Elemente ... 242**
12.8.1 Vorkommen und Gewinnung – Atmosphärenluft enthält ein Prozent Argon ... 243
12.8.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 243
12.8.3 Verwendung – Traggas für Ballone, Schutzgas für Metalle und Füllgas für Leuchtröhren ... 244
12.8.4 Lernkontrolle ... 249

13 Hauptgruppenmetalle – Metalle mit stark variierenden Eigenschaften ... 251
13.1 **Gruppe 1 – Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) ... 254**
13.1.1 Vorkommen und Herstellung – Schmelzflusselektrolyse von Alkalihalogeniden ... 255
13.1.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften ... 256
13.1.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Halogenide, Oxide, Hydroxide, Alkalilaugen ... 257

13.1.4 Verwendung – Batterien, Kühlmittel, Atomuhren . . . 260
13.1.5 Lernkontrolle . . . 262
13.2 **Gruppe 2 – Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)** . . . 263
13.2.1 Vorkommen und Herstellung . . . 263
13.2.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften . . . 264
13.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten . . . 264
13.2.4 Grignard-Verbindungen erweitern das Syntheserepertoire organischer Chemiker . . . 266
13.2.5 Kalkkreislauf – Kalkstein, Branntkalk, gelöschter Kalk . . . 266
13.2.6 Calciumsulfate – Anhydrit, Halbhydrat, Dihydrat . . . 268
13.2.7 Zement – das mengenmäßig größte chemisch erzeugte Produkt . . . 269
13.2.8 Wasserhärte – Calcium und Magnesium als *troublemaker* . . . 270
13.2.9 Verwendung – Leichtlegierungen, Reduktionsmittel, Chlorophyll . . . 271
13.2.10 Lernkontrolle . . . 272
13.3 **Gruppe 13 – Aluminium, Gallium, Indium, Thallium** . . . 273
13.3.1 Vorkommen und Herstellung – Schmelzflusselektrolyse von Oxiden und Halogeniden . . . 273
13.3.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften . . . 275
13.3.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Halogenide, Hydride . . . 275
13.3.4 Verwendung – Leichtlegierungen, Halbleitertechnologie, LEDs . . . 277
13.3.5 Lernkontrolle . . . 278
13.4 **Gruppe 14 – Silicium, Germanium, Zinn, Blei** . . . 278
13.4.1 Vorkommen und Herstellung – chemische Reduktion von Oxiden . . . 278
13.4.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften . . . 281
13.4.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Silicate, Halogenide, Hydride . . . 282
13.4.4 Verwendung – Wafer, Photovoltaik, Mikrochips, Weißblech, Bleiakku . . . 288
13.4.5 Lernkontrolle . . . 290
13.5 **Gruppe 15 – Arsen, Antimon, Bismut** . . . 290
13.5.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Sulfid- bzw. Oxiderzen . . . 291
13.5.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften . . . 292
13.5.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Sulfide, Halogenide . . . 293
13.5.4 Lernkontrolle . . . 296
13.6 **Gruppe 16 – Selen, Tellur, Polonium** . . . 297
13.6.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Sulfid- bzw. Oxiderzen . . . 297
13.6.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften . . . 298
13.6.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Hydride, Halogenide . . . 299
13.6.4 Verwendung – Photozellen, Legierungen, Pigmente, Antistatika . . . 300
13.6.5 Lernkontrolle . . . 301

14 Nebengruppenmetalle – Metalle von hohem kommerziellen Interesse . . . 303
14.1 **Elektronenstruktur und Eigenschaften** . . . 305
14.1.1 Elektronenkonfiguration – Die zweitäußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt . . . 305
14.1.2 Komplexverbindungen – Liganden umgeben ein Zentralatom . . . 306
14.1.3 Komplexverbindungen – Aufbau, Bindungstyp, 18-Elektronen-Regel . . . 306
14.1.4 Komplexverbindungen – Ligandenfeldtheorie erklärt Magnetismus und Farbe . . . 307
14.1.5 Vergleich von Nebengruppenmetallen mit Hauptgruppenmetallen . . . 310
14.1.6 Lernkontrolle . . . 310
14.2 **Gruppe 3 – Scandiumgruppe (Sc, Y, La, Ac)** . . . 311
14.2.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Fluoriden mit Calcium . . . 311
14.2.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten . . . 312
14.2.3 Anwendungen – Leichtlegierungen, Farbstofflaser, Zündsteine . . . 312
14.2.4 Lernkontrolle . . . 313
14.3 **Gruppe 14 – Titangruppe (Ti, Zr, Hf, Rf)** . . . 313
14.3.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Chloriden mit Magnesium . . . 313
14.3.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten . . . 314
14.3.3 Anwendungen – Implantate, Lambdasonde, Kernbrennstäbe . . . 316
14.3.4 Lernkontrolle . . . 317

14.4 **Gruppe 5 – Vanadiumgruppe (V, Nb, Ta, Db)** ... 317
14.4.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Fluoriden ... 317
14.4.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 318
14.4.3 Anwendungen – Stahl, Supraleiter, Kondensatoren ... 320
14.4.4 Lernkontrolle ... 321
14.5 **Gruppe 6 – Chromgruppe (Cr, Mo, W, Sg)** ... 321
14.5.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Oxiden mit Aluminium oder Wasserstoff ... 321
14.5.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 322
14.5.3 Anwendungen – Sanitärarmaturen, Schmiermittel, Glühfaden ... 324
14.5.4 Lernkontrolle ... 326
14.6 **Gruppe 7 – Mangangruppe (Mn, Tc, Re, Bh)** ... 326
14.6.1 Vorkommen und Herstellung ... 326
14.6.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 327
14.6.3 Anwendungen – Stahlhärtung, Radiomedizin, Katalysatoren ... 329
14.6.4 Lernkontrolle ... 330
14.7 **Gruppe 8 – Eisengruppe (Fe, Ru, Os, Hs)** ... 331
14.7.1 Vorkommen und Herstellung – Hochofenprozess ... 331
14.7.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 334
14.7.3 Anwendungen – Stahl, Katalysatoren, Herzklappen ... 336
14.7.4 Lernkontrolle ... 337
14.8 **Gruppe 9 – Cobaltgruppe (Co, Rh, Ir, Mt)** ... 338
14.8.1 Vorkommen und Herstellung ... 338
14.8.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 339
14.8.3 Anwendungen – Salpetersäureherstellung, Glasfärberei, Zündkerzen ... 341
14.8.4 Lernkontrolle ... 343
14.9 **Gruppe 10 – Nickelgruppe (Ni, Pd, Pt, Ds)** ... 343
14.9.1 Vorkommen und Herstellung ... 344
14.9.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 345
14.9.3 Anwendungen – Münzen, Dreiwegekatalysator, Krebstherapie ... 347
14.9.4 Lernkontrolle ... 350
14.10 **Gruppe 11 – Kupfergruppe (Cu, Ag, Au, Rg)** ... 350
14.10.1 Vorkommen und Herstellung ... 351
14.10.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 353
14.10.3 Anwendungen – Stromleitung, Tafelsilber, Schmuck ... 356
14.10.4 Lernkontrolle ... 359
14.11 **Gruppe 12 – Zinkgruppe (Zn, Cd, Hg, Cn)** ... 359
14.11.1 Vorkommen und Herstellung ... 360
14.11.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten ... 361
14.11.3 Anwendung – Dachabdeckungen, Lagerbuchsen, Energiesparlampen ... 363
14.11.4 Lernkontrolle ... 365

15 Lanthanoide und Actinoide – Metalle mit außergewöhnlichen Eigenschaften ... 367
15.1 **Atombau – die drittäußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt** ... 368
15.2 **Vorkommen, Gewinnung, Marktsituation** ... 370
15.2.1 Lanthanoide – Vorkommen ... 370
15.2.2 Actinoide – Vorkommen ... 370
15.2.3 Lanthanoide – Herstellung ... 370
15.2.4 Actinoide – Herstellung ... 370
15.3 **Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten** ... 372
15.3.1 Eigenschaften – Lanthanoide ... 372
15.3.2 Eigenschaften – Actinoide ... 374
15.4 **Anwendungen – Windkraftwerke, Elektromobilität, Kommunikationstechnik, Kernenergie** ... 374
15.4.1 Lanthanoide – Magnete, Gläser, Katalysatoren, Laser, Displays ... 374
15.4.2 Actinoide – Kernbrennstoffe, Neutronenquellen, Kernwaffen ... 374
15.5 **Lernkontrolle** ... 382

III Organische Chemie

16 Kohlenwasserstoffe – Grundbausteine der organischen Chemie ... 385

16.1 **Alkane – Kohlenwasserstoffe, die ausschließlich Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen aufweisen ... 388**

16.1.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse, Struktur ... 390

16.1.2 Konstitutionsisomere und Nomenklatur ... 393

16.1.3 Vorkommen, physikalische Eigenschaften, Verwendung ... 394

16.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxidation, Pyrolyse, Halogenierung ... 399

16.1.5 Halogenalkane ... 403

16.1.6 Lernkontrolle ... 404

16.2 **Alkene – Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ... 405**

16.2.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse ... 406

16.2.2 Konfigurationsisomerie – *Z/E*- bzw. *cis/trans*-Isomerie ... 408

16.2.3 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften ... 410

16.2.4 Wichtige Vertreter ... 411

16.2.5 Chemisches Reaktionsverhalten – Hydrierung, Halogenierung, Polymerisation ... 412

16.2.6 Lernkontrolle ... 414

16.3 **Alkine – Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ... 415**

16.3.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse ... 416

16.3.2 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften ... 417

16.3.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Reppe-Chemie und Additionsreaktionen ... 420

16.3.4 Lernkontrolle ... 422

16.4 **Cyclische Kohlenwasserstoffe – Polygone aus Kohlenstoffatomen ... 423**

16.4.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse ... 424

16.4.2 Vorkommen, physikalische Eigenschaften, Herstellung ... 426

16.4.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Ringöffnung durch Additionsreaktionen ... 428

16.4.4 Lernkontrolle ... 428

16.5 **Aromatische Kohlenwasserstoffe – Benzolring als Grundeinheit ... 429**

16.5.1 Definition, Struktur, Nomenklatur ... 430

16.5.2 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften, Verwendung ... 432

16.5.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Elektrophile aromatische Substitution ... 434

16.5.4 Polyaromatische Kohlenwasserstoffe – Verbund mehrerer Benzolmoleküle ... 437

16.5.5 Lernkontrolle ... 439

16.6 **Erdöl – fossiler Brennstoff und Rohstoffbasis für die chemische Industrie ... 439**

16.6.1 Erdöl – vor über 100 Millionen Jahren aus Biomasse entstanden ... 440

16.6.2 Exploration – rotierender Bohrmeißel frisst sich tief in die Erde ... 440

16.6.3 *Peak oil* – gehört *easy oil* der Vergangenheit an? ... 443

16.6.4 Rohöl – ein Gemisch aus Hunderten Kohlenwasserstoffen ... 443

16.6.5 Raffinerie – Fraktionieren, Cracken, Umformen des KW-Gemisches ... 444

16.6.6 Clathrate – Hoffnung für ausreichend fossile Energie in der Zukunft? ... 447

16.6.7 Lernkontrolle ... 448

16.7 **Stereochemie – die räumliche Anordnung der Atome ist entscheidend ... 449**

16.7.1 Stereochemie – Grundbegriffe und Formen ... 449

16.7.2 Konstitutionsisomerie – gleiche Summenformel, aber unterschiedliche Atomverknüpfungen ... 449

16.7.3 Stereoisomerie – gleiche Atomverknüpfungen, aber unterschiedliche räumliche Anordnung ... 450

16.7.4 Lernkontrolle ... 456

17 Organische Sauerstoffverbindungen – Sauerstoff erhöht die Molekülvielfalt ... 457

17.1 **Alkanole (Alkohole) und Phenole ... 459**

17.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 459

17.1.2 Physikalische Eigenschaften ... 460

17.1.3 Typische Vertreter – Methanol, Ethanol, Glycol, Glycerin, Phenol ... 461

17.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Etherbildung, Oxidation, Veresterung ... 463

17.2 **Alkanale (Aldehyde) ... 465**

17.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 465

17.2.2 Physikalische Eigenschaften ... 466
17.2.3 Typische Vertreter – Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd ... 466
17.2.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Additionsreaktionen, Acetalbildung, Aldoladdition ... 467
17.3 **Alkanone (Ketone)** ... 469
17.3.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 469
17.3.2 Physikalische Eigenschaften ... 470
17.3.3 Typische Vertreter – Aceton, Cyclohexanon, Acetophenon ... 470
17.3.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Aldoladdition, Aldolkondensation, Ketalbildung ... 472
17.4 **Carbonsäuren und Ester** ... 472
17.4.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 472
17.4.2 Physikalische Eigenschaften ... 474
17.4.3 Typische Vertreter – Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure ... 474
17.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Acidität, Veresterung, Anhydridbildung ... 476
17.5 **Alkoxyalkane (Ether)** ... 477
17.5.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 477
17.5.2 Physikalische Eigenschaften ... 477
17.5.3 Typische Vertreter – Diethylether, Ethylenoxid, MTBE, THF, Kronenether ... 477
17.5.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Autoxidation, Etherspaltung, Polymerisation ... 480
17.6 **Organische Peroxide** ... 480
17.6.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 480
17.6.2 Physikalische Eigenschaften ... 480
17.6.3 Typische Vertreter – Peroxyessigsäure, Dibenzoylperoxid ... 482
17.6.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Epoxidbildung, thermischer Zerfall ... 482
17.7 **Lernkontrolle** ... 483

18 Organische Stickstoffverbindungen – Stickstoff steigert die Reaktivität ... 485
18.1 **Amine – Derivate des Ammoniaks** ... 487
18.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 487
18.1.2 Physikalische Eigenschaften ... 487
18.1.3 Herstellung und typische Vertreter – Anilin, Pyridin, Alkaloide ... 488
18.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Basizität, Neutralisation, Amidbildung ... 490
18.2 **Carbonsäureamide – formales Neutralisationsprodukt von Carbonsäure und Amin** ... 492
18.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 492
18.2.2 Typische Vertreter – Dimethylformamid, Harnstoff, Caprolactam ... 492
18.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Hydrolyse, Reduktion ... 493
18.3 **Nitrile – Derivate der Blausäure** ... 494
18.3.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 494
18.3.2 Physikalische Eigenschaften ... 494
18.3.3 Herstellung und typische Vertreter – Acetonitril, Acrylnitril ... 495
18.3.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Reduktion zu Aminen ... 496
18.4 **Isocyanate – hochreaktive Verbindungen für die Kunststoffindustrie** ... 496
18.4.1 Funktionelle Gruppe ... 497
18.4.2 Physikalische Eigenschaften ... 497
18.4.3 Herstellung und typische Vertreter – TDI, MDI, HDI ... 497
18.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Urethanbildung und Dimerisierung ... 497
18.5 **Azo-, Diazo- und Diazoniumverbindungen – funktionelle Gruppen mit zwei N-Atomen** ... 498
18.5.1 Funktionelle Gruppe ... 498
18.5.2 Physikalische Eigenschaften ... 499
18.5.3 Typische Vertreter – AIBN, Azofarbstoffe, Diazomethan ... 499
18.5.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Methylierung, Azokupplung, Sandmeyer-Reaktion ... 500
18.6 **Nitroverbindungen – je mehr Nitrogruppen, desto explosiver** ... 501
18.6.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 501
18.6.2 Physikalische Eigenschaften ... 501
18.6.3 Herstellung und typische Vertreter – Nitromethan, Nitrobenzol, TNT ... 501
18.6.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Reduktion zu Aminen ... 502
18.7 **Lernkontrolle** ... 503

19 Organische Schwefelverbindungen – Schwefel sorgt für Geruch ... 505
19.1 **Thiole – Verbindungen mit unangenehmen Geruch ... 506**
19.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 507
19.1.2 Physikalische Eigenschaften ... 507
19.1.3 Herstellung ... 507
19.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Disulfidbildung, Oxidation zu Sulfonsäuren ... 507
19.2 **Sulfide, Disulfide – Verbindungen mit antibakterieller Wirkung ... 507**
19.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 507
19.2.2 Herstellung ... 509
19.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxidation zu Sulfoxiden, Sulfonen und Sulfonsäuren ... 510
19.3 **Sulfoxide, Sulfone – polare, wasserlösliche Verbindungen mit hoher Oxidationszahl ... 511**
19.3.1 Funktionelle Gruppe ... 511
19.3.2 Herstellung ... 511
19.3.3 Typische Vertreter – Dimethylsulfoxid, Sulfolan ... 511
19.4 **Sulfonsäuren – Substanzen mit tensidischen Eigenschaften ... 511**
19.4.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur ... 511
19.4.2 Physikalische Eigenschaften ... 512
19.4.3 Herstellung ... 512
19.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Neutralisation zu Sulfonamiden und Sulfonaten ... 513
19.5 **Lernkontrolle ... 513**

20 Biomoleküle – Chemie und Leben sind eng miteinander verknüpft ... 515
20.1 **Aminosäuren – Bausteine von Proteinen ... 517**
20.1.1 Struktur und Chiralität ... 517
20.1.2 Seitenketten machen den Unterschied ... 517
20.2 **Proteine – unendliche Variationsmöglichkeiten als Voraussetzung für Leben ... 518**
20.2.1 Physiologische Bedeutung – Proteine als Universalwerkzeuge ... 518
20.2.2 Proteinstruktur – Von der Aminosäureabfolge zur 3D–Knäuelung ... 519
20.2.3 Chemischer Abbau - Hydrolyse und Denaturierung ... 522
20.3 **Kohlenhydrate – primäre Energiequelle des menschlichen Organismus ... 522**
20.3.1 Physiologische Bedeutung – Glucose als Engeriequelle ... 523
20.3.2 Klassifizierung von Kohlenhydraten ... 523
20.3.3 Fischerprojektion, Ketten- und Ringstruktur, Haworth-Formel, Sesselkonformation ... 523
20.3.4 Kettenlänge – Mono-, Di- und Polysaccharide ... 526
20.4 **Lipide – Energiespeicher des menschlichen Körpers ... 531**
20.4.1 Physiologische Bedeutung – Einlagerung überschüssiger Energie in Fettdepots ... 531
20.4.2 Struktur von Triglyceriden, Fettsäuren und Pflanzenölen ... 531
20.4.3 Margarine – Härtung von Pflanzenfetten ... 533
20.4.4 Qualitätsprüfung von Ölen und Fetten ... 534
20.5 **Vitamine – essenziell für Vitalität und Gesundheit ... 535**
20.5.1 Entdeckung und Namensgebung ... 535
20.5.2 Klassifizierung nach Wasser- und Fettlöslichkeit ... 535
20.5.3 Vitaminbedarf und Mangelerscheinungen ... 536
20.6 **Enzyme – Stoffwechselreaktionen bei milden Bedingungen ... 537**
20.6.1 Enzymnamen – Einteilung in sechs Wirkungsklassen ... 538
20.6.2 Spezifizität und Wirkungsprinzip gemäß dem Schlüssel-Schloß-Prinzip ... 538
20.6.3 Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen ... 540
20.7 **DNA – Doppelhelix als Träger des Erbguts ... 541**
20.7.1 Genom, Chromosom, DNA, Gene ... 541
20.7.2 DNA – Doppelhelix ähnelt einer verdrillten Strickleiter ... 542
20.7.3 DNA als Baupläne für Proteine ... 544
20.8 **Photosynthese und Zellatmung – Verlinkung von anorganischer und belebter Natur ... 545**
20.8.1 Lichtreaktion – Wasser wird mit Hilfe von Sonnenlicht in die Elemente gespalten ... 545
20.8.2 Dunkelreaktion – Aufbau von Kohlenhydraten aus CO_2 und H_2O ... 546
20.8.3 Zellatmung – stille Verbrennung von Glucose ... 547
20.9 **Lernkontrolle ... 549**

IV Polymerchemie

21 Polymere – viele Monomermoleküle verbinden sich zu einem Makromolekül 553
21.1 **Kunststoffe – historischer Streifzug von Kautschuk über Bakelit® zu Teflon® 554**
21.1.1 Charles Nelson Goodyear – vulkanisierter Naturkautschuk hilft dem Auto auf die Sprünge 554
21.1.2 Leo Hendrik Baekeland – Bakelit® nimmt der Elektrizität den Schrecken 555
21.1.3 Wallace Hume Carothers – Nylon® entzückt die Damenwelt 556
21.1.4 Fritz Stastny – Polystyrol, der Stoff aus dem die Schäume sind 556
21.1.5 Roy J. Plunkett – Teflon®, ein Kunststoff mit außergewöhnlichen Eigenschaften 557
21.2 **Polymerchemie – das Basiswissen kurz und bündig 557**
21.2.1 Monomer – Polymer – Kunststoff 557
21.2.2 Polymerisationsgrad – molare Masse – Uneinheitlichkeit 558
21.2.3 Dispersion – Suspension – Emulsion 559
21.2.4 Copolymere – Terpolymere – Pfropfpolymere 560
21.2.5 Thermoplaste – Duroplaste – Elastomere 560
21.3 **Kommerzielle Bedeutung – 300 Mio. Tonnen Kunststoff werden jährlich produziert 562**

22 Polymerisation – Mechanismen, Verfahren, Produkte 565
22.1 **Polymerisation – Monomere bilden Makromoleküle 566**
22.1.1 Radikalische Polymerisation – Monomerverknüpfung über C=C- Doppelbindungen 566
22.1.2 Polykondensation – Verknüpfung bifunktioneller Monomere unter Abspaltung kleiner Moleküle 567
22.1.3 Polyaddition – Verknüpfung bifunktioneller Monomere ohne Abspaltprodukte 569
22.2 **Kunststoffe – Herstellung, Eigenschaften, Verwendung 570**
22.2.1 Polyethylen (PE) – Folien, Flaschen, Rohre 570
22.2.2 Polypropylen (PP) – härter und wärmebeständiger als Polyethylen 572
22.2.3 Polyvinylchlorid (PVC) – Fußböden, Fensterprofile, Kabelisolierungen 573
22.2.4 Polystyrol (PS) – geschäumter Kunststoff für die Wärmedämmung 575
22.2.5 Polymethylmethacrylat (PMMA) – Plexiglas® sorgt für Transparenz 577
22.2.6 Polytetrafluorethylen (PTFE) – thermisch und chemisch hoch resistent 578
22.2.7 Silicone – Kautschuk von hoher Elastizität und Chemikalienbeständigkeit 581
22.2.8 Polyethylenterephthalat (PET) – Textilfasern, Filme, Flaschen 584
22.2.9 Polyamide – Nylonstrümpfe, ein weltweiter Erfolg 585
22.2.10 Polyurethan (PUR) – Schaumstoffe, Beschichtungen, Lacke 588
22.2.11 Epoxidharze – Klebstoffe, Gießharze, Verbundwerkstoffe 591
22.3 **Großtechnische Polymerisationsverfahren 593**
22.3.1 Lösungspolymerisation – Monomer und Polymer liegen gelöst vor 593
22.3.2 Emulsionspolymerisation – emulgiertes Monomer ergibt dispergiertes Polymer 594
22.3.3 Suspensionspolymerisation – Monomertröpfchen polymerisieren zu „Perlen" 595
22.3.4 Substanzpolymerisation – Lösemittel nicht erforderlich 595
22.3.5 Sprühtrocknen – aus Polymerdispersionen werden Polymerpulver 596

23 Kunststoffe – Additive verbessern Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften 597
23.1 **Additive – aus Polymeren werden gebrauchsfertige Kunststoffe 598**
23.1.1 Füllstoffe – Zuschläge machen Kunststoffe günstiger 598
23.1.2 Stabilisatoren – Schutz gegen Temperatur, UV-Strahlen und Sauerstoff 598
23.1.3 Weichmacher – aus starrem Polymer wird weicher, flexibler Kunststoff 599
23.1.4 Flammschutzmittel – Additive erhöhen die Brandsicherheit 600
23.1.5 Verbundwerkstoffe – Fasern verbessern die mechanischen Eigenschaften 601
23.2 **Kunststoffverarbeitung – aus Granulat und Pulver werden Kunststoffformteile 602**
23.2.1 Extrudieren – Fertigung von Granulat und Endlosprofilen 602
23.2.2 Spritzgießen – Fertigung offener Formteile von hoher Komplexität 603
23.2.3 Blasformen – Fertigung dreidimensionaler Hohlkörper 604
23.2.4 Kalandrieren – Fertigung von Kunststofffolien nach dem Walzenverfahren 605
23.2.5 Blasfolienextrusion – Fertigung von Folien und Schläuchen 606
23.2.6 Schäumen – Fertigung expandierter Polystyrolperlen 606

23.3 **Polymere – Übersicht wichtiger physikalischer Kennzahlen** 607
23.4 **Lernkontrolle für ► Kap. 21 bis 23** 608

Serviceteil 611
Anhang 612
Lösungen ausgewählter Übungsaufgaben 622
Stichwortverzeichnis 623

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere, Einheit der elektrischen Stromstärke
A-PET	amorphes Polyethylenterephthalat
AA	Acrylamid
Abb.	Abbildung
Abschn.	Abschnitt
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer
ägypt.	Ägyptisch
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AN	Acrylnitril
AO	Atomorbital
ÄP	Äquivalenzpunkt
Ar	Aromat, Arylrest
ARAL	Aromaten-Aliphaten
ASS	Acetylsalicylsäure
AT	amorpher Thermoplast
BASF	Badische Anilin- & Soda-Fabrik
BHT	Butylhydroxytoluol
BO	Bindungsordnung
Bq	Bequerel, Einheit der Aktivität des radioaktiven Zerfalls
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
Bz	Benzylrest
C_{1-4}	Verbindungen mit ein bis vier C-Atomen
CFK	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CFKW	Chlorfluorkohlenwasserstoffe
CMC	Carboxymethylcellulose
cP	Centipoise
CSH	Calciumsilicathydrat
D	Duroplast
DBP	Dibutylphthalat
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
Def.	Definition
DEHP	Diethylhexylphthalat
°dH	Grad deutscher Härte
DINCH	Diisononylcyclohexan-1,2-dicarboxylat
DINP	Diisononylphthalat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	*deoxyribonucleic acid*, Desoxyribonucleinsäure
DU	*Dobson Unit*, Einheit der Ozonkonzentration
$E°$	Normalpotential
e	Elektron
ELOXAL	elektrisch oxidiertes Aluminium
EN	Elektronegativität
EP	Epoxidharz
EPS	expandiertes Polystyrol
Et	Ethyl
eV	Elektronvolt, Einheit der Energie, $1\ eV \approx 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ J$
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
EZ	Esterzahl
f	fest
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
fl	flüssig
g	gasförmig
GFK	glasfaserverstärkter Kunststoff
GG	Gleichgewicht
gr.	griechisch
Hal	Halogen
HDA	Hexamethylendiamin
HEC	Hydroxyethylcellulose
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HOMO	*highest occupied molecular orbital*
hPa	Hektopascal
HTV	hochtemperaturvernetzend
Hz	Hertz, Einheit der Frequenz, 1 Hz = 1/s
i-KW	verzweigter Kohlenwasserstoff
I	Initiator
IAEO	*International Atomic Energy Organisation*, Internationale Atomenergieorganisation
IC	*integrated circuit*, integrierter Schaltkreis
ICI	*Imperial Chemical Industries*
I.G.-Farben	Interessen-Gemeinschaft Farbenindustrie AG
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR	Infrarot
ITO	*indium tin oxide,* Indiumzinnoxid
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
IZ	Iodzahl
J	Joule, Einheit der Energie, $1\ J = 1(kg \cdot m^2)/s^2$
K	Kelvin, Einheit der Temperatur
K-PET	kristallines Polyethylenterephthalat
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
k.D.v.	keine Daten vorhanden
kJ	Kilojoule
KKK	Kern-Kälte-Katalysator
KW	Kohlenwasserstoff
KZ	Koordinationszahl
LAS	lineares Alkylbenzolsulfonat
lat.	lateinisch
LCD	*liquid crystal display,* Flüssigkristallanzeige
LED	*light-emitting Diode,* Leuchtdiode
LM	Lösemittel
Ln	Lanthanoid
LNG	*liquified natural gas,* Flüssigerdgas
LPG	*liquified petroleum gas*, Flüssiggas
LUMO	*lowest unoccupied molecular orbital*
m	meta, 1,3-Substitution
M	Monomer, Metall
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
mbar	Millibar
MC	Methylcellulose
MDI	Methylendiphenyldiisocyanat
Me	Methyl
MJ	Megajoule
MMA	Methylmethacrylat
MO	Molekülorbital
mPas	Millipascalsekunde
mSv	Millisievert

MTBE	Methyl-*tert*-butylether
MWG	Massenwirkungsgesetz
n	Neutron, Anzahl C-Atome, Polymerisationsgrad
N	Newton, Einheit der Kraft
n. b.	nicht bestimmt
n-KW	unverzweigter Kohlenwasserstoff
nm	Nanometer
NP	Neutralpunkt
Nu	Nucleon, Nucleophil
n. b.	nicht bekannt
n. v.	nicht vorhanden
n. z.	nicht zutreffend
o	ortho, 1,2-Substitution
OPEC	*Organization of the Petroleum Exporting Countries,* Organisation der Erdöl exportierenden Länder
OZ	Oxidationszahl, Oktanzahl
p	para, 1,4-Substitution, Proton
P	Poise, Einheit der Viskosität
Pa	Pascal, Einheit des Drucks
PA	Polyamid
PAK	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen, *high density* (hoher Dichte)
PE-LD	Polyethylen, *low density* (niedriger Dichte)
PE-LLD	Polyethylen, *linear and of low density* (unverzweigt und niedriger Dichte)
PEM	Polymerelektrolytmembran
PET	Polyethylenterephthalat
pH	*pondus hydrogenii,* lat. für Gewicht, Kraft des Wasserstoffs
Ph	Phenylrest
pm	Picometer
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
Pr	Propyl
PS	Polystyrol
PSE	Periodensystem der Elemente
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVC-P	Polyvinylchlorid, *plastified* (Weich-PVC)
PVC-U	Polyvinylchlorid, *unplastified* (Hart-PVC)
q. e. d.	*quod erat demonstrandum*, lat. für was zu beweisen war
R	Rydberg-Konstante, Alkylrest, Kohlenwasserstoffrest, Radikal
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RO	Reaktionsordnung
RT	Raumtemperatur (20 °C)
RTV	raumtemperaturvernetzend
S	Styrol, Startermolekül
SADT	*self accelerating decomposition temperature*
S_E	elektrophile aromatische Substitution
Sbl.	Sublimationstemperatur
Sdp.	Siedepunkt
SI	Silicon
Smp.	Schmelzpunkt
Sp.	spanisch
SSS	Seitenkette-Siedehitze-Sonnenlicht
SZ	Säurezahl
t	Tonne, 1 t = 1000 kg
T	Tritium
Tab.	Tabelle
TDI	Toluoldiisocyanat
TFE	Tetrafluorethylen
THF	Tetrahydrofuran
TNT	Trinitrotoluol
TOF	*turnover frequency*
TON	*turnover number*
TT	teilkristalliner Thermoplast
u	atomare Masseneinheit
UpM	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett
V	Volt, Einheit der elektrischen Spannung
VC	Vinylchlorid
VSEPR	*valence shell electron pair repulsion,* Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung
VZ	Verseifungszahl
X	Halogen
XPS	extrudiertes Polystyrol
Z	Zentralatom, Protonenzahl
ZSM-5	*Zeolite Socony Mobile,* Typenspezifizierung Zeolith
1K-PUR	einkomponentiges Polyurethan
2K-PUR	zweikomponentiges Polyurethan
2z-2e	Zweizentren-Zweielektronen-Bindung
3z-2e	Dreizentren-Zweielektronen-Bindung
3D	dreidimensional
π-MO	nicht-rotationssymmetrisches, bindendes Molekülorbital
π^*-MO	nicht-rotationssymmetrisches, nicht-bindendes Molekülorbital
σ-MO	rotationssymmetrisches, bindendes Molekülorbital
σ^*-MO	rotationssymmetrisches, nicht-bindendes Molekülorbital

Symbolverzeichnis

a	Kohäsionsdruck, Binnendruck	N/m^2, Pa
A	Fläche	m^2
A	Massenzahl, Zentralatom	
A	Frequenzfaktor, präexponentieller Faktor	$mol^{(1-RO)}/(l^{(1-RO)}\cdot s)$
A_0	Aktivität zum Zeitpunkt t = 0	Bq
$A(t)$	Aktivität zum Zeitpunkt t	Bq
b	Eigenvolumen Gasteilchen	m^3/mol
b(A)	Molalität der Komponente A	mol/kg
Δc	Änderung Stoffmengenkonzentration	mol/l
c	Konzentration, relative Häufigkeit	%, g/100 cm^3, …
c	Lichtgeschwindigkeit	m/s
c(A)	Stoffmengenkonzentration der Komponente A	mol/l
c_0(A)	Ausgangskonzentration der Komponente A	mmol/ml
c_E	prozentualer Massenanteil eines Elements	%
$c_{E,S}$	Konzentration Extrakt im Lösemittel	mol/l
$c_{E,T}$	Konzentration Extrakt im Trägergut	mol/l
c_i	relative Häufigkeit des Isotops i	%
c_M	Stoffmengenkonzentration	mol/l, mol/m^3
C_W	Wärmekapazität Wasser	J/(K·kg)
d	Durchmesser Feststoffkorn	m
d_i	Maschenweite Sieb i	mm
D	Küvettenlänge in Dezimeter	dm
D	kumulierter Siebdurchgang, Durchgangskennlinie	%
D_i	differentieller Siebdurchgang von Sieb i	%
ΔE	Energiedifferenz	J
e	Elementarladung, Naturkonstante	A·s
E^0	Normalpotential	V
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
$E_{B,Nu}$	mittlere Kernbindungsenergie pro Nukleon	MJ
E_B	Kernbindungsenergie	J/mol
f	Radikalausbeutefaktor	
F	Kraft	N
F	Faraday-Konstante, Naturkonstante, F = 96.485 As/mol	A·s/mol
ΔG	Änderung der freien Enthalpie, Gibbs Energie	J/mol
ΔG_R	Gibbs Energie, freie Reaktionsenthalpie	J
$\Delta G^o_{R,m}$	freie molare Standardreaktionsenthalpie	J/mol
h	Plancksches Wirkungsquantum, Naturkonstante	Js
H	Enthalpie, Reaktionswärme	J
ΔH	Enthalpieänderung	J
$\Delta H^o_{A,m}$	molare Standardaktivierungsenthalpie	J/mol
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J
$\Delta H_{R,m}$	molare Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta H^o_{R,m}$	molare Standardreaktionsenthalpie	J/mol
$[H_3O^+]$	Hydroniumionenkonzentration	mol/l, mmol/ml
I	elektrische Stromstärke	A
Δl	Längenzunahme	m
k	Geschwindigkeitskonstante	$mol^{(1-RO)}/(l^{(1-RO)}\cdot s)$
k_a	Geschwindigkeitskonstante der Kettenabbruchreaktion	
K_B	Basenkonstante	
k_i	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls	
k_w	Geschwindigkeitskonstante des Polymerkettenwachstums	
K	Gleichgewichtskonstante	
K_E	Nernstscher Verteilungskoeffizient	
K_M	Michaelis-Menten-Konstante	mol/l
K_S	Säurekonstante	
K_W	Ionenprodukt des Wassers bei Normalklima	mol^2/l^2
l	Nebenquantenzahl	
l_0	Ausgangslänge	m
L	Ligand	

L_T	Löslichkeitsprodukt bei der Temperatur T	
m	magnetische Quantenzahl	
m	Masse, Stoffmenge	g, kg
$m_{A,a}$	absolute Atommasse	g, kg
$m_{A,r}$	relative Atommasse	
$m_{M,r}$	relative Molekülmasse	
m_W	Masse Wasserbad	kg
[M]	Stoffmenge Monomer	mol
M	molare Masse	g/mol
M_E	molare Masse Element	g/mol
M_M	molare Masse Monomermolekül	g/mol
$\bar{M}_n$	Zahlenmittel der Verteilung der molaren Masse	g/mol
M_V	molare Masse Verbindung	g/mol
$\bar{M}_w$	Gewichtsmittel der Verteilung der molaren Masse	g/mol
n	Stoffmenge	mol
n	Drehfrequenz	1/s
n	Polymerisationsgrad	
n	Hauptquantenzahl	
n_{D20}	Brechungsindex bei 20 °C	
Δn	Stoffmengenänderung	mol
$\bar{n}_{kin}$	kinetische Kettenlänge, kinetischer Polymerisationsgrad	
n_0	Stoffmenge Monomere zu Beginn der Polymerisation	mol
n_P	Stoffmenge Produkt	mol
n_K	Stoffmenge Katalysator	mol
n_t	Stoffmenge umgesetzte Monomere zum Zeitpunkt t	mol
N	Neutronenzahl	
N	Gesamtzahl Polymermoleküle	
N_A	Avogadro-Konstante	1/mol
N_i	Anzahl Polymermoleküle mit Polymerisationsgrad n_i	
$[OH^-]$	Hydroxidionenkonzentration	mol/l
[Ox.]	Konzentration Oxidationsmittel	mol/l
p	Druck, Gasdruck	bar, Pa, N/mm²
pK_B	Baseexponent	
pK_S	Säureexponent	
P	Protonenzahl	
[P·]	Stoffmenge Polymerradikal	mol
Q	elektrische Ladungsmenge	A·s
Q	Wärmemenge	J
ΔQ_W	Wärmemengenänderung Wasserbad	J
r	Radius	m
r	stöchiometrisches Verhältnis zweier Monomere	
R	allgemeine Gaskonstante, Naturkonstante	J/(mol · K)
R	Rydberg-Konstante	1/m
R	kumulierter Siebrückstand, Rückstandskennlinie	%
[R·]	Stoffmenge Radikalstarter	mol
[Red.]	Konzentration Reduktionsmittel	mol/l
R_i	differentieller Siebrückstand auf Sieb i	%
RZB	relative Zentrifugalbeschleunigung	
s	Spinquantenzahl	
[S]	Substratmenge	mol/l
S	Entropie	J/K
$S^o_{R,m}$	molare Standardentropie	J/(K·mol)
ΔS	Entropieänderung	J/K
t	Zeit, Zeitpunkt	s, h, d, a
t_H	Halbwertszeit	s, h, d, a
Δt	Zeitintervall	s, h, d, a
T	absolute Temperatur	K
ΔT	Temperaturänderung	°C, K
T_g	Glasübergangstemperatur	°C, K
U	Umsetzungsgrad, Umsatz	
U	Uneinheitlichkeit der Verteilung der molaren Masse	
U	innere Energie	J
ΔU	Änderung der inneren Energie	J
ΔU	Spannungsunterschied	V

V	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(l·s)
V(S)	Stoffwechselrate als Funktion der Substratmenge	mol/(l·s)
v_e	Bahngeschwindigkeit Elektron	m/s
$v_{e,n}$	Bahngeschwindigkeit des Elektrons auf der n-ten Schale	m/s
v_{max}	maximale Stoffwechselrate	mol/(l·s)
v_a	Geschwindigkeit Abbruchreaktion	
v_i	Geschwindigkeit Initiatorzerfalls	
v_s	Sinkgeschwindigkeit Feststoffteilchen	m/s
v_w	Geschwindigkeit des Polymerkettenwachstums	
v	Volumen, Reaktionsvolumen	l, m^3
V(A)	Volumen Komponente A	ml
V_0(A)	Ausgangsvolumen Komponente A	ml
V_0(HCl)	Ausgangsvolumen Salzsäure	ml
V_M	molares Normvolumen	l, m^3
V_S	Lösemittelvolumen	l
V_T	Trägergutvolumen	l
ΔV	Volumenänderung	l, m^3
W	mechanische Arbeit, Volumenarbeit	J
χ(A)	Stoffmengenanteil der Komponente A	mol/(·mol)
z	Wertigkeit Säure, Base, Ion	
$[\alpha]_D^{20}$	spezifischer Drehwert bei 20 °C	°
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient	1/°C
α	beobachteter Drehwert	°
α	Alpha-Strahlung	
α_{HCH}	Bindungswinkel Wasserstoff-Kohlenstoff-Wasserstoff	°
β	Ausfallswinkel Flüssigkeit	°
β	Beta-Strahlung	
β(A)	Massenkonzentration der Komponente A	g/l
Y	Gamma-Strahlung	
δ^+	positive elektrische Partialladung	
δ^-	negative elektrische Partialladung	
η	Viskosität	Pa·s, kg/(m·s)
λ	Wellenlänge	nm
λ_e	Wellenlänge Elektron	m
ν	Frequenz	1/s, Hz
ν_E	Indexzahl Element	
π	osmotischer Druck	N/m^2, Pa
ρ	Dichte	kg/m^3, kg/l, g/l, g/ml
σ	Oberflächenspannung	N/m
σ_S	Streckspannung	MPa
φ(A)	Volumenanteil der Komponente A	ml/ml
ω(A)	Massenanteil der Komponente A	g/g

Allgemeine Chemie

Kapitel 1 Elemente – sämtliche Materie besteht aus 92 verschiedenen Elementen – 3

Kapitel 2 Atome – massiver Kern umgeben von einer mehrschaligen Elektronenhülle – 13

Kapitel 3 Das Periodensystem – Anordnung der Elemente nach drei Ordnungskriterien – 31

Kapitel 4 Chemische Bindung – Elemente streben Edelgaskonfiguration an – 41

Kapitel 5 Stöchiometrie – das Zahlengerüst der Chemie – 57

Kapitel 6 Stoffe – zwischenmolekulare Wechselwirkungen erklären die Aggregatzustände – 67

Kapitel 7 Trennen von Stoffgemischen – 89

Kapitel 8 Thermodynamik – chemische Reaktionen gehen mit Energieumwandlung einher – 107

Kapitel 9 Kinetik – Reaktionsgeschwindigkeit hängt von Temperatur und Konzentration ab – 119

Kapitel 10 Säuren und Basen – der pH-Wert macht den Unterschied – 131

Kapitel 11 Redoxreaktionen – Elektronenübergang zwischen Atomen – 149

Elemente – sämtliche Materie besteht aus 92 verschiedenen Elementen

1.1 Elemente – Grundbausteine der Materie – 4

1.2 Entstehung der Elemente – wir sind alle Sternenstaub – 4

1.3 Herkunft der Elementnamen und der Elementsymbole – 6

1.4 Künstliche Elemente – Herstellung durch Kernverschmelzung – 6

1.5 Lernkontrolle – 10

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_1

1

1.1 Elemente – Grundbausteine der Materie

Die Vielfalt der Materie, die sich vom Mikrokosmos bis in die Tiefe des Weltalls erstreckt, hat von jeher zum Staunen und Nachdenken Anlass gegeben. Da strukturieren unsichtbare Kräfte Zehntausende Galaxien zu Superhaufen mit unvorstellbaren 200 Mio. Lichtjahren Durchmesser (ca. 2000 Billionen km), während im molekularen Bereich winzige Strukturen in der Größenordnung von wenigen Zehntel Nanometer vorherrschen. Dazwischen eingebettet ist das Wunder des Lebens – Flora, Fauna, Mensch. So verwundert es nicht, wenn nicht nur Goethes Faust sich wünscht „ … *dass ich erkenne, was die Welt im Innersten zusammenhält*" (Johann Wolfgang von Goethe, *Faust I,* Vers 382 f), sondern sich auch Philosophen seit Menschengedenken Fragen stellen nach dem Woher und Wohin von Mensch und kosmischer Ordnung.

Die ersten Antworten lieferten die Religionen. So beginnt das Buch Genesis im Alten Testament mit den Worten: „*Am Anfang schuf Gott Himmel und Erde. Und die Erde war wüst und leer, und es war finster auf der Tiefe; und der Geist Gottes schwebte auf dem Wasser*" (Buch Mose (Genesis) 1,1–2). Gott sei Dank nahm die Schöpfungsgeschichte ein gutes Ende. Innerhalb von sieben Tagen entstand aus dem Tohuwabohu (hebräisch für wüst und leer) eine Welt, wo Licht und Finsternis, Tag und Nacht, Land und Meer, Vögel und Seetiere, Mann und Frau einen heimeligen Platz in der göttlichen Ordnung fanden.

Natürlich darf der biblische Schöpfungsbericht nicht als historische oder naturwissenschaftliche Abhandlung verstanden werden. Ohnehin ist der Mensch von Natur aus ein neugieriges Wesen, das sich auf Dauer nicht mit theologischen Schöpfungsmythen abfindet, sondern die Sehnsucht verspürt, unbekannte Welten zu ergründen und zu verstehen. Dieser Drang des Menschen nach neuen Erkenntnissen wurde 1888 anschaulich von Camille Flammarion in einem Holzstich umgesetzt (Abb. 1.1).

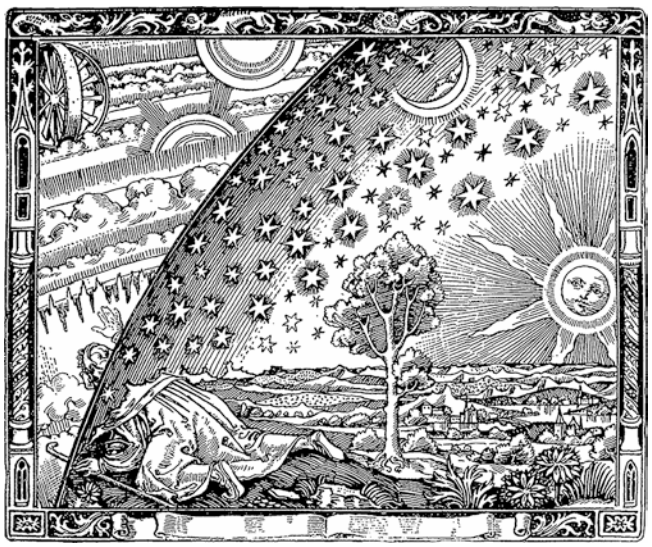


Abb. 1.1 Neugieriger Missionar erkundet neue Welten (aus: Camille Flammarion, L'Atmosphère. Météorologie populaire, Paris, 1888, S. 163, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Flammarion.jpg)

So postulierte der griechische Naturphilosoph Empedokles bereits im 5. Jahrhundert vor Christus, dass sich jegliches Sein aus den vier Urelementen Feuer, Wasser, Erde und Luft durch unterschiedliches Zusammenwirken formt. Dies ist umso bemerkenswerter, da in der Antike bereits die Metalle Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Zinn, Blei und die Nichtmetalle Kohlenstoff und Schwefel bekannt waren, also Stoffe, die unter die moderne Elementdefinition fallen.

Heute weiß man, dass sich die ganze Vielfalt der Materie aus 92 verschiedenen Elementen, wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Natrium, Eisen, Kobalt, etc. zusammensetzt (▶ Abschn. 1.3). Die Elemente liegen dabei nur in den seltensten Fällen in elementarer Form vor, sondern verknüpfen sich in einem festen Verhältnis zueinander zu chemischen Verbindungen.

1.2 Entstehung der Elemente – wir sind alle Sternenstaub

Glaubt man den theoretischen Physikern und Astronomen, dann schlug die Geburtsstunde des Universums und somit auch der Elemente vor ca. 13,7 Mrd. Jahren. Sämtliche Materie, Energie, ja sogar Raum und Zeit ballten sich damals in einem einzigen Punkt, der sogenannten Singularität. Unendlich hoher Druck heizte das System dermaßen auf, dass der Big Bang, der **Urknall**, unausweichlich war. Durch die Explosion breiteten sich Energiewellen in alle Raumrichtungen aus und die Materie kühlte dadurch rasch ab, wodurch sich bereits in den ersten Minuten die Gänze an Wasserstoff und Helium des Universums bilden konnte. Schwerere Elemente konnten sich zu diesem Zeitpunkt nicht formen, da das Gasgemisch zu schnell abkühlte.

Die Helium- und Wasserstoffatome kollidierten im expandierenden Universum, sodass Wasserstoff-Helium-Nebel mit schwankender Dichte entstanden. Die Schwerkraft formte dann aus diesen riesigen Gasnebeln Galaxien mit kompakten Sternen. In den Sternen wirken enorme Gravitationskräfte, sodass deren Dichte und Temperatur mehr und mehr ansteigen und die Wasserstoffatome immer häufiger kollidieren und schließlich unter gigantischer Energieabgabe zu Heliumatomen verschmelzen (**Kernfusion**, Wasserstoffbrennen). Da die ins Sterneninnere gerichtete Gravitationskraft und der nach außen wirkende Strahlungsdruck des Wasserstoffbrennens sich die Waage halten, verändert z. B. unsere Sonne derzeit ihre Größe nicht.

Mit der Zeit nimmt die Wasserstoffkonzentration eines Sterns immer weiter ab, sodass dieser auskühlt und schrumpft. Mit zunehmender Kontraktion des Sterns steigen wiederum Druck und Temperatur an, bis bei 200 Mio. °C das sogenannte „Heliumbrennen" einsetzt. Drei Heliumatome fusionieren zu einem Kohlenstoffatom unter Energiefreisetzung.

Bei Sternen mit mehr als vier Sonnenmassen treten jedoch so hohe Gravitationskräfte auf, dass ab 600 Mio. °C zusätzlich Kohlenstoff-, Neon-, Sauerstoff- und Siliciumbrennen einsetzen, wodurch Elemente wie Sauerstoff, Silicium, Nickel bis hin zum Eisen entstehen.

Noch schwerere Elemente wie Uran bilden sich in „sterbenden" Sternen. Der Eisenkern kollabiert unter der Schwerkraft extrem schnell, sodass eine durch den Rückprall ausgelöste

Abb. 1.2 Supernova – die Wiege schwerer Elemente (© NASA/CXC/SAO)

Schockwelle den Stern explodieren lässt. Ergebnis ist eine **Supernova** (Abb. 1.2), wobei die Leuchtkraft des Sterns für kurze Zeit um das Milliardenfache zunimmt. Die Eisenatome werden mit extremer Geschwindigkeit nach außen geschleudert, wobei sie mit der dem Eisenkern noch umgebenden Heliumatome kollidieren und durch Neutroneneinfang schwerere Elemente bis hin zum Uran entstehen (▶ Abschn. 1.4).

Durch **Zerfall** des Urans und anderer radioaktiver Elemente (▶ Abschn. 2.9) hat sich dann die Elementverteilung so ausgeformt, wie wir sie heute vorfinden. Der Sternentod produziert nicht nur Elemente schwerer als Eisen, sondern verteilt außerdem die Elemente im Universum, wo sie Teil anderer Himmelkörper wie z. B. unserer Erde, der Planeten, Meteoriten, etc. werden. Spektraluntersuchungen des Sternenlichts belegen, dass die Elemente schwerer als Helium vor ca. 10 Mrd. Jahren gebildet wurden.

Vergleicht man die Elementverteilung des Sonnensystems, der Erdkruste, der Erdatmosphäre und des Menschen, stellt man erhebliche Unterschiede fest (Abb. 1.3). Das Sonnensystem mit der alles dominierenden Sonnenmasse besteht zu 98 % aus Wasserstoff und Helium. Dagegen verfügt die Erde über nur noch geringe Wasserstoff- und Heliumvorkommen. Die verhältnismäßig geringen Gravitationskräfte unseres Planeten konnten diese leichten, gasförmigen Elemente auf Dauer nicht festhalten, sodass sie mit der Zeit in den Weltraum verloren gingen. Die Erdkruste weist alle Elemente auf, die sich auch im menschlichen Körper wiederfinden. Die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff „bezieht" der Mensch über den Verzehr von Pflanzen und Tieren letztendlich aus der Atmosphäre. Eine Auffälligkeit ist noch die hohe Silicium- und Aluminiumkonzentration in der Erdkruste. Diese gesteinsbildenden Elemente sind der Baustoff für die tektonischen Kontinentalplatten, welche auf dem duktilen oberen Erdmantel driften.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass nach dem Urknall zuerst die leichten Elemente Wasserstoff und Helium im Verhältnis 75 zu 25 entstanden. Die Bildung schwererer Elemente

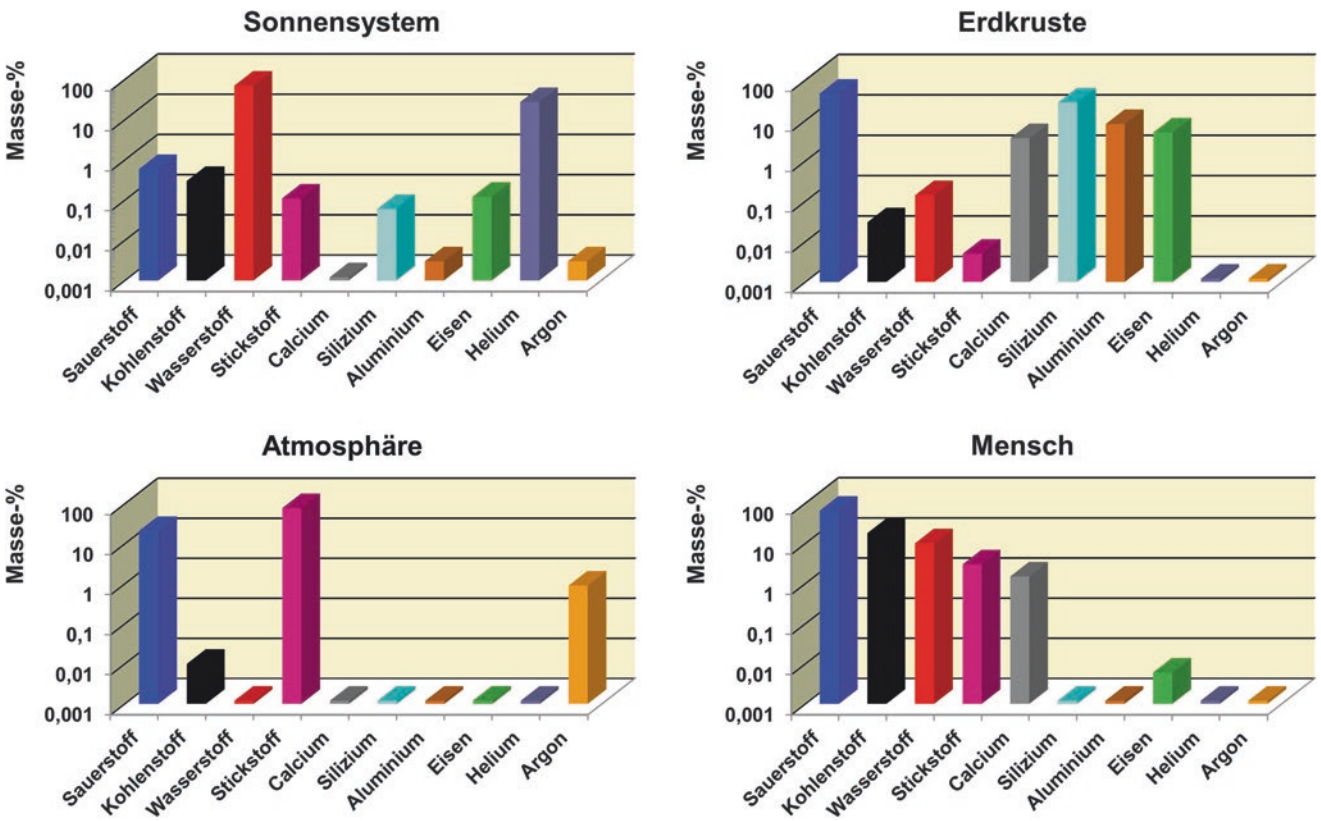


Abb. 1.3 Sonnensystem, Erdkruste, Atmosphäre und Mensch weisen stark variierende Elementverteilungen auf

durchläuft einen kosmischen Zyklus mit Wasserstoff und Helium als Rohstoffe. Der Kreislauf besteht aus folgenden Phasen:

- Sternenbildung durch kollabierende, interstellare Nebelwolken,
- Fusionsreaktionen, „Brennvorgänge" in Sternen aufgrund der hohen Gravitationskräfte (Elemente Helium bis Eisen),
- „Gravitationstod" schwerer Sterne mit Bildung schwerer Atome (Kobalt bis Uran), die per Supernova ins All geschleudert werden,
- „Asche" der Supernova wird wieder Bestandteil der interstellaren Masse, der Kreislauf schließt sich.

Da unser Sonnensystem „erst" vor ca. 4,6 Mrd. Jahren entstand, wird davon ausgegangen, dass die Atome unserer Erde bereits mehrere solcher Zyklen durchlaufen haben. Letztendlich besteht auch der Mensch nur aus Elementen; wir alle sind nur Sternenstaub. *„Bedenke, Mensch, dass du Staub bist und wieder zu Staub zurückkehren wirst"* (1. Buch Mose (Genesis) 3, 19).

1.3 Herkunft der Elementnamen und der Elementsymbole

Das Mittelalter war die erste Blütezeit der Chemie in Europa. **Alchemisten** versuchten mithilfe von theologischen, astronomischen, philosophischen und chemischen Erkenntnissen den ganz großen Wurf. Unedle Metalle sollten mithilfe des Steins des Weisen, heute würde man von einem Katalysator (▶ Abschn. 9.9) sprechen, zu Gold transmutiert (lat. für umwandeln) werden. Da die Alchemisten ihr Know-how vor Außenständigen und Kollegen schützen wollten, entwickelten sie eine Geheimsymbolik für chemische Substanzen. In starker Anlehnung an die Astrologie wurden Elementsymbole definiert (Abb. 1.4).

Da es nur wenige allgemeingültige Symbole gab und im Laufe der Jahrhunderte zahlreiche Substanzen isoliert und charakterisiert wurden, stieß die Symbolik der Alchemisten mit der Zeit an ihre Grenzen.

Spätestens seit Lavoisier (frz. Chemiker, 1743–1794), verstand sich die **Chemie** als messende, exakte Naturwissenschaft. Die Forschungsergebnisse wurden in Fachzeitschriften publiziert und somit der breiten Öffentlichkeit zur Diskussion gestellt. Für eine schnelle, einfache und präzise Kommunikation war aber die schwer verständliche, mystische Schrift der Alchemisten ungeeignet.

Jöns Jakob Freiherr von Berzelius (schwedischer Chemiker, 1779–1848) gelang 1814 der Befreiungsschlag. Er kam auf die geniale Idee, die Anfangsbuchstaben der lateinischen Elementnamen zu verwenden. Ein Elementsymbol besteht seit dieser Zeit aus einem einzigen Großbuchstaben, z. B. H für Wasserstoff (lat. *hydrogenium*) oder einer Kombination aus einem Großbuchstaben und einem Kleinbuchstaben, z. B. Au für Gold (lat. *aurum*). Dieses einfache und transparente System hat sich global durchgesetzt und hat nahezu unverändert bis heute Gültigkeit.

Die aktuellen Regeln für die Festlegung der **Elementsymbole** sind wie folgt:

1. Die verbreitetsten Elemente werden mit dem ersten Buchstaben der englischen Elementbezeichnung abgekürzt,
   - H für Wasserstoff (engl. *hydrogen*),
   - C für Kohlenstoff (engl. *carbon*),
   - N für Stickstoff (engl. *nitrogen*),
   - O für Sauerstoff (engl. *oxygen*), etc.
2. Hat ein weiteres Element den gleichen Anfangsbuchstaben, dann wird noch der zweite Buchstabe der Elementbezeichnung berücksichtigt, z. B.
   - He für Helium (engl. *helium*),
   - Li für Lithium (engl. *lithium*),
   - Be für Beryllium (engl. *beryllium*), etc.
3. Sollten für ein Element die ersten beiden Buchstaben des englischen Elementnamens identisch sein, dann wird der erste Konsonant verwendet, z. B.
   - Mg für Magnesium (engl. *magnesium*),
   - Mn für Mangan (engl. *manganese*)

Elemente, die bereits in der Antike bekannt waren, weisen lateinische Elementbezeichnungen auf. Die Elementsymbole beziehen sich dann auf die antiken Wurzeln, z. B. Fe für Eisen (lat. *ferrum*), Ag für Silber (lat. *argentum*), Au für Gold (lat. *aurum*), etc.

Das Elementsymbol steht für:

- ein bestimmtes Element, z. B. Fe für Eisen,
- ein einzelnes Atom des Elements,
- ein Mol Stoffmenge des Elements (▶ Abschn. 5.2).

Tabelle 1.1 stellt Elementbezeichnung, Elementsymbole und wichtige Stoffeigenschaften (Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, elektrische Leitfähigkeit) für die natürlichen Elemente zusammen. Die letzte Spalte der Tabelle belegt, dass Personen, Planeten, Orte, Farben, Minerale und Götter für die meisten Elemente namensgebend waren.

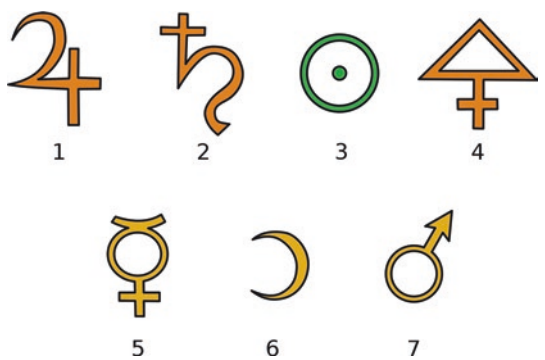


Abb. 1.4 Alchemistische Elementsymbole, 1 = Zinn, 2 = Blei, 3 = Gold, 4 = Schwefel, 5 = Quecksilber, 6 = Silber, 7 = Eisen (© MaEr/Roland1952 – Elemente Alchemisten, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ElementeAlchemisten.svg)

1.4 Künstliche Elemente – Herstellung durch Kernverschmelzung

Uran ist mit 92 Protonen im Kern (▶ Abschn. 2.5.2) das schwerste natürlich vorkommende Element. Die Anzahl der Protonen im Atomkern wird durch die Protonen- oder Ordnungszahl Z wiedergegeben. Durch Beschuss schwerer Atome mit Neutronen

Tab. 1.1 Die natürlichen Elemente in alphabetischer Ordnung

Elementbezeichnung	Element symbol	Dichte [g/ml]	Schmelz punkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Leitfähigkeit [Mio. S/m]	Entdeckung [Jahr]	Herkunft des Elementnamens
Actinium*	Ac*	10,07	1050	3200	k. D. v.	1899	*Aktinoeis*, gr. für strahlend
Aluminium	Al	2,7	660	2467	36,6	1825	*Alumen*, lat. für Alaun
Antimon	Sb	6,68	630	1750	2,3	Antike	*Anti + monos*, gr. für nicht allein
Argon	Ar	1,78 g/l	−189	−186	Gas	1894	*Argos*, gr. für träge
Arsen	As	5,72	81	613	2,7	~1300	*Arsenikon* gr. für Auripigment
Astat*	At*	k. D. v.	302	337	k. D. v.	1940	*Astat*, gr. für unbeständig
Barium	Ba	3,59	725	1140	1,6	1808	*Barys*, gr. für schwer
Beryllium	Be	1,85	1278	2970	29	1797	*Beryll*, gr. für Mineral
Bismut	Bi	9,75	271	1560	0,84	1546	*Bismutum*, lat. für Bismut
Blei	Pb	11,35	327	1740	4,8	Antike	*Plumbum*, lat. für Blei
Bor	B	2,34	2300	2550	10^{-10}	1808	Mineral Borax
Brom	Br	3,12	−7	59	10^{-16}	1826	*Bromos*, gr. für Gestank
Cadmium	Cd	8,65	321	765	13	1817	*Vokadmeia*, gr. für Cd-Mineral
Caesium	Cs	1,87	29	678	4,7	1860	*Caesius*, lat. für himmelblau
Calcium	Ca	1,55	839	1484	26	1808	*Calx*, lat. für Kalkstein
Cer	Ce	6,77	795	3257	1,3	1803	Planetoid Ceres
Chlor	Cl	3,21 g/l	−101	−35	Gas	1774	*Chloros*, gr. für gelbgrün
Chrom	Cr	7,19	1857	2672	7,4	1797	*Chroma*, gr. für Farbe
Cobalt	Co	8,9	1495	2870	15	1735	Kobold, Berggeist
Dysprosium	Dy	8,55	1412	2562	1,1	1886	*Dispros*, gr. für schwierig
Eisen	Fe	7,87	1535	2750	9,6	Antike	*Ferrum*, lat. für Eisen
Erbium	Er	9,07	1522	2510	1,1	1842	Ort Ytterby
Europium	Eu	5,24	822	1597	1,1	1901	Europa
Fluor	F	1,7 g/l	−220	−188	Gas	1886	*Fluor*, lat. für Fluss
Francium*	Fr*	1,87	27	677	k. D. v.	1939	*France*, franz. für Frankreich
Gadolinium	Gd	7,9	1311	3233	0,7	1880	Lanthanoidenforscher Gadolin
Gallium	Ga	5,91	30	2403	6,9	1875	Frankreich
Germanium	Ge	5,32	937	2830	0,001	1886	Deutschland
Gold	Au	19,32	1064	2807	45	Antike	*Aurum*, lat. für Gold
Hafnium	Hf	13,31	2150	5400	3,1	1923	*Hafniae*, lat. für Kopenhagen
Helium	He	0,18 g/l	−272	−269	Gas	1895	*Helios*, gr. für Sonne
Holmium	Ho	8,8	1470	2720	1,2	1867	Stockholm
Indium	In	7,31	157	2000	11,1	1863	Indigoblaue Flammenfärbung
Iod	I	4,93	114	184	10^{-13}	1811	*Ioeides*, gr. für veilchenfarbig
Iridium	Ir	22,4	2410	4527	19	1803	*Iridios*, gr. für regenbogenfarbig
Kalium	K	0,86	64	774	14	1807	*Al kalja*, arab. für Asche
Kohlenstoff	C	2,26	3500	4827	0,07	Antike	*Carboneum*, lat. für Holzkohle
Krypton	Kr	3,75 g/l	−157	−153	Gas	1898	*Kryptos*, gr. für verborgen
Kupfer	Cu	8,96	1083	2567	57,9	Antike	*Cyprium*, lat. für Zypern
Lanthan	La	6,15	920	3469	1,8	1839	*Lanthanein*, gr. für verborgen
Lithium	Li	0,53	180	1347	10,5	1817	*Lithos*, gr. für Stein
Lutetium	Lu	9,84	1656	3315	1,7	1907	*Lutetia*, lat. für Paris

Tab. 1.1 Fortsetzung

Elementbezeichnung	Elementsymbol	Dichte [g/ml]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Leitfähigkeit [Mio. S/m]	Entdeckung [Jahr]	Herkunft des Elementnamens
Magnesium	Mg	1,74	639	1090	23	1755	Antike Stadt Magnesia
Mangan	Mn	7,43	1245	1962	5,4	1774	Magnetitgestein
Molybdän	Mo	10,22	2617	4612	17	1781	*Molybdos*, gr. für Blei
Natrium	Na	0,97	98	883	21	1807	*Neter*, ägypt. für Soda
Neodym	Nd	7,01	1010	3127	1,6	1885	*Neos*, gr. für neu
Neon	Ne	0,9 g/l	–249	–246	Gas	1898	*Neos*, gr. für neu
Nickel	Ni	8,9	1453	2732	14	1751	Berggeist Nickel
Niob	Nb	8,57	2468	4927	6	1801	Tantalustochter Niobe
Osmium	Os	22,6	3045	5027	11	1803	*Osme*, gr. für Geruch
Palladium	Pd	12,02	1552	2927	9,1	1803	Planetoid Pallas
Phosphor	P	1,82	44	280	10^{-15}	1669	*Phosphorus*, gr. für Lichtträger
Platin	Pt	21,45	1772	3827	9,3	1735	*Plata*, sp. für Silber
Polonium*	Po*	9,3	254	962	k. D. v.	1898	Polen
Praseodym	Pr	6,77	935	3127	1,5	1885	*Praseos*, gr. für grün
Promethium*	Pm*	7,3	1100	3000	k. D. v.	1945	Gott Prometheus
Protactinium*	Pa*	15,4	1568	k. D. v.	k. D. v.	1913	*Protos*, gr. für zuerst
Quecksilber	Hg	13,55	–39	357	1	Antike	*Hydrargyrum*, lat. für Wassersilber
Radium*	Ra*	5,5	700	1737	k. D. v.	1898	*Radius*, lat. für Lichtstrahl
Radon*	Rn*	9,73 g/l	–71	–62	Gas	1900	Radium
Rhenium	Re	21,04	3180	5627	5,2	1925	Rheinland
Rhodium	Rh	12,41	1966	3727	21	1803	*Rhodeos*, gr. für rosenrot
Rubidium	Rb	1,63	39	688	8,1	1861	*Rubidus*, lat. für dunkelrot
Ruthenium	Ru	12,37	2250	3900	13	1844	*Ruthenia*, lat. für Rußland
Samarium	Sm	7,52	1072	1900	1,0	1879	Mineral Samarskit
Sauerstoff	O	1,43 g/l	–218	–183	Gas	1774	*Oxygenium*, lat. für Säureerzeuger
Scandium	Sc	2,99	1539	2832	1,8	1879	Skandinavien
Schwefel	S	2,07	113	445	10^{-21}	Antike	*Sulfur*, lat. für Schwefel
Selen	Se	4,79	217	685	10^{-12}	1817	*Selene*, gr. für Mond
Silber	Ag	10,5	962	2212	60	Antike	*Argentum*, lat. für Silber
Silicium	Si	2,33	1410	2355	10^{-10}	1824	*Silex*, lat. für Kieselstein
Stickstoff	N	1,25 g/l	–210	–196	Gas	1772	*Nitrogenium*, lat. für Salpetererzeuger
Strontium	Sr	2,54	769	1384	4	1790	Strontian in Schottland
Tantal	Ta	16,65	2996	5425	7,4	1802	Sagengestalt Tantalos
Technetium*	Tc*	11,5	2200	4877	0,001	1937	*Tellus*, lat. für Erde
Tellur	Te	6,24	449	990	0,0001	1783	Ort Ytterby
Terbium	Tb	8,23	1360	3041	0,8	1843	Ort Ytterby
Thallium	Tl	11,85	303	1457	5,9	1861	*Thallos*, gr. für grüner Zweig
Thorium*	Th*	11,72	1750	4790	7	1829	Thor, nordischer Kriegsgott
Thulium	Tm	9,32	1545	1727	1,4	1879	Thule, lat. (?) für Skandinavien
Titan	Ti	4,54	1660	3287	1,8	1791	Göttergeschlecht der Titanen
Uran*	U*	18,95	1132	3818	3,7	1789	Planet Uranus
Vanadium	V	6,11	1890	3380	5,1	1830	Vanadis, nordische Göttin

Tab. 1.1 Fortsetzung

Elementbezeichnung	Element symbol	Dichte [g/ml]	Schmelz punkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Leitfähigkeit [Mio. S/m]	Entdeckung [Jahr]	Herkunft des Elementnamens
Wasserstoff	H	0,09 g/l	–259	–253	Gas	1776	*Hydrogenium*, lat. für Wassererzeuger
Wolfram	W	19,35	3410	5660	19	1783	*Lupi spume*, lat. für Wolfschaum
Xenon	Xe	5,9 g/l	–112	–108	Gas	1898	*Xenos*, gr. für fremd
Ytterbium	Yb	6,9	824	1466	3,6	1878	Ort Ytterby
Yttrium	Y	4,47	1523	3337	1,1	1794	Ort Ytterby
Zink	Zn	7,13	420	907	16	Antike	Zinken
Zinn	Sn	7,31	232	2270	8,5	Antike	*Stannum*, lat. für Zinn
Zirconium	Zr	6,51	1852	4377	2,2	1789	Mineral Zirkon

(► Abschn. 2.5.3) oder Atomkerne ist es jedoch den Physikern gelungen, noch schwerere Elemente als Uran (Z > 92), sogenannte **Transurane**, herzustellen. Dabei verschmelzen die Projektilneutronen mit dem Ziel-Atomkern. Mithilfe solcher Neutroneneinfangreaktionen gelang es der Forschungsgruppe Seaborg an der *University of California* in Berkeley bis 1950 die Transurane Neptunium (Z = 93), Plutonium (Z = 94), Americium (Z = 95), Curium (Z = 96), Berkelium (Z = 97) und Californium (Z = 98) herzustellen. Die Elemente Einsteinium (Z = 99) und Fermium (Z = 100) konnten im radioaktiven Fallout (engl. für radioaktiven Niederschlag) von atmosphärischen Wasserstoffbombendetonationen nachgewiesen werden. Mit der Neutroneneinfangmethode können lediglich Elemente bis zu einer maximalen Protonenzahl von 100 hergestellt werden.

Noch schwerere Elemente entstehen beim Beschuss von schweren Ziel-Atomkernen wie Curium (Z = 96) mit leichten Projektil-Kernen, wie z. B. Magnesium (Z = 12). Allerdings müssen die Magnesium-Projektilatome hohe Energie – gleichbedeutend mit hoher Geschwindigkeit – aufweisen, damit die elektrischen Abstoßungskräfte des Ziel-Atomkerns überwunden werden können. Es entstehen äußerst energiereiche, heiße Hassium-Verbundkerne (Z = 108), die mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit sofort wieder zerfallen (Spontanzerfall). Nur wenige fusionierte Kerne stabilisieren sich zu einem „langlebigen" superschweren Hassiumkern. „Heiße Fusionsreaktionen" werden insbesondere in den USA am *Lawrence Livermore National Laboratory* und in Dubna, Russland am Vereinigten Institut für Kernforschung durchgeführt.

Am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt wird der Weg der „sanften Fusion" beschritten. Es werden mittelschwere Zielatome, z. B. Bismut (Z = 83), mit mittelschweren Projektilatomen wie Chrom (Z = 24) beschossen (Abb. 1.5). Die Chromprojektile werden in einem Linearbeschleuniger auf moderate Energie beschleunigt. Anschließend lenkt man den fokussierten Projektilstrahl auf eine ca. 1 µm dicke Bismutfolie von 30 cm Durchmesser. Da letztendlich nur sehr wenige Kollisionen zur Verschmelzung führen, dauert es Wochen und Monate, bis einige wenige Bohriumkerne (Z = 107) detektiert werden. Anhand des radioaktiven Zerfalls, wobei bohriumspezifische Gammastrahlung freigesetzt wird, können die neu erzeugten Elementatome nachgewiesen werden. Mit der Methode der kalten Fusion konnten in Darmstadt die Elemente 108 bis 112 generiert werden. Der Energieinhalt des fusionierten Curium-Zielkerns ist bei der sanften Fusion um den Faktor 5 geringer als bei der heißen Fusion. Trotzdem ergeben 1000 Kollisionen nur ein „stabiles" Bohriumatom (Abb. 1.5).

Mittlerweile wurden in Dubna und Berkeley auch die superschweren Elemente (Z = 114, 116, 118) hergestellt. Inzwischen wurden diese Ergebnisse von einem weiteren unabhängigen Labor bestätigt. Ende 2016 erhielten diese Elemente Namen (Tab. 1.2). Chemisch gesehen sind die Elemente ab Z > 100 bedeutungslos da sie zu kurzlebig sind. Gestützt auf theoretischen Berechnungen prognostizieren Kernphysiker für eine bestimmte Anzahl von Protonen (Z) und Neutronen (N) im Kern sogenannte „Inseln der Stabilität". Solche Stabilitätsinseln werden für die „magische" Neutronenzahl N = 184 in Kombination mit den „magischen" Protonenzahlen Z = 114, 120, 126 erwartet. Bis heute ist es nicht gelungen, solche doppelt magischen Atomkerne zu fusionieren. Sollten diese Kerne tatsächlich über sehr hohe Halbwertszeiten verfügen, könnte es schwierig werden, diese überhaupt zu detektieren, da sie ja nicht zerfallen und somit keine „verräterische" Gammastrahlung emittieren.

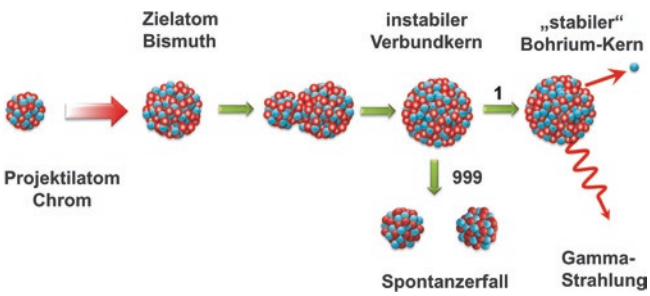


Abb. 1.5 Sanfte Fusion von Chrom und Bismut zu Bohrium – von 1000 Verbundkernen zerfallen 999

Tab. 1.2 Transurane – Elementbezeichnung, Halbwertszeiten, Entdeckung und Wortherkunft

Protonen zahl [Z]	Elementbezeichnung	Elementsymbol	Halbwertszeit des stabilsten Isotops	Erstentdeckungsjahr Entdeckungsort	Herkunft des Elementnamens
93	Neptunium	Np	2,1 Mio. Jahre	1940, Berkeley	Planet Neptun
94	Plutonium	Pu	80 Mio. Jahre	1941, Berkeley	Planet Pluto
95	Americium	Am	7370 Jahre	1944, Berkeley	Kontinent Amerika
96	Curium	Cm	19 Mio. Jahre	1944, Berkeley	Marie und Pierre Curie
97	Berkelium	Bk	1380 Jahre	1949, Berkeley	Berkeley
98	Californium	Cf	898 Jahre	1950, Berkeley	Staat California
99	Einsteinium	Es	427 Tage	1952, Eniwetok-Atoll	Albert Einstein
100	Fermium	Fm	100 Tage	1952, Eniwetol-Atoll	Enrico Fermi
101	Mendelevium	Md	52 Tage	1955, Berkeley	Dmitrij Mendelejew
102	Nobelium	No	58 min	1957, Berkeley	Alfred Nobel
103	Lawrencium	Lr	216 min	1961, Berkeley	Ernest Lawrence
104	Rutherfordium	Rf	78 min	1964, Dubna	Ernest Rutherford
105	Dubnium	Db	16 h	1967, Dubna	Dubna
106	Seaborgium	Sg	144 s	1974, Berkeley	Glenn Seaborg
107	Bohrium	Bh	10 s	1976, Dubna	Niels Bohr
108	Hassium	Hs	16,5 min	1984, Darmstadt	Hassia (lat.) für Hessen
109	Meitnerium	Mt	20 s	1982, Darmstadt	Lise Meitner
110	Darmstadtium	Ds	66 s	1994, Darmstadt	Darmstadt
111	Roentgenium	Rg	3,6 s	1994, Darmstadt	Wilhelm Conrad Röntgen
112	Copernicum	Cn	34 s	1996, Darmstadt	Nikolaus Kopernikus
113	Nihonium	Nh	0,5 s	2003, Dubna	Nihon (jap.) für Japan
114	Flerovium	Fl	5 s	1999, Dubna	Georgi Fljorow
115	Moscovium	Mc	0,3 s	2004, Dubna	Moskau
116	Livermorium	Lv	0,05 s	2000, Dubna	Lawrence Livermore
117	Tennessine	Ts	0,08 s	2010, Dubna	Tennessee
118	Oganesson	Og	0,001 s	2002, Dubna	Juri Oganesjan

1.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Urknall, Wasserstoffbrennen, Supernova, Elementverteilung, Alchemist, Stein des Weisen, natürliches Element, künstliches Element, Transurane, Stabilitätsinsel, Elementsymbole.

Verständnisfragen

Übung 1
Wann entstand das Universum? Was versteht man unter der Urknalltheorie?

Übung 2
Warum konnten sich direkt nach dem Urknall nur die Elemente Wasserstoff und Helium, aber keine schwereren Elemente formen?

Übung 3
Erklären Sie den kosmischen Kreislauf. Warum sind wir alle Sternenstaub?

Übung 4
Aus welchen Elementen besteht die Erdkruste? Wie ist generell die Erde aufgebaut? Führen Sie eine Internetrecherche durch.

Übung 5
Was sind Alchemisten? Was war ein großes Ziel der Alchemisten? Was versteht man unter Transmutation? Welche Bedeutung hatte der Stein des Weisen?

Übung 6
Welche drei Bedeutungen hat ein Elementsymbol?

Übung 7
Die Elementsymbole für Wasserstoff, Zinn und Gold sind H, Sn, Au. Erklären Sie die Herkunft der Elementsymbole.

Übung 8
Angeblich gibt es 92 natürliche Elemente. Stimmt das wirklich? Führen Sie dazu eine Internetrecherche durch.

Übung 9
Erklären Sie, wie künstliche Elemente im Labor hergestellt werden. Welche grundsätzlichen Schwierigkeiten treten dabei auf?

Übung 10
Kernphysiker behaupten, dass es sogenannte Stabilitätsinseln gibt. Was versteht man darunter und warum spricht man von Inseln? Nehmen wir an, es gelänge tatsächlich, ein künstliches Element aus der Stabilitätsinsel zu fusionieren. Warum wäre es schwer, ein solches Ereignis überhaupt zu erkennen und nachzuweisen?

Atome – massiver Kern umgeben von einer mehrschaligen Elektronenhülle

2.1 Historische Atommodelle – John Dalton als Vater der modernen Atomtheorie – 15

2.2 Thomsons Rosinenkuchenmodell – Atome sind keine homogene Kugeln – 15

2.3 Rutherfordscher Streuversuch – Atome bestehen aus Kern und Elektronenhülle – 15

2.4 Bohrsches Atommodell – die Elektronenhülle besteht aus mehreren Schalen – 16

2.5 Protonen, Neutronen, Elektronen – elementare Bestandteile der Atome – 19

2.5.1 Elektron – 19

2.5.2 Proton – 20

2.5.3 Neutron – 20

2.5.4 Atomkerne – 21

2.5.5 Atomare Masseneinheit u – 21

2.6 Orbitalmodell – Elektronen bewegen sich in Aufenthaltsbereichen – 21

2.6.1 Hauptquantenzahl n – 23

2.6.2 Nebenquantenzahl l – 23

2.6.3 Magnetische Quantenzahl m – 24

2.6.4 Spinquantenzahl s – 24

2.6.5 Mehrelektronenatome – 24

2.7 Atome – Größe und Masse variieren elementabhängig – 24

2.7.1 Größe – 25

2.7.2 Masse – 25

2.7.3 Form von Atomen – 25

2.8 Isotope – Atome eines Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl – 26

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_2

2.9 Radioaktivität – Atomkerne zerfallen spontan – 27
2.9.1 Radioaktivität – Was ist das? – 27
2.9.2 α-Strahlung – 27
2.9.3 β-Strahlung – 28
2.9.4 γ-Strahlung – 28
2.9.5 Halbwertszeit (t_H) – 28
2.9.6 Physiologische Wirkung radioaktiver Strahlung – 29

2.10 Lernkontrolle – 30

2.1 Historische Atommodelle – John Dalton als Vater der modernen Atomtheorie

Der griechische Naturphilosoph Demokrit (460–370 v. Chr.) ging davon aus, dass Materie sich aus kleinsten, unteilbaren Atomen (*atomos*, gr. für unteilbar) zusammensetzt. Atome seien unveränderlich, von ewiger Existenz und mit den Sinnen als diskrete Teilchen nicht wahrnehmbar. Sie können in mannigfaltigen Formen, Größen und Oberflächen auftreten und wie Legosteine beliebig miteinander kombiniert werden, sodass die unterschiedlichsten materiellen Ausformungen entstehen. Die Atomvorstellungen Demokrits gingen über die Jahrhunderte verloren und wurden erst durch den englischen Chemiker John Dalton wiederbelebt.

John Dalton publizierte 1808 in dem Buch *A New System of Chemical Philosophy* die Grundlagen der modernen Atomtheorie.

Sein Modell umfasst im Wesentlichen vier Postulate:

- Jedes Element besteht aus winzigen, kugelförmigen Partikeln, den Atomen.
- Alle Atome eines Elements sind identisch, unterscheiden sich jedoch von Atomen anderer Elemente hinsichtlich Masse und Größe.
- Atome sind unteilbar und können weder vernichtet noch geschaffen werden.
- Chemische Reaktionen führen zur Neuverknüpfung von Atomen, aber stets in einem definierten ganzzahligen Verhältnis zueinander.

2.2 Thomsons Rosinenkuchenmodell – Atome sind keine homogene Kugeln

Ein Jahrhundert später wurde jedoch Daltons Vorstellung von Atomen als winzige, homogene, unstrukturierte Kügelchen durch Joseph John Thomson (engl. Physiker, 1856–1940) in den Fundamenten zerstört. Thomson führte zahlreiche Experimente mit einer Braunschen Röhre durch und konnte zeigen, dass die aus der Glühkathode austretenden Strahlen aus einem Strom negativ geladener Teilchen, den Elektronen (▶ Abschn. 2.5.1), bestehen. Durch Ablenken dieser Elektronenstrahlen im Magnetfeld konnte er nachweisen, dass unterschiedliche Kathodenmaterialien stets Teilchen, d. h. Elektronen gleicher Masse und gleicher negativer Ladung, emittieren. Außerdem mussten diese wesentlich kleiner sein als Atome. Thomson folgerte deshalb 1903, dass Atome aus winzigen negativ geladenen Elektronen und einer homogenen, positiv geladenen Atommatrix bestehen. Da die Elektronen quasi wie Rosinen in einem Kuchen verteilt sind, ging Thomsons Modell auch als Rosinenkuchenmodell (Abb. 2.1) in die Literatur ein. Für seine Forschungsergebnisse erhielt Thomson 1906 den Nobelpreis für Physik.

Abb. 2.1 Rosinenkuchenmodell von Thomson (© magnetix/Shutterstock)

2.3 Rutherfordscher Streuversuch – Atome bestehen aus Kern und Elektronenhülle

Ein weiteres bahnbrechendes Experiment wurde 1910 von Ernest Rutherford (neuseeländischer Physiker, 1871–1937) an der Universität von Manchester durchgeführt. Rutherford beschoss eine lediglich 0,5 µm dicke Goldfolie mit den gerade entdeckten, positiv geladenen α-Strahlen (Abb. 2.2a). Dafür platzierte er ein Radiumpräparat in einem Bleiwürfel über eine Öffnung geringen Durchmessers. Die austretende α-Strahlung wurde auf die Goldfolie gerichtet. Zur Detektion der α-Teilchen wurde ein photographischer Film kreisförmig um die Goldfolie angeordnet. Gemäß dem Rosinenkuchen-Modell von Thomson hätte die α-Strahlung die Goldfolie einfach passieren müssen. Die Elektronen sind nach Thomson zu klein und zu leicht, um die schweren, energiereichen α-Teilchen stärker abzulenken, und die positive „Kuchenmasse" ist zu fluffig, um größeren Widerstand zu leisten.

Umso verblüffender waren die Beobachtungen Rutherfords. Zwar passierten die meisten α-Teilchen wie erwartet einfach die Folie, aber etwa eines von 100.000 Teilchen wurde massiv aus der Strahlenrichtung abgelenkt. Je größer der Streuwinkel, umso seltener die Ereignisse. Einige wenige α-Teilchen prallten zurück, wiesen also einen Streuwinkel von 180° auf.

Wie waren die Beobachtungen zu interpretieren? Rutherford schlussfolgerte, dass massive, positiv geladene Kerne in der Goldfolie vorhanden sein müssen. Trifft ein positiv geladenes

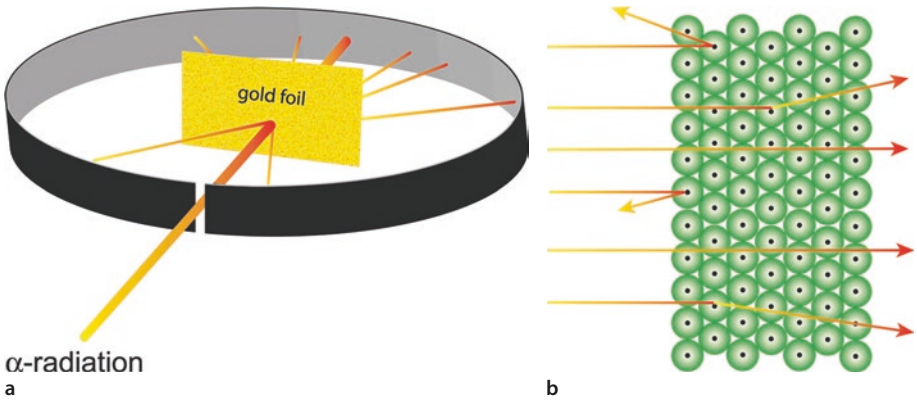


Abb. 2.2 Rutherford-Streuversuch – Nachweis für massereiche Atomkerne. (**a**) Versuchsaufbau, (**b**) Streuung der α-Strahlen an Goldatomen (© magnetix/Shutterstock)

α-Teilchen auf schwere, positive Kerne, werden sie aus ihrer Flugbahn abgelenkt (Abb. 2.2b). Andererseits müssen diese Goldkerne winzig sein und einen relativ großen Abstand voneinander aufweisen, ansonsten würde nicht das überwiegende Gros der α-Teilchen die Goldfolie geradlinig passieren.

Rutherford fasste die Ergebnisse wie folgt zusammen:

- Ein Atom besteht aus einem positiven Kern und einer negativen Elektronenhülle.
- Nahezu sämtliche Masse des Atoms befindet sich im Atomkern.
- Die Elektronen kreisen in einer Schale, die keine Unterstruktur aufweist, um den Atomkern.
- Der Atomkerndurchmesser ist winzig im Vergleich zum mittleren Abstand der Atomkerne.

Im Laufe der Zeit wurden die Messwerte des Streuversuchs immer präziser, sodass der absolute Durchmesser eines Goldatomkerns zu 10^{-14} m bestimmt wurde. Der Durchmesser der Elektronenhülle ist etwa 10.000 mal größer und beträgt somit 10^{-10} m, äquivalent mit einem zehntel Nanometer. Setzt man den Atomkern mit einer Kirsche von ca. 1 cm Durchmesser gleich, dann würden die Elektronen in einem Abstand von 50 m um die Kirsche kreisen (Abb. 2.3).

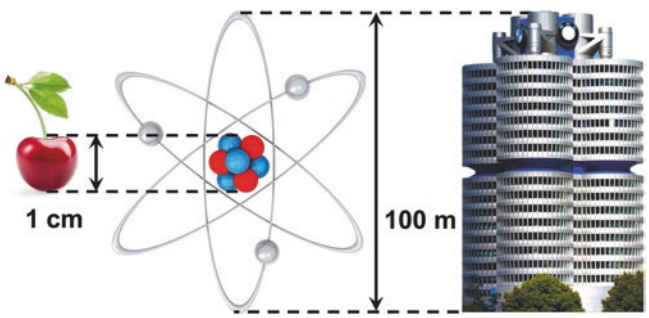


Abb. 2.3 Größenverhältnis von Atomhülle zu Atomkern (© Tim UR/Fotolia, andris_forms/Fotolia, Von Honge- BMW Vierzylinder, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bmwvierzylinderturm.jpg)

2.4 Bohrsches Atommodell – die Elektronenhülle besteht aus mehreren Schalen

So anschaulich das Rutherfordsche Atommodell auch war, wies es doch gravierende Mängel auf. Es liefert keine Erklärungen, warum Elemente chemische Bindungen eingehen und warum Wasserstoff im Grundzustand Licht definierter Wellenlänge absorbiert bzw. im angeregten Zustand ein Linienspektrum emittiert (Abb. 2.4). Darüber hinaus dürften Atome gemäß der Rutherfordschen Theorie überhaupt nicht beständig sein. James Clerk Maxwell (schottischer Physiker, 1831–1879) hatte bereits in den 1860er Jahren in seinen fundamentalen Studien zur Elektrodynamik gezeigt, dass elektrische Ladungen, wie die um den Atomkern kreisenden Elektronen, kontinuierlich Energie verlieren und auf einer Spiralbahn in den positiven Atomkern stürzen müssten. Welch ein Dilemma, real existierende Wasserstoffatome von definierter Größe und hoher Stabilität, die im krassen Widerspruch zur allseits anerkannten Theorie der klassischen Elektrodynamik stehen.

Niels Bohr (dänischer Physiker, 1885–1962, ▶ Exkurs 2.1), führender Kernphysiker Anfang des 20. Jahrhunderts, erkannte, dass die klassische Physik dieses Problem nicht lösen konnte. Als

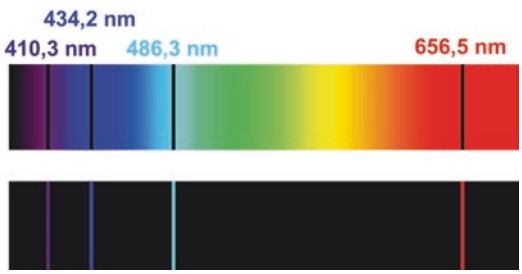


Abb. 2.4 Absorptionsspektrum (*oben*), Wasserstoff im Grundzustand absorbiert aus dem Lichtspektrum Spektrallinien definierter Wellenlängen – Emissionsspektrum (*unten*), energetisch angeregter Wasserstoff emittiert Licht identischer Wellenlängen (© Jan Homann – Visible Spectrum of Hydrogen, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Visible_spectrum_of_hydrogen.jpg)

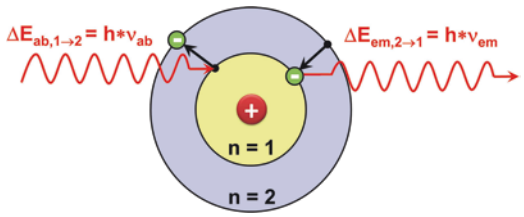


Abb. 2.5 Bohrsches Atommodell des Wasserstoffs, bei Energieabsorption wird das Elektron (grün) mit Lichtenergie auf die Bahn n = 2 gehievt. Diese Energie wird beim Übergang des angeregten Elektrons (n = 2) in den Grundzustand (n = 1) als Lichtquant (rote Wellenlinie) emittiert

ihm 1913 ein Studienfreund mitteilte, dass energetisch angeregte Wasserstoffatome diskrete Spektrallinien emittieren (Abb. 2.4, unten) und ein Schweizer Gymnasiallehrer namens Johann Jakob Balmer einen einfachen mathematischen Zusammenhang für die Wellenlänge der Spektrallinien gefunden hatte, kam Bohr die zündende Idee. Die Elektronen kreisen nicht auf einer einzelnen Bahn um den Atomkern, wie Rutherford angenommen hatte, sondern bewegen sich auf „erlaubten" Bahnen mit unterschiedlichen Radien. Wird ein Atom energetisch angeregt, dann springt das Elektron in eine höhere, äußere Bahn mit größerem Energieinhalt. Fällt das Elektron von einer höheren Bahn in eine niedrigere Bahn, dann wird Energie in Form eines Lichtquants definierter Wellenlänge freigesetzt (Abb. 2.5). Die Elektronenhülle eines Atoms untergliedert sich somit in einzelne Bahnen (Schalen) mit diskreten Radien. Eine Analogie zum Sonnensystem mit den kreisenden Planeten ist unverkennbar.

Balmer gelang es, für die Wellenlänge der **Spektrallinien** im Emissions- und Absorptionsspektrum von Wasserstoff (Abb. 2.4) folgenden einfachen mathematischen Zusammenhang herzustellen:

$$\lambda = \frac{91.14\,\text{nm}}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}} \quad \text{mit } n_2 > n_1$$

λ: Wellenlänge Spektrallinie, nm
n: Schalenzahl

Das Elektron kann nur Licht einer Wellenlänge absorbieren oder emittieren, die exakt der Energiedifferenz zweier erlaubter Energiezustände, Elektronenschalen entspricht (Abb. 2.5 und 2.6). Damit führte Bohr als erster den Quantengedanken in ein Atommodell ein.

Bohr stellte zwei revolutionäre Postulate auf:

- 1. Postulat: **Stabilitätsbedingung**,
  Elektronen können nur auf „erlaubten" Kreisbahnen mit definierten Radien um den Atomkern kreisen. Für diese stabilen Bahnen gelten die Gesetze der Elektrodynamik nicht, also das Elektron verliert keine Energie. Da die Zentrifugalkraft des Elektrons und die elektrostatische Anziehung von Kern und Elektron sich die Waage halten, ist die Kreisbahn des Elektrons stabil
- 2. Postulat: **Frequenzbedingung**,
  Das Elektron kann ausschließlich zwischen erlaubten Bahnen wechseln. Zustände bzw. Übergänge zwischen den Bahnen sind verboten. Für einen Quantensprung eines Elektrons z. B. von der 1. Schale (Energieniveau E_1) in die 2. Schale (Energieniveau E_2) muss die Energiedifferenz $\Delta E = E_2 - E_1$ aufgebracht werden. Fällt das so angeregte Elektron wieder auf die 1. Schale zurück, wird der Energiebetrag ΔE in Form elektromagnetischer Strahlung (Lichtquant, Photon) wieder emittiert.

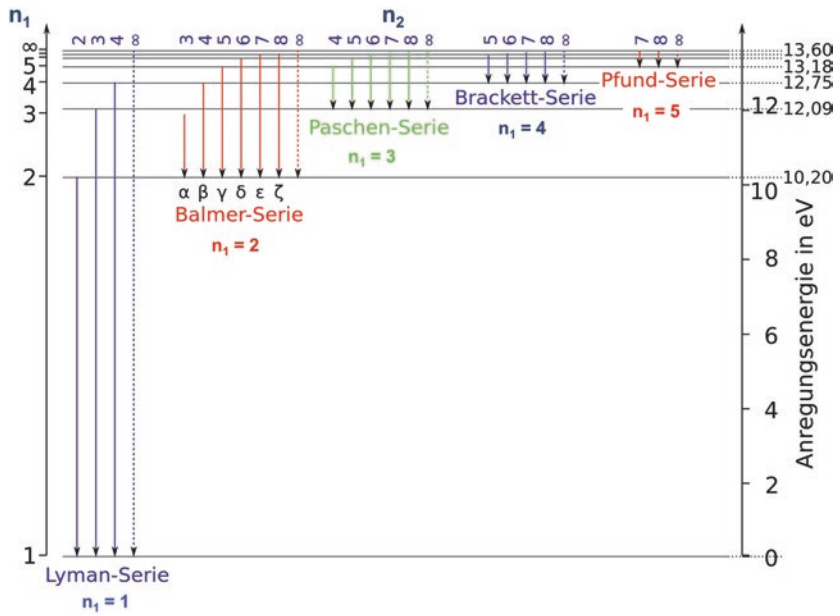


Abb. 2.6 Elektronenübergangsserien angeregter Wasserstoffatome (© w:de:user:Kiko2000 – Termschema des Wasserstoffatoms, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wasserstoff-Termschema.svg)

Abbildung 2.6 zeigt anschaulich die Spektrallinienserien, die angeregte Wasserstoffatome emittieren. Die einzelnen Serien sind nach ihren Entdeckern benannt worden. Nur die Balmer-Serie ($n_{>2} \rightarrow n_2$) emittiert Licht im optischen Bereich (▶ Abschn. A.1). Die Spektrallinien der Lyman-Serie ($n_{>1} \rightarrow n_1$) sind am energiereichsten, aber als Ultraviolett-Strahlung (UV-Strahlung) für das menschliche Auge nicht erkennbar. Bei den Spektrallinien der Paschen-, Brackett- und Pfund-Serie handelt es sich um langwellige Wärmestrahlung, sogenannte Infrarot-Strahlung (IR-Strahlung), die ebenfalls mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden kann.

Der große Erfolg des Bohrschen Atommodells bestand darin, dass mit wenigen einfachen Annahmen die Elektronenübergänge des Wasserstoffatoms (Abb. 2.4) berechnet werden können (▶ Abschn. A.1).

Das Bohrsche Atommodell inspirierte von Anfang an Physik-Koryphäen aus aller Welt zum Philosophieren über den inneren Zusammenhalt der Materie. Durch seine Anschaulichkeit wurde es aber auch Bestandteil von Schullehrplänen und bestimmt noch heute die Vorstellung der breiten Bevölkerung über die Struktur des Mikrokosmos.

Trotz der unbestrittenen Verdienste des Modells musste man früh erkennen, dass damit nicht nur Gesetzmäßigkeiten der klassischen Physik verletzt, sondern auch fundamentale Phänomene nicht erklärt werden können. So widersprechen die Postulate Bohrs der klassischen Elektrodynamik und konnten erst im Nachhinein durch quantenmechanische Betrachtungen gerechtfertigt werden. Zwar kann das Modell präzise Energie und Wellenlängen der Spektrallinien eines Einelektronensystems wie Wasserstoff voraussagen; jedoch nicht deren Intensitäten. Spektren schwererer Atome (Mehrelektronensysteme) können damit nicht erklärt werden. Unter dem Einfluss von Magnetfeldern spalten die Spektrallinien von Atomen in eine Feinstruktur auf. Dieses Phänomen kann mit dem Bohrschen Modell ebenfalls nicht verstanden werden. Es blieb der Orbitaltheorie vorbehalten, die Unzulänglichkeiten des Bohrschen Atommodells zu heilen (▶ Abschn. 2.6).

Atomvorstellung zu Zeiten Bohrs

- Jedes Element ist eine eigene Atomsorte.
- Es gibt so viele unterschiedliche Atomsorten, wie es Elemente gibt.
- Die einzelnen Atomsorten unterscheiden sich hinsichtlich Masse und Größe.
- Atome können nicht gespalten werden.
- 99,9 % der Masse befindet sich im Atomkern.
- Der Atomkern besteht aus positiv geladenen Protonen.
- Negativ geladene Elektronen kreisen auf erlaubten Bahnen mit unterschiedlichen, aber streng definierten Radien um den Atomkern.
- Die Bewegung der Elektronen auf den erlaubten Kreisbahnen erfolgt entgegen den Gesetzen der Elektrodynamik strahlungsfrei.
- Quantensprünge von Elektronen sind nur zwischen den Elektronenbahnen unter Energieaufnahme (Absorptionsspektrum) bzw. Energieabgabe (Emissionsspektrum) möglich.
- Die Anzahl der Protonen und Elektronen in einem Atom ist gleich, da Atome nach außen elektrisch neutral sind.

Exkurs 2.1

Niels Henrik David Bohr (1885–1962)

Niels Bohr (Abb. 2.7) wurde am 7. Oktober 1885 in Valby, Kopenhagen geboren. Sein Vater, Professor für Physiologie, erweckte bereits sehr früh das Interesse Niels an den Naturwissenschaften. Niels Bohr studierte Physik an der Königlich Dänischen Akademie der Wissenschaften in Kopenhagen und promovierte 1911 über eine theoretische Betrachtung von Metallelektronen. Anschließend verbrachte er ein Jahr als Postdoc bei Thomson (Nobelpreis 1906) in Cambridge und bei Rutherford (Nobelpreis 1908) in Manchester, wo er sich mit deren Atommodellen auseinandersetzte.

Angeregt durch die Arbeiten Thomsons und Rutherfords und den Publikationen von Planck (Nobelpreis 1918) und Einstein (Nobelpreis 1921) entwickelte er sein „Planetenmodell", das er unter dem Titel *On the Constitution of Atoms and Molecules* im Philosophical Magazine 26 (1913), S. 1–25 der Öffentlichkeit zur Diskussion stellte.

Für seine bahnbrechenden Arbeiten über den Atomaufbau erhielt er 1922 den Nobelpreis für Physik. Das Institut für Theoretische Physik in Kopenhagen, dem Bohr ab 1921 vorstand, wurde in den 1920er Jahren zum Zentrum der Atomphysik. Alle namhaften Atomphysiker kamen zum Gedankenaustausch nach Kopenhagen. Mit Heisenberg, den Bohr förderte, arbeitete er die Kopenhagener Interpretation der Quantenphysik aus.

Als 1943 die Gestapo nach Bohr fahndete, floh dieser mit seiner Frau in tiefer Nacht mit einem Fischerboot über den Öresund nach Schweden. Nach einem kurzen Zwischenaufenthalt in Cambridge gelangte er schließlich in die USA, wo er am Bau der ersten Atombombe (Manhattan-Projekt) in untergeordneter Rolle mitwirkte. Bohr hatte große Angst vor einem Atomkrieg und versuchte die Präsidenten Roosevelt (USA) und Churchill (UK) und nach dem 2. Weltkrieg die Vereinten Nationen zu einer politischen Allianz gegen den Einsatz von Atombomben zu bewegen. Aufgrund dieses Engagements wurde er 1957 erster Preisträger des prestigeprächtigen *Atoms for Peace Awards*, der für herausragende Beiträge zur friedlichen Nutzung von Atomenergie vergeben wird.

1962 starb Bohr in Kopenhagen, wo er auf dem Assistenzfriedhof die letzte Ruhe fand. Danach übernahm sein Sohn Aage Bohr das Niels-Bohr-Institut. Aage Bohr erhielt 1975 den Nobelpreis für seine Studien zur inneren Struktur von Atomkernen.

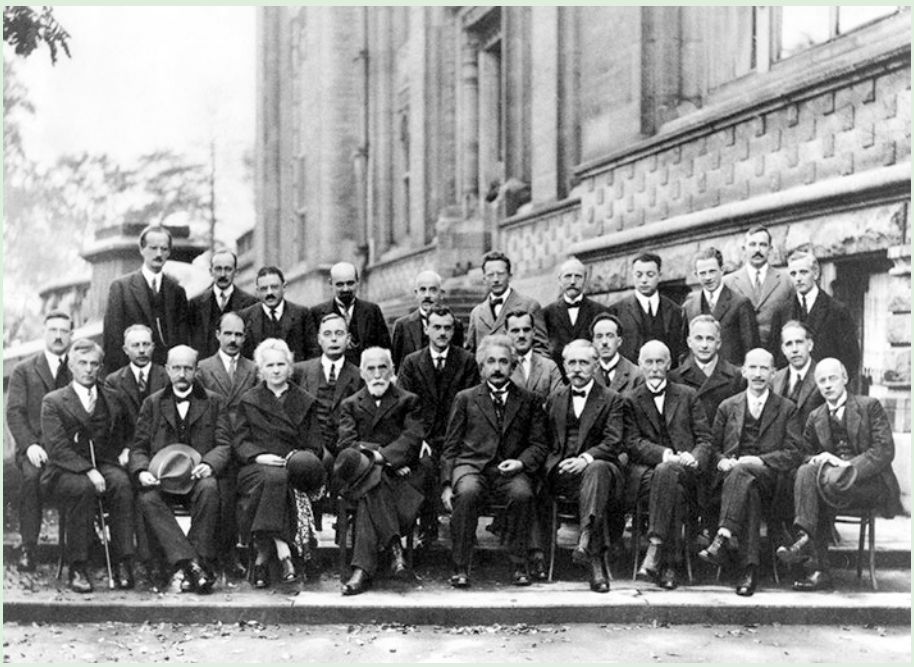


Abb. 2.7 Niels Bohr (mittlere Reihe, ganz rechts) 1927 auf der Solvay Conference „Elektron und Photon" in Brüssel. Solvay-Konferenzen finden bis heute im 3-Jahres-Rhythmus statt. Diese „Gipfelkonferenzen" der weltweit führenden Physiker behandeln fundamentale Fragestellungen der Physik. 2014 tagte die letzte Tagung zum Thema „Astrophysik und Kosmologie" (© Benjamin Couprie – Solvay Conference 1927, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solvay_conference_1927.jpg)

2.5 Protonen, Neutronen, Elektronen – elementare Bestandteile der Atome

Nach dem Bohrschen Modell und der Orbitaltheorie (▶ Abschn. 2.6) bestehen Atome aus einer Elektronenhülle und einem Atomkern (Abb. 2.8, Tab. 2.1). Die Elektronenhülle strukturiert sich in Schalen bzw. Orbitale, in denen sich Elektronen aufhalten. Der Atomkern beherbergt Protonen und Neutronen, die unter dem Oberbegriff **Nucleonen** zusammengefasst werden.

2.5.1 Elektron

Das Elektron wurde erstmals 1897 von Thomson (Nobelpreis 1906) als Glühkathoden-Strahlung erkannt. Heizt man eine Kathode (negativer Pol) aus Wolframdraht durch Stromdurchfluss auf ca. 2000 °C auf und legt eine elektrische Spannung an, dann werden Elektronen quasi thermisch „ausgedampft" und in Richtung der Anode (positiver Pol) abgesaugt und beschleunigt (Abb. 2.9).

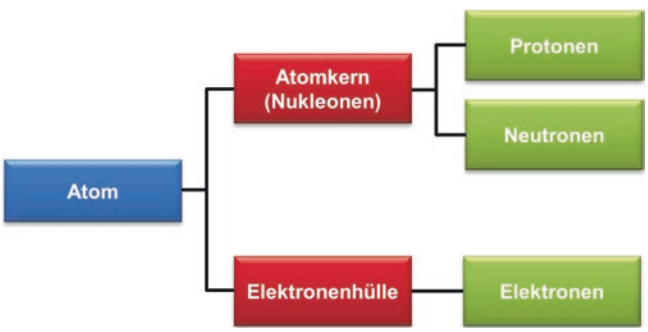


Abb. 2.8 Atomaufbau und Elementarteilchen

Elektronen sind elektrisch negativ geladen und werden in der Literatur mit dem Symbol e bzw. e^- abgekürzt. Elektronen sind **Elementarteilchen** und weisen keine Unterstruktur auf. Sie gelten als absolut stabil.

Die negative Ladung eines Elektrons hat den Betrag der **Elementarladung** *e*, der kleinstmöglichen elektrischen Ladung, die in der Natur anzutreffen ist. Der Wert dieser Naturkonstante beträgt $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19} A \cdot s$, die Ladung des Elektrons $-1{,}602 \cdot 10^{-19} A \cdot s$. Die elektrische Ladung des Elektrons wurde 1911 von Robert Millikan (amerikanischer Physiker, 1868–1953, der dafür 1923 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde) experimentell bestimmt. Durch Beschleunigung von Elektronen im elektrischen Feld in Richtung positiver Anode und anschließender Ablenkung im Magnetfeld kann deren Masse bestimmt werden. Die Ruhemasse des Elektrons ist sehr klein und beträgt lediglich $9{,}109 \cdot 10^{-31}$ kg.

Elektronen weisen eine Drehbewegung um die eigne Achse, einen **Spin** auf. Elektronen drehen sich im oder gegen den Uhrzeigersinn.

Elektronen haben zweifelsohne Teilchencharakter (Masse, Ladung, Größe). Andererseits hat Louis de Broglie (französischer Physiker, 1892–1987, Nobelpreis 1929), als Erster auch die **Wellennatur** von Elektronen erkannt. Erst dieser Welle-Teilchen-Dualismus ermöglicht die Erklärung aller empirischen Phänomene von Elektronen.

Freie, also vom Atomkern losgelöste Elektronen können in Lösemittel stabilisiert werden. Löst man beispielsweise das Metall

2

Tab. 2.1 Die wesentlichen Eigenschaften der elementaren Bausteine von Atomen

Elementarteilchen	Elektron	Proton	Neutron
Lokalisation	Elektronenhülle	Atomkern	Atomkern
Abkürzung, Symbol	e, e^-	p, p^+	n
Absolute Masse [kg]	$9{,}109 \cdot 10^{-31}$ kg	$1{,}673 \cdot 10^{-27}$ kg	$1{,}675 \cdot 10^{-27}$ kg
Masse in Elektronenmassen [m_e]	1	1.836	1.839
Masse in atomaren Masseneinheiten [u]	0,00055 u	1,007 u	1,009 u
Größe [m]	~10^{-19} m	~10^{-15} m	~10^{-15} m
Absolute elektrische Ladung [A s]	$-1{,}602 \cdot 10^{-19}$ A · s	$+1{,}602 \cdot 10^{-19}$ A · s	Ungeladen
Elektrische Ladung in Elementarladung [e]	−1	+1	0
Mittlere Lebensdauer	Stabil	Stabil	882 s
Entdeckung	1897, Thomson	1919, Rutherford	1932, Chadwick

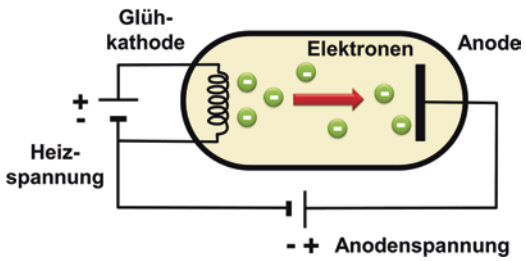


Abb. 2.9 Fluss „ausgeheizter" Elektronen von der negativen Kathode in Richtung positiver Anode

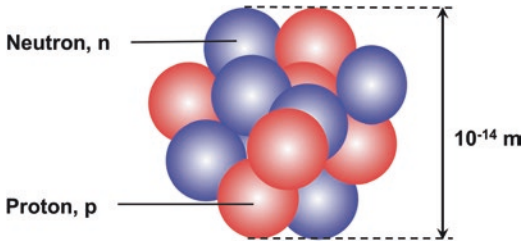


Abb. 2.10 Der Kern des Kohlenstoffatoms $^{12}_{6}C$ besteht aus 6 Protonen und 6 Neutronen

Natrium in Ammoniak auf, dann entsteht eine tiefblaue Lösung, hervorgerufen durch frei bewegliche Elektronen.

Elektronen sind für viele Eigenschaften der Materie verantwortlich. Sie absorbieren und emittieren elektromagnetische Strahlung (Abb. 2.5). In Metallen sind sie frei beweglich und wirken dadurch als Ladungsträger des elektrischen Stroms. Chemische Reaktionen erfolgen in der Elektronenhülle.

2.5.2 Proton

Protonen wurden zuerst von Rutherford als Bestandteil des Atomkerns erkannt. Das Proton ist elektrisch positiv geladen und wird in der Literatur mit dem Symbol p oder p^+ abgekürzt. Das Proton ist stabil, zerfällt also nicht in kleinere Teilchen.

Die positive Ladung entspricht der Elementarladung *e*. Die Ladungsgröße beträgt somit $e = +1{,}602 \cdot 10^{-19}$ A · s. Durch Beschleunigung von Protonen im elektrischen Feld mit anschließender Ablenkung im Magnetfeld kann deren Masse bestimmt werden. Die Ruhemasse des Protons ist um den Faktor 1836 größer als die des Elektrons und beträgt $1{,}673 \cdot 10^{-27}$ kg.

Die **Anzahl der Protonen im Atomkern (Z)** ist für jedes Element verschieden (Abb. 2.10). Alle Atomkerne des Elements Sauerstoff (O) enthalten z. B. 8 Protonen. Somit ist die Protonenzahl für Sauerstoff Z = 8. Wasserstoff als einfachstes Atom weist lediglich ein Proton im Atomkern auf (Z = 1).

Um die Protonenzahl eines Atomkerns zu verändern, müssen Energiebeträge aufgebracht werden, die durch chemische Reaktionen nicht erreicht werden. Das ist der tiefere Grund, warum Alchemisten selbst mit noch so ausgeklügelten Versuchsdesigns Quecksilber (Z = 80) nicht in Gold (Z = 79) umwandeln konnten.

Freie Protonen entstehen, wenn Säuren in Wasser gelöst werden. Je höher die freie Protonenkonzentration, desto stärker die Säure.

2.5.3 Neutron

Nomen est Omen! Neutronen sind elektrisch neutral, verfügen also über keine elektrische Ladung. Werner Heisenberg, deutscher Physiker (Nobelpreis 1932) sagte sie 1932 theoretisch vorher und noch im selben Jahr konnten sie durch den Rutherford-Schüler James Chadwick (Nobelpreis 1935) als Bestandteil des Atomkerns experimentell nachgewiesen werden. Neutronen werden mit dem Symbol n abgekürzt. Freie Neutronen sind instabil und weisen eine Halbwertszeit von 882 s auf. Im Atomkern sind sie allerdings stabil.

Die Ruhemasse des Neutrons ist um den Faktor 1839 größer als die des Elektrons (m_e) und beträgt absolut $1{,}675 \cdot 10^{-27}$ kg. Das Neutron hat somit eine geringfügig höhere Masse als das Proton ($1836 \cdot m_e$). Summa summarum beinhaltet der Atomkern (Protonen und Neutronen) mehr als 99,97 % der Masse eines Atoms.

Neutronen spielen bei der Kernspaltung (Atomreaktor, Atombombe, ▶ Abschn. 15.4) eine entscheidende Rolle.

2.5.4 Atomkerne

Eigentlich dürften Atomkerne gar nicht stabil sein, da sich die positiv geladenen Protonen gegenseitig abstoßen. Im Atomkern herrscht aber noch eine weitere Kraft, die sogenannte **starke Wechselwirkung** zwischen den Neutronen und Protonen. Diese starke Kernkraft hat nur eine sehr geringe Reichweite und ist stärker als die elektrostatische Abstoßung der Protonen untereinander. Plakativ gesprochen sind die Neutronen eine Art Protonenkleister, der Atomkerne zusammenhält. Das ist der Grund, warum alle Elemente Neutronen im Kern aufweisen. Lediglich Wasserstoff benötigt keinen „Neutronenkleister", da es ja nur über ein einziges Proton im Kern verfügt.

2.5.5 Atomare Masseneinheit u

Um nicht mit unhandlichen absoluten Massen hantieren zu müssen, wurde die atomare Masseneinheit (u) eingeführt. Eine atomare Masseneinheit entspricht einem Zwölftel der Masse des Kohlenstoffatoms $^{12}_{6}C$ mit 6 Protonen (Z) und 6 Neutronen (N) im Kern. Ein Kohlenstoffatom hat somit eine Masse von exakt 12 **atomaren Masseneinheiten (u)**.

Wichtige Zusammenhänge

- Masse von $^{12}_{6}C = 1{,}993 \cdot 10^{-26}$ kg = 12 u → $1\,u = 1{,}661 \cdot 10^{-27}$ kg
- Die Summe von Neutronen (N) und Protonen (Z) ergibt die Massenzahl (A), **Nukleonenzahl** eines Atoms: $A = Z + N \quad \rightarrow \quad N = A - Z$
  - Z: Anzahl Protonen im Kern, **Protonenzahl, Kernladungszahl, Ordnungszahl** des Elements
  - N: Anzahl Neutronen im Kern, **Neutronenzahl**,
  - A: Anzahl Nucleonen im Kern, **Massenzahl**, Nucleonenzahl.
- Atome sind elektrisch neutral, d. h., die Anzahl an Protonen im Kern (Z) entspricht der Anzahl an Elektronen in der Elektronenhülle.
- Ein Nuclid, d. h. eine bestimmte „Sorte" eines Atomkerns, wird durch das Symbol $^{A}_{Z}E$ spezifiziert.
  Beispiel: $^{35}_{17}Cl$, dieses Chloratom (Cl), hat:
  - 17 Protonen im Kern, da Z = 17,
  - 35 Nucleonen im Kern, da A = 35,
  - 18 Neutronen im Kern, da N = 35 – 17 = 18,
  - 17 Elektronen in der Elektronenschale, da das Chloratom elektrisch neutral ist und somit die Anzahl der negativ geladenen Elektronen der Anzahl an positiv geladenen Protonen (Z=17) entsprechen muss.

2.6 Orbitalmodell – Elektronen bewegen sich in Aufenthaltsbereichen

Das Bohrsche Atommodell verlangt ein Kreisen von Elektronen um den Atomkern ohne Energieverlust, was mit den Gesetzen der Maxwellschen Elektrodynamik nicht vereinbar ist. Außerdem ist es nach der Heisenbergschen Unschärferelation nicht möglich, Masse, Geschwindigkeit und Radius eines Elektrons punktgenau anzugeben.

De Broglie (franz. Physiker, 1892–1987) war der Erste, der dem Elektron nicht nur Teilchen-, sondern auch Wellencharakter zuschrieb. Die **Wellenlänge des Elektrons** (λ_e) ergibt sich nach de Broglie gemäß der Gleichung:

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e \cdot v_e}$$

λ_e: Wellenlänge des Elektrons, m
h: Plancksches Wirkungsquantum, Naturkonstante, Js
m_e: Ruhemasse des Elektrons, Naturkonstante, kg
v_e: Bahngeschwindigkeit des Elektrons, m/s

Setzt man die Werte für das Elektron des Wasserstoffatoms ein, so ergibt sich eine Wellenlänge für das Elektron von 0,33 nm.

$$\lambda_e = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}}{9{,}109 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg} \cdot 2{,}187 \cdot 10^{6}\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}} = 3{,}33 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m} = 0{,}33\ \mathrm{nm}$$

Die Wellenlänge der Materiewelle des Elektrons entspricht genau dem Elektronenbahnumfang (U_e) der 1. Bahn (n = 1) des Wasserstoffatoms. Der Wert des **Elektronenbahnradius** (r_e) kann der Literatur oder dem ▶ Abschn. A.1 entnommen werden.

$$U_e = 2 \cdot \pi \cdot r_e = 2 \cdot \pi \cdot 0{,}0529\ \mathrm{nm} = 0{,}33\ \mathrm{nm}$$

Da die Wellenlänge des Elektrons und der Elektronenbahnumfang für n = 1 identisch sind, hat die Welle nach einem Umlauf des Elektronenbahnumfangs genau einen Zyklus beendet. Dadurch entsteht eine stehende Welle, sodass weder Energie noch Masse bewegt werden. Das Elektron verliert in diesem Zustand keine Energie. Berechnungen z. B. für den angeregten Zustand mit der Quantenzahl n = 3 ergeben, dass der Umfang der 3. Elektronenbahn ($r_{e,3}$) dreimal so lang ist wie die Wellenlänge des Elektrons der 3. Bahn (◘ Abb. 2.11). Auch für n = 3 bildet sich somit eine stehende Welle aus.

Werner Heisenberg (deutscher Physiker, 1901–1976, Nobelpreis 1932) folgerte aus dem Materiewellencharakter des Elektrons, dass Ort und Geschwindigkeit eines Elektrons gleichzeitig nicht exakt bestimmt werden können. Er stellte einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Unschärfe des Elektronenortes (Δx_e), der Unschärfe der Elektronengeschwindigkeit (Δv_e) und dem Planckschen Wirkungsquantum (h) auf, was als **Heisenbergsche Unschärferelation** in die Literatur einging.

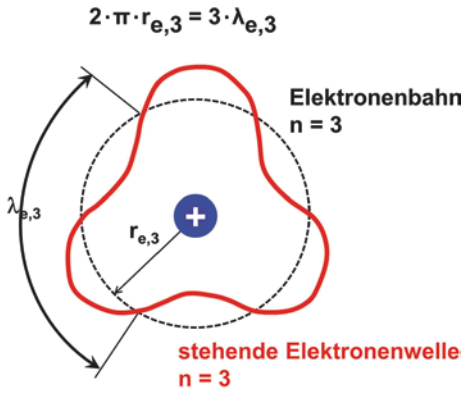


Abb. 2.11 Visualisierung einer zweidimensionalen stehenden Elektronenwelle für die Bahn n = 3

$$\Delta x_e \cdot m_e \cdot \Delta v_e = \frac{h}{4 \cdot \pi} \quad \rightarrow \quad \Delta x_e = \frac{h}{4 \cdot \pi \cdot m_e \cdot \Delta v_e}$$

Die Heisenbergsche Unschärferelation ist nur für subatomare Teilchen wie Elektronen von Bedeutung, da für große Massen (m) die Ortsunschärfe (Δx_e) gegen null geht.

Setzen wir für das Elektron des Wasserstoffatoms im Grundzustand (n = 1) die relevanten Werte ein, und nehmen wir an, dass die Elektronengeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von 1 % bestimmt wurde, dann ergibt sich für das Elektron eine Ortsunschärfe von:

$$\Delta x_e = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{4 \cdot \pi \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}\ \text{kg} \cdot 0{,}01 \cdot 2{,}187 \cdot 10^{6}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}}$$

$$= 2{,}66 \cdot 10^{-9}\ \text{m} = 2{,}66\ \text{nm}$$

Da der Umfang der ersten Elektronenbahn etwa 0,33 nm, aber die Ortsunschärfe des Elektrons (Δx_e) 2,66 nm beträgt, kann das Elektron nicht lokalisiert werden.

1927 griff der österreichische Physiker Schrödinger (1887–1961, Nobelpreis 1933) die Theorie der Materiewellen von de Broglie und die Heisenbergsche Unschärferelation auf und wandte diese konsequent auf das Elektron des Wasserstoffatoms an. Die mathematische Behandlung des Schrödinger-Ansatzes (Schrödinger-Gleichung) würde bei weitem den Rahmen dieses Buches sprengen. Wir wollen uns deshalb nur mit den qualitativen Ergebnissen der **Schrödinger-Gleichung** auseinandersetzen. Letztendlich beschreiben die Lösungsfunktionen dreidimensionale, stehende Elektronenwellen (Ψ, griech. Buchstabe Psi) mit definiertem Energieinhalt.

Die Wellenfunktion Ψ hat keine direkte anschauliche Bedeutung. Dagegen ist das Quadrat der Wellenfunktion Ψ^2 ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der sich ein Elektron zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem bestimmten Bereich aufhält. Ψ^2 wird deshalb auch als Wahrscheinlichkeitsdichte bzw. Elektronendichte bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons wird anschaulich durch die Oberfläche des kleinstmöglichen Volumens dargestellt, in dessen Inneren sich das Elektron mit 90 %iger Wahrscheinlichkeit aufhält (Abb. 2.12). Diese Aufenthaltsräume

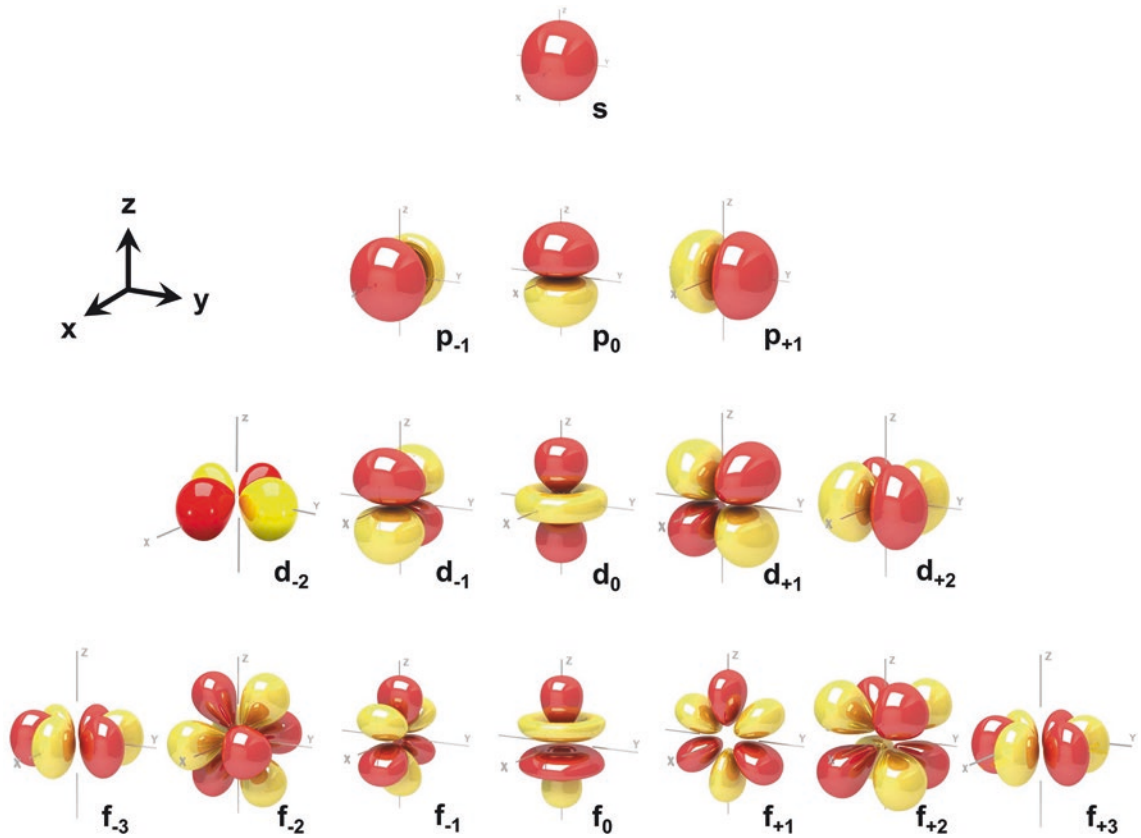


Abb. 2.12 Dreidimensionale Gestalt der s-, p-, d-, f-Unterschalen. Elektronen halten sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 90 % in diesen Orbitalen auf (© general-fmv/Fotolia)

Tab. 2.2 Elektronen werden durch vier Quantenzahlen eindeutig charakterisiert

Quantenzahl	Bezeichnung	Bedeutung	Werte	Mögliche Zustände
n	Hautquantenzahl	Hauptschale, Orbitalgröße	heute:1, 2, 3, 4, … früher: K, L, M, N, …	n
l	Nebenquantenzahl	Geometrische Form des Orbitals	0, 1, 2, 3, , n – 1 s, p, d, f, …	n
m	Magnetische Quantenzahl	Räumliche Ausrichtung des Orbitals	–l, …, 0, … +l	2 · l + 1
s	Spinquantenzahl	Drehsinn des Elektrons	–½ oder +½	2

Tab. 2.3 Orbitale und deren Spezifikation durch die drei Quantenzahlen n, l, m

Hauptquantenzahl (Hauptschale) n	Nebenquantenzahl l (Unterschale) l = 0, … ,n–1	Bezeichnung der Unterschale	Magnetische Quantenzahl m m = –l, …, +l	Anzahl Orbitale pro Unterschale 2 · l + 1	Anzahl Orbitale pro Hauptschale n^2	Max. Zahl an Elektronen pro Hauptschale 2 · n^2
1	0	1s	0	1	1	2
2	0	2s	0	1	4	8
	1	2p	–1,0,+1	3		
3	0	3s	0	1	9	18
	1	3p	–1,0,+1	3		
	2	3d	–2,–1,0,+1,+2	5		
4	0	4s	0	1	16	32
	1	4p	–1,0,+1	3		
	2	4d	–2,–1,0,+1,+2	5		
	3	4f	–3,–2,–1,0,+1,+2,+3	7		

werden als Orbitale bezeichnet. Kam Bohr mit einer einzigen Quantenzahl n für die Elektronenbahnen aus, fordert das Schrödinger-Modell drei Quantenzahlen (Hauptquantenzahl n, Nebenquantenzahl l, magnetische Quantenzahl m), um die einzelnen Orbitale beschreiben zu können (Tab. 2.2 und 2.3).

2.6.1 Hauptquantenzahl n

Die Hauptquantenzahl n beschreibt die räumliche Ausdehnung, Größe eines Orbitals. n nimmt positive ganzzahlige Werte 1, 2, 3, 4 etc. an. Natürliche Elemente besetzen im Grundzustand maximal sieben Schalen mit Elektronen. Der Energieinhalt der Orbitale nimmt mit zunehmender Hauptquantenzahl n zu. Je größer die Hauptquantenzahl, desto geringer die Bindung des Elektrons an den positiv geladenen Atomkern.

2.6.2 Nebenquantenzahl l

Die Nebenquantenzahl l definiert die geometrische Form (Abb. 2.12) der Orbitale. Die Nebenquantenzahl l kann ganzzahlige Werte von 0 bis n – 1 annehmen. Geläufiger ist jedoch die Bezeichnung s-Orbital (s = *sharp*, für l = 0), p-Orbital (p = *principal*, für l = 1), d-Orbital (d = *diffuse*, für l = 2), f-Orbital (f = *fundamental*, für l = 3). Die Bezeichnungen s, p, d, f gehen auf Eigenschaften von Spektrallinien in Emissionsspektren zurück. Eine Schale mit der Hauptquantenzahl n verfügt über n Unterschalen: 0, 1, 2, … n – 1.

2.6.2.1 l = 0, s-Orbitale

s-Orbitale weisen Kugelsymmetrie auf. Jede Schale enthält ein s-Orbital, mit zunehmender Hauptquantenzahl n nimmt die Größe des s-Orbitals zu. Ein 2s-Orbital ist in etwa viermal so groß wie ein 1s-Orbital. In einem s-Orbital haben maximal 2 Elektronen Platz.

2.6.2.2 l = 1, p-Orbitale

p-Orbitale haben eine hantelförmige Form. Sie weisen einen Knoten im Atomkern auf, d. h., dort ist die Elektronendichte null. Jede Schale mit n ≥ 2 verfügt über drei p-Orbitale. Mit zunehmender Hauptquantenzahl n nimmt die Größe der p-Orbitale zu. Die drei

p-Orbitale richten sich nach den drei Raumachsen aus. Insgesamt können die drei p-Orbitale bis zu sechs Elektronen aufnehmen.

2.6.2.3 l = 2, d-Orbitale

Es gibt in jeder Schale mit $n \geq 3$ fünf d-Orbitale, die zusammen mit maximal 10 Elektronen besetzt werden können. Die geometrische Struktur der Orbitale (Kleeblattstruktur) ist komplexer als die der p-Orbitale.

2.6.2.4 l = 3, f-Orbitale

In den 7 f-Orbitalen jeder Schale mit $n \geq 4$ können maximal 14 Elektronen Platz finden.

2.6.3 Magnetische Quantenzahl m

Die magnetische Quantenzahl m steht für die räumliche Orientierung der Orbitale. Die magnetische Quantenzahl kann ganzzahlige Werte von −l bis +l annehmen. Orbitale könne somit $2 \cdot l + 1$ (Tab. 2.2) räumliche Orientierungen aufweisen. Beispielsweise kann das p-Orbital ($l = 1$) drei Orientierungen im Raum (−1, 0, +1) einnehmen. Die Nebenquantenzahl $l = -1$ entspricht einer Orientierung des p-Orbitals in x-Achse (Abb. 2.12).

2.6.4 Spinquantenzahl s

Ein Orbital kann höchstens zwei Elektronen aufnehmen. Allerdings müssen diese sich im Spin unterscheiden.

Es blieb den Physikern Stern und Gerlach vorbehalten, die Quantelung des Elektronenspins 1921 experimentell nachzuweisen. Ein Strahl von Wasserstoffatomen (tatsächlich verwendeten Stern und Gerlach aus praktischen Gründen Silberatome) wird durch ein stark inhomogenes Magnetfeld geleitet. Bei ausgeschaltetem Magnetfeld wird nur eine Bande auf einem Detektionsschirm beobachtet. Schaltet man das Magnetfeld ein, spaltet der Strahl in zwei Banden gleicher Intensität auf.

Es muss eine Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und den Wasserstoffatomen geben. Was ist die Erklärung dafür? Das einzige Elektron des Wasserstoffatoms dreht sich um seine eigene Achse und erzeugt dadurch ein magnetisches Feld, wodurch sich die einzelnen Wasserstoffatome wie schwache Magnete verhalten. Da im Stern-Gerlach-Versuch zwei Banden gleicher Intensität beobachtet werden, muss es zwei Spinzustände des Elektrons geben. Plakativ gesprochen weisen 50 % der Elektronen eine Rotation im Uhrzeigersinn ($s = +½$) und die anderen 50 % gegen den Uhrzeigersinn ($s = -½$) auf. Somit resultieren zwei Arten von Wasserstoffatomen, deren Magnetfelder zwar gleiche Stärke, aber entgegengesetzte Richtung aufweisen. Aufgrund der entgegengesetzten Magnetfelder werden die beiden Wasserstofftypen im magnetischen Feld aufgespalten.

Insgesamt beträgt für die Elektronenschale n die Gesamtzahl an Orbitalen n^2. Da in einem Orbital prinzipiell zwei Elektronen platziert werden können, kann eine Hauptschale n maximal $2 \cdot n^2$ Elektronen aufnehmen (letzte Spalte in Tab. 2.3).

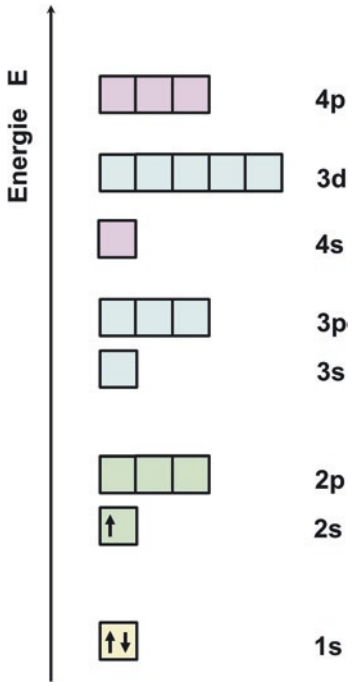


Abb. 2.13 Verteilung der drei Elektronen des Lithiumatoms auf Orbitale unterschiedlicher Energieniveaus

2.6.5 Mehrelektronenatome

Mit der Schrödinger-Gleichung lassen sich quantitativ nur die Orbitale des Wasserstoffatoms berechnen. Die Lösungen ergeben, dass der Energieinhalt der Wasserstofforbitale einzig und allein von der Hauptquantenzahl n abhängt. Das bedeutet z. B., dass das s-Orbital und die drei p-Orbitale der 2. Elektronenschale ($n = 2$) auf dem gleichen Energieniveau angesiedelt sind.

Qualitativ lassen sich die Lösungen der Schrödinger-Gleichung auch auf Mehrelektronensysteme, d. h. auf schwerere Atome als Wasserstoff übertragen. Jedoch führt die elektronische Abstoßung der Elektronen dazu, dass im Gegensatz zum Wasserstoff die Unterschalen unterschiedliche Energieniveaus aufweisen (Abb. 2.13).

Generell gilt für eine Hauptschale n, dass die Energie der Unterschalen mit zunehmender Nebenquantenzahl l zunimmt. d-Orbitale weisen einen größeren Energieinhalt auf als p-Orbitale, und diese wiederum einen höheren als s-Orbitale ($E_{n,d} > E_{n,p} > E_{n,s}$).

Die Aufspaltung der Energieniveaus von Orbitalen unterschiedlicher Nebenquantenzahlen führt sogar dazu, dass das 3d-Orbital ein höheres Energieniveau aufweist als das 4s-Orbital, obwohl dieses von Haus aus einer höheren Elektronenschale ($n = 4$) angehört ($E_{3,d} > E_{4,s}$, Abb. 2.13, Abb. 3.6).

2.7 Atome – Größe und Masse variieren elementabhängig

Obwohl in den vorherigen Abschnitten bereits Angaben zur Größe und Masse von Elementarteilchen und Atomen gemacht wurden, ist es nach all den theoretischen Betrachtungen und Modellen hilfreich, diese nochmals kompakt zusammenzufassen.

Tab. 2.4 Absolute Größen und Massen von Elementarteilchen, Atomen und Molekülen

	Absolute Masse [kg]	Atomare Masseneinheiten [u]	Absolute Größe [m]
Elektron	$\sim 9{,}11 \cdot 10^{-31}$	~1/1836	$\sim 10^{-19}$
Nucleonen – Proton, Neutron	$\sim 1{,}67 \cdot 10^{-27}$	~1	$\sim 10^{-15}$
Atomkern	$1{,}67 \cdot 10^{-27}$–$153 \cdot 10^{-27}$	1–92	10^{-15}–10^{-14}
Kleinstes Atom – Helium	$\sim 6{,}66 \cdot 10^{-27}$	~4	$\sim 0{,}6 \cdot 10^{-10}$
Größtes Atom – Cäsium	$\sim 2{,}21 \cdot 10^{-25}$	~133	$\sim 6{,}0 \cdot 10^{-10}$
Leichtestes Atom – Wasserstoff	$\sim 1{,}67 \cdot 10^{-27}$	~1	$\sim 1{,}1 \cdot 10^{-10}$
Schwerstes Atom – Uran	$\sim 3{,}95 \cdot 10^{-25}$	~238	$\sim 2{,}8 \cdot 10^{-10}$
Riesenmolekül – PG5	$\sim 3{,}33 \cdot 10^{-19}$	~200.000.000	$\sim 100 \cdot 10^{-10}$

2.7.1 Größe

Mit den Annahmen des Bohr-Modells haben wir für das Wasserstoffatom einen Radius von 52,9 pm $(1\ \text{pm} = 10^{-12}\text{m})$ errechnet (▶ Abschn. A.1). Noch kleiner ist nur das Heliumatom (^4_2He, $Z = 2$) mit einem Radius von lediglich 31 pm. Die zwei Protonen ($Z = 2$) im Kern des Heliumatoms haben eine stärkere Anziehungskraft auf die Elektronen in der 1. Schale ($n = 1$) als das alleinige Proton im Kern des Wasserstoffatoms. Somit kreisen die Elektronen des Heliumatoms in geringerer Distanz um den Atomkern als im Wasserstoffatom.

Nach dem Schrödinger-Modell lassen sich Elektronen nicht exakt lokalisieren, sondern müssen als „verschmierte" Elektronenwolke verstanden werden. Die Orbitale (Abb. 2.12) geben den Aufenthalt von Elektronen nur mit 90 %iger Wahrscheinlichkeit wieder. Folglich haben Atome keine klar abgegrenzte Form. Die Größe von Atomen wird deshalb durch Abstandsmessung zweier gleicher miteinander verbundener Atome ermittelt. Die Hälfte des Abstands entspricht dann dem Atomradius. Eines der größten Atome ist Cäsium mit einem Radius von 298 pm.

Da Licht ein Wellenlängenspektrum von 400–700 nm (Abb. 2.4) aufweist, also um den Faktor 1000 größer ist als Atome, können Atome nicht mit einem Lichtmikroskop beobachtet werden. Um ein Gefühl für die Größe von Atomen zu bekommen, dient der Vergleich mit dem menschlichen Haar. Es hat eine Dicke von ca. 0,1 mm, was dem Durchmesser von 1 Mio. Atomen entspricht.

2.7.2 Masse

Wie bereits Rutherford festgestellt hat, ist nahezu sämtliche Masse auf den relativ kleinen Atomkern konzentriert (Tab. 2.4). Die Elektronenschale mit den Elektronen trägt nur 0,02 % zur Gesamtmasse bei, kann also vernachlässigt werden (▶ Abschn. 2.3, Tab. 2.1). Die Kerne bestehen aus Neutronen und Protonen, die in erster Näherung die gleiche Masse von $1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg bzw. eine atomare Masseneinheit u aufweisen. Das Wasserstoffatom als leichtestes Atom verfügt über nur ein einziges Proton im Kern und hat damit eine absolute Masse von lediglich $1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg (≈ 1 u). Das schwerste natürlich vorkommende Element Uran hat 238 Nucleonen im Kern und eine Absolutmasse von $238 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} \approx 4 \cdot 10^{-25}\ \text{kg}$. Siehe auch ▶ Exkurs 2.2.

Atome gleicher aber auch unterschiedlicher Elemente können sich durch chemische Bindung zu Molekülen, den kleinsten Einheiten chemischer Verbindungen, verknüpfen (▶ Kap. 4). Eines der schwersten und größten Moleküle, das Chemiker je gezielt synthetisiert haben, ist das sogenannte Polymer der 5. Generation (PG5). Das Polymer besteht aus über 10.000 Monomereinheiten (▶ Abschn. 21.2), die durch Polymerisation zu dem Riesenmolekül verknüpft wurden. Der Durchmesser des hochverzweigten Moleküls beträgt 10 nm bei einer Masse äquivalent zu 200 Mio. Wasserstoffatomen.

2.7.3 Form von Atomen

Im freien Zustand weisen Atome kugelförmige Gestalt auf. Wirkt dagegen ein elektrisches Feld ein, kann es zu Abweichungen von der Kugelgestalt kommen. So hat man festgestellt, dass das stark unsymmetrische elektrische Feld der Eisenatome in Pyritkristallen (Abb. 2.14) zur ellipsoiden Verzerrung der Schwefelatome führt.

Abb. 2.14 Pyrit, Katzengold (FeS_2) weist stark deformierte Schwefelatome auf (© Jonnysek/Fotolia)

Exkurs 2.2

Der König und der Schachspieler – Goldatome als Ausweg aus dem Dilemma

König Sheram wollte Dahor für die Erfindung des Schachspiels fürstlich belohnen und gestattete ihm einen Wunsch. Dahor äußerte ein scheinbar bescheidenes Ansinnen. Er wünschte sich auf dem ersten Feld des Schachbretts ein Weizenkorn, auf dem zweiten Feld zwei Körner, auf dem dritten Feld vier Körner, auf dem vierten Feld acht Körner, usw. König Sheram lachte und glaubte, diesen Wunsch leicht erfüllen zu können. Aber bereits am nächsten Tag erklärte ihm sein Buchhalter, dass es im ganzen indischen Reich nicht so viel Weizen gäbe, um den Wunsch Dahors erfüllen zu können.

Welch eine Blamage. Wie hätte sich König Sheram aus dem Dilemma befreien können? Er hätte z. B. Dahor anbieten können, dass er statt Weizenkörner Goldatome auf das Schachbrett legt. Auf das erste Feld ein Goldatom, auf das zweite Feld zwei Goldatome, auf das dritte Feld vier Goldatome und bei jedem weiteren Feld die jeweils doppelte Anzahl an Atomen im Vergleich zum vorherigen Feld. Gold ist ja schließlich wertvoller als Weizen, vielleicht hätte sich Dahor darauf eingelassen. Aber wie viel Gold hätte Dahor dann wirklich erhalten? Wir müssen zuerst ausrechnen, wie viel Goldatome auf dem Schachbrett abzulegen sind:

Anzahl = $1 + 2 + 4 + 8 + 16 + 32 + 64 + 128 + 256 + \ldots = 2^{64} - 1 = 18.446.744.073.709.551.615$ Goldatome

Welcher Masse würde diese immense Anzahl an Goldatomen entsprechen? Gold hat 197 Nucleonen (Neutronen und Protonen) im Kern und somit eine absolute Masse von. $197 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg $\approx 3{,}29 \cdot 10^{-25}$ kg. Somit haben die Goldatome auf dem Schachbrett eine Masse von $18.446.744.073.709.551.615 \cdot 3{,}29 \cdot 10^{-25}$ kg = 0,000.006.07 kg ≡ 6,07 mg

6,07 mg Gold hätte König Sheram problemlos aufbringen können, die Weizenmenge von ca. 900 Mrd. Tonnen dagegen nie.

2.8 Isotope – Atome eines Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl

Wir haben in ▶ Abschn. 2.5.5 die Schreibweise ${}^{A}_{Z}\mathrm{E}$ für einen definierten Atomkern, ein Nuclid kennengelernt. Dabei steht Z für die Anzahl der Protonen im Atomkern. Die Massenzahl (A) entspricht der Summe an Neutronen (N) und Protonen (Z) im Kern ($A = Z + N$).

A, Z und N sind *ganze* Zahlen, schließlich können ja nur ganze Protonen und Neutronen im Kern vorhanden sein.

Ein Blick ins Periodensystem der Elemente zeigt, dass im Unterschied zu Massenzahlen relative Atommassen (◘ Abschn. 5.1.3), also das Verhältnis der Masse eines Atoms zur atomaren Masseneinheit (u), nie ganzzahlig, sondern stets gebrochenzahlig sind. Beispielsweise hat Wasserstoff eine relative Atommasse von 1,008, Kohlenstoff von 12,011 und Stickstoff von 14,067.

Dies hat zahlreiche Gründe. Ein Grund dafür ist, dass Neutronen (1,009 u) und Protonen (1,007 u) nicht gleich schwer (◘ Tab. 2.1) und zudem etwas schwerer sind als eine atomare Masseneinheit (u). Es gibt jedoch noch einen weiteren Grund. Atome desselben Elements haben zwar stets die gleiche Protonenzahl (Z), können aber unterschiedliche Neutronenzahlen (N) und somit auch unterschiedliche Massenzahlen (A) aufweisen. Die verschiedenen Varianten von Atomen eines Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl nennt man **Isotope** (◘ Abb. 2.15).

Der Begriff Isotop (*iso*, griech. für gleich und *topos*, griech. für Stelle, Platz, Ort) wurde erstmalig von Frederick Soddy (englischer Chemiker, 1877–1956, Nobelpreis 1921) gebraucht und besagt, dass Isotope eines Elements die gleiche Protonenzahl (Z) aufweisen und deshalb am gleichen Platz im Periodensystem zu finden sind.

Betrachten wir das Element Chlor. In der Natur kommt Chlor in zwei Isotopen vor:

$$75{,}77\ \%\ \text{Isotop}\ {}^{35}_{17}\mathrm{Cl} \rightarrow 17\ \text{Protonen} + 18\ \text{Neutronen}$$

$$24{,}23\ \%\ \text{Isotop}\ {}^{37}_{17}\mathrm{Cl} \rightarrow 17\ \text{Protonen} + 20\ \text{Neutronen}$$

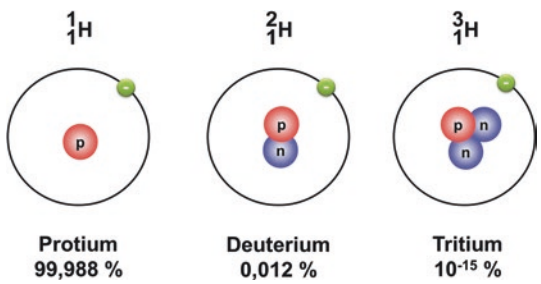
Die relative Atommasse von Chlor ist die Summe der verschiedenen Isotopenmassen, unter Berücksichtigung ihrer relativen Anteile. Somit ergibt sich für Chlor eine relative Atommasse von:

$$0{,}7577 \cdot 35 + 0{,}2423 \cdot 37 = 35{,}485$$

was sehr nahe an die exakte relative Atommasse von 35,453 heranreicht. Die Abweichung um 0,03 nach oben rührt von der Nichtberücksichtigung des Massendefektes her, der entsteht, wenn sich Nucleonen zu einem Atomkern verschmelzen (▶ Abschn. 15.4).

Selbst vom leichtesten Element Wasserstoff gibt es drei natürlich vorkommende Isotope. Das häufigste Isotop hat ein Proton ($Z = 1$) aber kein Neutron ($N = 0$) im Kern, sodass die Massenzahl (A) 1 beträgt. Es wird auch als Protium (griech.: das Erste) bezeichnet. Ungefähr jedes 10.000ste Wasserstoffatom – auch Deuterium (griech.: das Zweite) genannt – hat zusätzlich ein Neutron im Kern ($N = 1$), sodass sich eine Massenzahl von 2 ergibt. Das dritte Isotop des Wasserstoffs, Tritium ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$, kommt in der Natur nur in winzigsten Spuren vor. Tritium hat zwei Neutronen ($N = 2$) und ein Proton ($Z = 1$) im Kern (◘ Abb. 2.15).

Die einzelnen Isotope verhalten sich chemisch gesehen praktisch gleich, da sie ja die gleiche Ordnungszahl aufweisen, können sich aber in physikalischen Parametern wie Dichte, Siedepunkt, Molekülspektren, etc. erheblich unterscheiden. Früher wurde davon ausgegangen, dass Isotopenverteilungen weltweit identisch sind. Mittlerweile hat man durch moderne Analytik



◘ **Abb. 2.15** Die drei Isotope des Elements Wasserstoff

festgestellt, dass Isotopenverhältnisse leicht schwanken können. Diese Schwankungen können ausreichen, um die geographische Herkunft von Produkten über das Isotopenverhältnis zu bestimmen. So kann beispielsweise die relative Atommasse von Wasserstoff abhängig vom Protium-Deuterium-Verhältnis im Intervall 1,00784 bis 1,00811 variieren, was auch als H [1,00784, 1,00811] geschrieben wird. Im chemischen Alltag reicht es vollkommen aus, wenn mit dem gerundeten Wert 1,008 gerechnet wird.

Siehe auch ▶ Exkurs 2.3 zur Bedeutung verschiedener Uranisotope.

Exkurs 2.3

Isotope, Zentrifugen, Weltpolitik

Isotope sind nicht nur von akademischem Interesse, sondern haben große Bedeutung bis hinein in die aktuelle Weltpolitik. So war am 30.08.2012 in der Zeit Online folgende dpa-Meldung zu lesen:

» Der Iran hat nach Angaben der Vereinten Nationen die Zahl seiner Uran-Zentrifugen in einem unterirdischen Atomkomplex mehr als verdoppelt. In der stark befestigten Fordo-Anlage sei die Zahl der entsprechenden Maschinen seit Mai von 1.064 auf 2.140 gestiegen, teilte die Internationale Atomenergie-Agentur (IAEA) mit. Außerdem habe die Islamische Republik seit 2010 189 Kilogramm höher angereichertes Uran hergestellt. Im Mai habe die Menge noch 145 Kilogramm betragen. Fordo liegt in einem Berg und ist damit stärker vor einem Militärschlag geschützt.

Was haben Uranzentrifugen und angereichertes Uran mit Isotopen und der Weltpolitik zu tun?

Dazu muss man wissen, dass Natururan aus den Isotopen $^{235}_{92}U$ = U-235 (0,7 %) und $^{238}_{92}U$ = U-238 (99,3 %) besteht. Da nur U-235 eine Kernspaltungs-Kettenreaktion eingeht, muss für die Verwendung in Atomreaktoren das Isotop U-235 von 0,7 auf 4 % und für Atombomben sogar auf über 90 % angereichert werden.
Die Anreicherung erfolgt im sogenannten Gaszentrifugenverfahren.
Dazu führt man Uranmineral letztendlich in gasförmiges Uranhexafluorid (99,3 % $^{238}_{92}UF_6$ und 0,7 % $^{235}_{92}UF_6$) über und speist das Gas in eine senkrecht stehende, mit 70.000 Umdrehungen pro Minute rotierende Zentrifuge von 2 m Höhe und ca. 40 cm Durchmesser ein. Aufgrund der extrem hohen Zentrifugalkräfte reichert sich das schwerere $^{238}_{92}UF_6$ an der Zentrifugenwand an, während das um ca. 1 % leichtere $^{235}_{92}UF_6$ sich im Kernbereich nahe der Rotationsachse der Zentrifuge anreichert. Da die Anreicherung aufgrund der geringen Massendifferenz gering ist, werden Hunderte von Gaszentrifugen zu Kaskaden in Serie geschaltet. Das mit $^{235}_{92}U$ angereicherte Gas des Kernbereichs der ersten Zentrifuge wird abgesaugt und in der nächsten Gaszentrifuge weiter angereichert. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Konzentration an $^{235}_{92}UF_6$ erreicht ist.
Iran gibt offiziell zu, dass es Uran für die friedliche Nutzung der Kernenergie auf 5 % anreichert. Iran lässt allerdings seine Atomanlagen nicht durch die bei der UNO angehängte Internationale Atomenergieorganisation IAEO (engl. *International Atomic Energy Agency*, IAEA) überwachen. Entsprechende UN-Beschlüsse werden vom Iran nicht akzeptiert und IAEO-Kontrolleure nicht ins Land gelassen. Deshalb wird vom Ausland vermutet, dass der Iran die Anreicherung nicht nur bis 5 %, sondern über 90 % durchführt, um bombenfähiges $^{235}_{92}U$ zu gewinnen.
Schnell umlaufende Gaszentrifugen können weltweit nur von wenigen Firmen hergestellt werden. Nur beste Stahllegierungen oder Kohlefasercompounds halten den extremen Belastungen stand. Es ist verboten, solche Zentrifugen in Risikoländer zu exportieren. Trotzdem gerät solche Ausrüstung über dubiose Zwischenhändler dorthin.

2.9 Radioaktivität – Atomkerne zerfallen spontan

1896 machte der französische Physiker Antoine Henri Becquerel (1852–1908) eine merkwürdige Entdeckung. Uranerz schwärzte in einer geschlossenen, dunklen Schublade darin ebenfalls gelagerte Fotoplatten. Diese unsichtbare und energiereiche Strahlung war ein direkter Beleg für die Instabilität von Atomkernen. Marie Curie (polnische Physikerin, 1867–1934, Nobelpreis 1903 und 1911) und Pierre Curie (französischer Physiker, 1859–1906, Nobelpreis 1903) gelang es schließlich, aus dem Uranerz die stark radioaktiven Elemente Polonium und Radium zu isolieren. Marie Curie prägte auch den Begriff Radioaktivität (*radiare*, lat. für strahlen).

2.9.1 Radioaktivität – Was ist das?

Unter Radioaktivität versteht man die Eigenschaft von Atomen wie Uran, ohne äußere Einwirkung spontan zu zerfallen. Der Zerfall erfolgt unter Emission energiereicher Strahlung. Diese Strahlung entspringt direkt aus dem Atomkern und ist somit unabhängig von der chemischen Bindung des radioaktiven Elements. Da die resultierenden Atomkerne meist selbst wieder radioaktiv sind, setzt sich der radioaktive Zerfall solange fort, bis sich ein stabiler Atomkern gebildet hat. Dieses Phänomen bezeichnet man als radioaktive Zerfallsreihe.

Pierre Curie wies mit Ablenkungsversuchen im Magnetfeld nach, dass radioaktive Strahlung aus mehreren Komponenten besteht, die später dann als α, β- und γ-Strahlung identifiziert wurden (◘ Abb. 2.16). Der Energieinhalt der freigesetzten Strahlung ist um den Faktor 1000 größer als die bei einer chemischen Reaktion freigesetzte Reaktionsenergie.

2.9.2 α-Strahlung

α-Strahlung besteht aus zwei Protonen ($Z = 2$) und zwei Neutronen ($N = 2$), oder anders ausgedrückt aus zweifach positiv geladenen Heliumkernen (▶ Abschn. 12.8). In der Luft hat sie eine Reichweite von 8 cm. α-Strahlung kann bereits mit einem Blatt Papier (◘ Abb. 2.18) abgeschirmt werden. α-Zerfall tritt insbesondere bei Kernen mit sehr hoher Protonenzahl wie Uran auf. Ein Beispiel für α-Strahler ist das Nuclid $^{238}_{92}U$. Uran-238 zerfällt unter Abgabe eines Heliumkerns (α-Strahlung) in Thorium-234.

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{\alpha-\text{Zerfall}} {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\alpha$$

Das α-Teilchen wird aus dem Urankern mit einer Geschwindigkeit von 20.000 km/s emittiert.

2.9.3 β-Strahlung

β-Strahlung besteht wie α-Strahlung aus Teilchen. Bei der Umwandlung eines Neutrons in ein Proton werden aus dem Kern – nicht aus der Elektronenhülle – Elektronen mit einer Geschwindigkeit von 90 % der Lichtgeschwindigkeit (ca. 270.000 km/s) herausgeschleudert. In Luft verfügen diese Elektronen eine Reichweite von einem Meter. β-Strahlung lässt sich mit einem 4 mm dicken Aluminiumblech abschirmen (Abb. 2.18).

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \xrightarrow{\beta-\text{Zerfall}} {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$$

β-Zerfall erfolgt, wenn Kerne wie C-14 über einen relativen Neutronenüberschuss verfügen. So weist das Isotop C-14 zwei Neutronen mehr auf als das in der Natur zu 99 % vorkommende stabile Kohlenstoffnuclid C-12. Durch β-Zerfall stabilisiert sich das labile C-14 zu stabilem N-14.

2.9.4 γ-Strahlung

γ-Strahlung ist im Unterschied zu α- und β-Strahlung keine Korpuskularstrahlung, sondern eine energiereiche elektromagnetische Strahlung von hoher Durchdringungskraft. Eine Abschirmung ist nur mit meterdicken Betonwänden oder dicken Bleiplatten möglich. γ-Strahlung ist meist eine Begleiterscheinung des α- und β-Zerfalls von Atomkernen und breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Im Unterschied zur α- und β-Strahlung wird γ-Strahlung nicht von magnetischen Feldern abgelenkt (Abb. 2.16).

2.9.5 Halbwertszeit (t_H)

Die Halbwertszeit t_H eines radioaktiven Elements beschreibt die Zeitspanne, in welcher die Hälfte der radioaktiven Atomkerne zerfällt bzw. in der die Aktivität der Strahlung um die Hälfte abnimmt. Die Halbwertszeit ist elementspezifisch und kann von einigen Mikrosekunden bis zu 10^{14} Jahren betragen. Beispielsweise beträgt die Halbwertszeit für den Zerfall des in der Natur vorkommenden C-14 Nuclids 5730 Jahre.

Die Einheit Becquerel (Bq) entspricht dem Zerfall eines Atomkerns pro Sekunde. D. h. eine Aktivität von 100 Bq besagt, dass pro Sekunde 100 Atomkerne zerfallen. Übrigens weist der Mensch eine Eigenradioaktivität von ca. 9000 Bq auf.

Misst man die Aktivität (A) der radioaktiven Strahlung in Abhängigkeit der Zeit $A(t)$, und normiert die Strahlung zum Zeitpunkt null ($t = 0$) auf 100 %, so ergibt sich die Abklingkurve in Tab. 2.5 und Abb. 2.17.

Das bedeutet, am Ende jeder Halbwertszeit beträgt die Aktivität nur noch die Hälfte wie zu Beginn der Halbwertszeit.

Für den Kurvenverlauf der Abb. 2.17 gilt (hier ohne Herleitung) folgender mathematischer Zusammenhang:

$$A(t) = A_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_H}}$$

Mit:

$A(t)$: Aktivität zum Zeitpunkt t, Bq
A_0: Aktivität zum Zeitpunkt $t = 0$, Bq
t: verstrichene Zeit, a
t_H: Halbwertszeit des Radionuclids, a

Diese Gleichung ermöglicht beispielsweise die Altersbestimmung organischer Substanzen mit der Radiokarbonmethode (▶ Exkurs 2.4).

Tab. 2.5 Abnahme der Aktivität der radioaktiven Strahlung mit der Zeit

T	0	$1 \cdot t_H$	$2 \cdot t_H$	$3 \cdot t_H$	$4 \cdot t_H$	$5 \cdot t_H$
$A(t)$ (%)	100	50	25	12,5	6,25	3,125

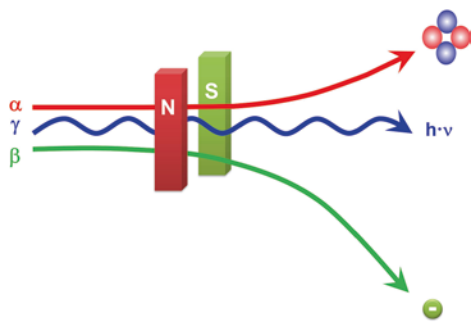


Abb. 2.16 Verhalten radioaktiver Strahlung im Magnetfeld

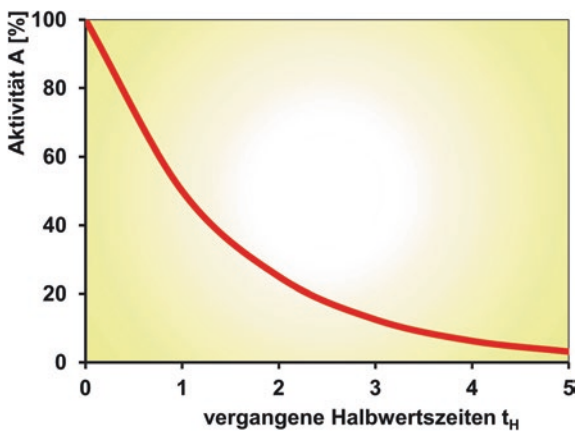


Abb. 2.17 Radioaktiver Zerfall: pro Halbwertszeit zerfallen 50 % der Kerne

Exkurs 2.4

„Ötzi" und die Radiokarbonmethode

1991 legte ein abschmelzender Gletscher am Tisenjoch in den Ötztaler Alpen einen Toten frei. Der Zustand der Leiche und dessen Kleider ließen darauf schließen, dass die Leiche schon seit Jahrhunderten, wenn nicht Jahrtausenden, im Eis gelegen haben musste. Zur konkreten Altersbestimmung setzte man die 1941 von dem amerikanischen Chemiker und Geophysiker Willard F. Libby (Nobelpreis 1960) entwickelte Radiokarbon- oder Kohlenstoff-14-Methode (C-14) ein.

Die hauptsächlich von der Sonne stammende kosmische Strahlung erzeugt in der obersten Atmosphärenschicht Neutronen, die durch Kollision mit dem Stickstoffnuclid N-14 das Kohlenstoffisotop C-14 generieren.

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{p}$$

Somit existieren in der Atmosphäre die drei Kohlenstoffisotope C-12 (98,89 %), C-13 (1,11 %) und C-14 (0,000.000.000.1 %). Das Isotopenverhältnis C-12 zu C-13 zu C-14 ist in erster Näherung seit hunderttausenden Jahren konstant. Alle drei Kohlenstoffisotope reagieren mit Luftsauerstoff (O_2) zu Kohlenstoffdioxid (CO_2), das durch Fotosynthese von Pflanzen und über die Nahrungskette letztendlich auch vom Menschen aufgenommen wird. Durch Nahrungsaufnahme, Ausatmen, etc. stellt sich eine für das Lebewesen spezifische Gleichgewichtskonzentration an radioaktivem Kohlenstoffisotop C-14 ein. Die Konzentration C-14 für den lebenden menschlichen Körper (A_0) ist bekannt. Sobald ein Lebewesen (Mensch, Tier, Pflanze) stirbt, nimmt es kein „frisches" C-14 mehr auf, sodass deren C-14-Konzentration mit der Zeit abnimmt, da ja das Nuclid C-14 mit einer Halbwertszeit von ca. 5730 Jahren ($t_H = 5730$ a) zerfällt.

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \xrightarrow{t_H = 5730\,\mathrm{a}} {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$$

Je länger „Ötzi" im Eis lag, umso geringer wurde dessen Restaktivität $A(t)$ an C-14. Für „Ötzi" wurde eine Restaktivität von 53 % ermittelt. Jetzt muss nur noch obige Gleichung nach t aufgelöst oder der Wert in Abb. 2.17 eingetragen werden, dann kann der Todeszeitpunkt „Ötzi" berechnet werden:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right)}{\ln\left(\frac{1}{2}\right)} \cdot t_H = \frac{\ln\left(\frac{53\,\%}{100\,\%}\right)}{\ln\left(\frac{1}{2}\right)} \cdot 5730\,\mathrm{a} = 5248\,\mathrm{a}$$

Das bedeutet, dass „Ötzi" vor ca. 5250 Jahren, unter Berücksichtigung der Methodengenauigkeit etwa 3235 ± 100 Jahre vor Christi verstorben ist.

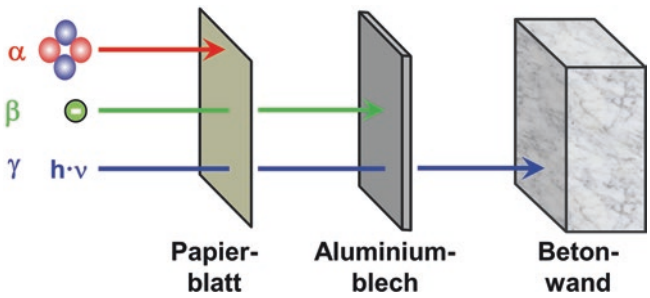


Abb. 2.18 Abschirmung von α-, β-, γ-Strahlung mit Papierblatt, Aluminiumblech bzw. Betonwand

2.9.6 Physiologische Wirkung radioaktiver Strahlung

Die zerstörerische Wirkung von radioaktiver Strahlung kann entweder durch äußere Einwirkung auf den menschlichen Körper oder im Körperinneren durch Aufnahme (Inkorporation) von radioaktiven Stoffen über die Nahrung oder Atemluft erfolgen. α-, β-, γ-Strahlung haben unterschiedlich starke biologische Wirkung, die auch noch von Organ zu Organ unterschiedlich ist. Als Maß für die biologische Wirkung, das all diese Effekte berücksichtigt, wird das Sievert (Sv) verwendet.

Radioaktivität gibt es seit der Entstehung der Erde. Somit hat sich der Mensch an eine Grundstrahlung angepasst. Die Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland ist einer durchschnittlichen jährlichen Strahlung von ca. 4 Tausendstel Sievert (4 mSv) ausgesetzt. Die Hauptkomponenten sind:

- 1,8 mSv durch Röntgendiagnostik,
- 1,1 mSv durch Radongas (natürlichen Ursprungs),
- 0,3 mSv durch kosmische Höhenstrahlung,
- 0,3 mSv durch Erdstrahlung,
- 0,4 mSv durch Nahrungsaufnahme.

Die Belastung durch den Fallout der Atombombenversuche, die bis in die 1960er Jahre in der Erdatmosphäre durchgeführt wurden, und den Reaktorunfall von Tschernobyl 1986 ist zwar nachweisbar, beträgt in Deutschland aber weniger als 0,02 mSv jährlich. Übrigens: Ein Raucher, der regelmäßig 20 Zigaretten pro Tag raucht, setzt sich einer zusätzlichen Strahlungsbelastung von 9 mSv pro Jahr aus.

Es gibt Regionen in Brasilien mit einer Strahlungsdosis bis zu 200 mSv pro Jahr. Erste Krankheitssymptome im Blutbild zeigen sich bei einer einmaligen Ganzkörperbestrahlung von 300 mSv. Bei einer einmaligen Dosis von 1000 mSv treten vorübergehend Haarausfall und Übelkeit auf. Ab einer einmaligen Dosis von ca. 6000 mSv tritt ohne medizinische Behandlung der Tod ein. Die hohe Strahlenbelastung führt zu einer starken Temperaturerhöhung des Körpers, wodurch Zellen irreversibel zerstört werden.

Der Unterschied zwischen externer und interner Strahlenexposition wird am Nuclid Polonium-210 mit einer Halbwertszeit von 20 Wochen deutlich. Polonium-210 ist ein α-Strahler, der von außen keine gesundheitsschädliche Wirkung auf den Menschen ausübt, da α-Strahlung in Luft nur eine Reichweite von wenigen Zentimetern aufweist und zusätzlich bereits von der äußersten Hautschicht abgeschirmt wird. Ganz anders, wenn Polonium-210 durch Nahrungsaufnahme in den Körper gelangt. Die harte α-Strahlung führt zur Zerstörung roter Blutzellen, sodass nach wenigen Tagen der Tod eintritt. Traurige Berühmtheit erlangte der Fall Alexander Litwinenko, der 2006 unter dubiosen Umständen durch Zugabe von Polonium-210 in den Tee strahlenkrank wurde und nach wenigen Tagen verstarb.

2.10 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Atom, Proton, Protonenzahl, Nucleonenzahl, Elektron, Neutron, Massenzahl, Bohr-Atommodell, Bohr-Postulate, Wasserstoff-Elektronenübergänge, Hauptquantenzahl, Nebenquantenzahl, magnetische Quantenzahl, Isotop, Radioaktivität, α-, β-, γ-Strahlung, Halbwertszeit, Radiokarbonmethode.

Verständnisfragen

Übung 1
Erklären Sie die Begriffe Element, Atom, Isotop, Nuclid.

Übung 2
Ein Mann wiegt 100 kg. Welchen Radius hätte eine Kugel, wenn man alle in ihm enthaltenen Atomkerne dicht packen könnte? Annahmen: Dichte Mensch ca. 1 kg/l, Atomkerndurchmesser $= 10^{-14}$ m, Atomdurchmesser $= 10^{-10}$ m.

Übung 3
Beschreiben Sie das Bohrsche Atommodell.
Erläutern Sie die Bohrschen Postulate.

Übung 4
Vervollständigen Sie die Tabelle, benutzen Sie dazu ein Periodensystem der Elemente.

Elementsymbol	Protonenzahl Z	Neutronenzahl N	Massenzahl A	Elektronenzahl	Ladung
Fe^{2+}	26	30	56	24	2+
	14		28		4+
		12	23		0
	3		7	2	
		22		18	0
			235	86	6+

Übung 5
In der Natur gibt es drei stabile Magnesiumisotope: Mg-24 mit 79 %, Mg-25 mit 10 % und Mg-26 mit 11 % Häufigkeit. Berechnen Sie die relative Atommasse für Magnesium.

Übung 6
Es gibt zwei stabile Thalliumisotope, Tl-203 und Tl-205. Die relative Atommasse von Thallium beträgt 204,4. Berechnen Sie die Häufigkeiten der Isotope Tl-203 und Tl-205.

Übung 7
Was versteht man unter einem Orbital? Durch welche drei Quantenzahlen ist ein Orbital definiert und was sagen die einzelnen Quantenzahlen aus?

Übung 8
Was ist Radioaktivität?

Übung 9
Beschreiben Sie α-, β- und γ-Strahlung! Wie kann man sich gegen die einzelnen Strahlungsarten schützen? Ein Präparat strahlt radioaktiv. Die Strahlung kann nicht mit Papier, jedoch mit einem dünnen Blech abgeschirmt werden. Um welche Strahlung handelt es sich?

Übung 10
Was versteht man unter Halbwertszeit? Wie viel Prozent an radioaktiven Nucliden sind nach vier Halbwertszeiten noch vorhanden?

Übung 11
Das Plutoniumisotop Pu-229 hat eine Halbwertszeit von 90 s. Mit welcher Wahrscheinlichkeit zerfällt ein Pu-229 Kern in 90 s? Falls der Kern in diesem Zeitraum nicht zerfällt, mit welcher Wahrscheinlichkeit zerfällt er in den nächsten 90 s. Was entsteht als erstes Zerfallsprodukt, wenn Pu-229 einen α-Zerfall erleidet?

Das Periodensystem – Anordnung der Elemente nach drei Ordnungskriterien

3.1 Dmitrij Mendelejew – Vater des modernen Periodensystems – 32

3.2 Ordnungszahl, Periodenzahl, Gruppenzahl – die Ordnungskriterien des PSE – 33

3.2.1 Ordnungszahl – 33

3.2.2 Periodenzahl – 33

3.2.3 Hauptgruppenzahl – 33

3.2.4 Nebengruppenzahl – 34

3.2.5 Lanthanoide, Actinoide – 34

3.2.6 Metalle, Halbmetalle, Nichtmetalle – 34

3.3 Elektronenhülle – Orbitale werden sukzessive mit Elektronen aufgefüllt? – 34

3.3.1 Wasserstoff und Helium – 37

3.3.2 Valenzorbitale – 37

3.4 Periodische Verläufe im PSE – Atomradius, Ionisierungsenergie, Elektronegativität – 37

3.4.1 Atomradius – 37

3.4.2 Ionisierungsenergie – 38

3.4.3 Elektronegativität – 40

3.5 Lernkontrolle – 40

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_3

3.1 Dmitrij Mendelejew – Vater des modernen Periodensystems

Mitte des 19. Jahrhunderts gab es zwar die Theorie von Atomen als kleinste unteilbare Einheiten der Elemente, aber keine konkreten Vorstellungen über die Struktur dieser Teilchen. Von den 92 natürlich vorkommenden Elementen kannte man lediglich 60; sämtliche Edelgase waren noch unentdeckt. Es war bereits damals klar, dass die Atome unterschiedlicher Elemente verschiedene Massen aufweisen. Erst die Festlegung der relativen Atommassen auf dem Karlsruher Kongress 1860, dem ersten internationalen Symposium für moderne Chemie, brachte den Durchbruch in den Bemühungen, Ordnung und Regelmäßigkeiten zwischen den Elementen herzustellen.

Dmitrij Mendelejew (1834–1907, Abb. 3.1), führender russischer Chemiker seiner Zeit aus St. Petersburg, veröffentlichte 1869 als Erster eine Elemententafel (Abb. 3.2), dessen Grundstruktur sich noch im modernen **Periodensystem der Elemente** (PSE) wiederfindet. Er teilte die damals bekannten 63 Elemente nach aufsteigender Atommasse und gemäß ihren periodischen chemischen Eigenschaften in acht vertikale Gruppen ein. Dabei verglich er die Kristallform analoger Verbindungen und das chemische Reaktionsverhalten der Elemente mit Wasserstoff und Sauerstoff. Mendelejew war so von seinem System überzeugt, dass er Lücken für die noch zu entdeckenden Elemente Germanium, Gallium und Scandium offen ließ. Er prognostizierte sogar die Eigenschaften der fehlenden Elemente mit überraschender Genauigkeit. Beispielsweise sagte er für Germanium – er nannte es Eka-Silicium – eine relative Atommasse von 72 und eine Dichte von 5,5 g/cm³ voraus. Dem deutschen Chemiker Clemens Winkler war es 1884 vorbehalten, Germanium zu isolieren. Die experimentellen Kenndaten relative Atommasse 72,3 und Dichte 5,3 g/cm³ waren nahezu deckungsgleich mit der Prognose von Mendelejew. Spätestens zu diesem Zeitpunkt hatten es Mendelejew und sein Periodensystem der Elemente zu internationalem Ruhm und Anerkennung geschafft. Mendelejews PSE wies aber noch Schwächen auf. So wurden beispielsweise in der 1. Gruppe Kupfer, Silber und Gold trotz stark unterschiedlicher Eigenschaften den Elementen Lithium und Natrium zugeordnet. Für die Edelgase, die man 1869 noch nicht

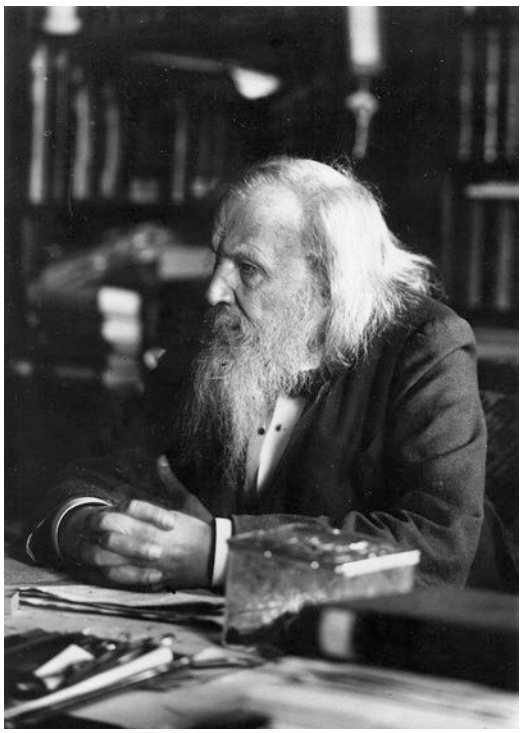


Abb. 3.1 Dmitrij Mendelejew, russischer Chemiker, fotografiert 1897 (© Serge Lachinov – Dimitrij Mendelejeev, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:DIMendeleevCab.jpg)

Reihen	Gruppe I. $\frac{}{R^2O}$	Gruppe II. $\frac{}{RO}$	Gruppe III. $\frac{}{R^2O^3}$	Gruppe IV. $\frac{RH^4}{RO^2}$	Gruppe V. $\frac{RH^3}{R^2O^5}$	Gruppe VI. $\frac{RH^2}{RO^3}$	Gruppe VII. $\frac{RH}{R^2O^7}$	Gruppe VIII. $\frac{}{RO^4}$
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

Abb. 3.2 Periodensystem von Dmitrij Mendelejew 1871 (aus: Annalen der Chemie und Pharmacie, VIII. Supplementband 1871, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodensystem_Mendelejews.jpg)

kannte, gab es überhaupt keine sinnvolle Zuordnung. Außerdem konnte die strenge Anordnung in Achterreihen mit der Entdeckung neuer Elemente nicht aufrechterhalten werden.

Den Brückenschlag von Mendelejews PSE zum modernen Periodensystem schaffte der geniale englische Physiker Henry Moseley (1887–1915). Er konnte durch Röntgenspektroskopie an den einzelnen Elementen zeigen, dass das oberste Ordnungskriterium für die Elemente im PSE nicht wie Mendelejew annahm die relative Atommasse, sondern die Anzahl der Protonen im Kern (Z) ist. Deshalb wird die Protonenzahl (Z) auch als Ordnungszahl bezeichnet. Moseleys Forschungsresultate deckten noch einige weiße Flecken im PSE (z. B. Z = 72, Hafnium) auf und zeigten, dass die von Mendelejew benachbart eingereihten Atome Ni und Co ihre Plätze tauschen mussten. Die richtige Reihenfolge ist somit Co (Z = 27) vor Ni (Z = 28).

3.2 Ordnungszahl, Periodenzahl, Gruppenzahl – die Ordnungskriterien des PSE

Um die Systematik des modernen Periodensystems (Abb. 3.3) verstehen zu können, sind die drei Ordnungskriterien Ordnungszahl, Periodenzahl und Gruppenzahl wesentlich.

3.2.1 Ordnungszahl

Wie leicht zu erkennen ist, sind im PSE (Abb. 3.3) die einzelnen Elemente nach aufsteigender Protonenzahl (Z, tiefgestellter Index links vom Elementsymbol) geordnet. Die Protonenzahl Z wird deshalb auch Ordnungszahl genannt. Von Element zu Element nimmt die Anzahl der Protonen im Kern jeweils um eine Einheit zu. Die Anzahl der Protonen im Kern entscheidet über das Element bzw. alle Atome eines Elementes verfügen über die gleiche Protonenzahl.

3.2.2 Periodenzahl

Das Bohrsche Atommodell (▶ Abschn. 2.4) fordert, dass sich Elektronen auf unterschiedlichen diskreten Bahnen, den sog. Schalen, die durch die Hauptquantenzahl n spezifiziert werden, um den Atomkern bewegen.

Die horizontale Anordnung von Elementen im PSE wird als Periode bezeichnet. Die erste Periode enthält lediglich die zwei Elemente Wasserstoff und Helium. Die zweite Periode besteht bereits aus acht Elementen (Lithium bis Neon) und die sechste Periode aus 32 Elementen (Cäsium bis Radon). Warum die einzelnen Perioden unterschiedliche Anzahl von Elementen aufweisen, werden wir im ▶ Abschn. 3.3 verstehen.

Die Periodenzahl des PSE entspricht der Hauptquantenzahl n des Bohrschen Atommodells. Die Periodenzahl gibt Auskunft darüber, wie viele Schalen mit Elektronen besetzt sind, und welche Schale die Außenelektronen (Valenzelektronen) trägt. Beispielsweise befindet sich Iod (Z = 53) in der 5. Periode, somit befinden sich auf fünf Hauptschalen Elektronen, mit den Valenzelektronen auf der 5. Schale.

3.2.3 Hauptgruppenzahl

Die vertikalen Anordnungen von Elementen im PSE werden als Gruppen bezeichnet. Während Mendelejew nur acht Gruppen vorschlug, weist das moderne Periodensystem neben den acht Hauptgruppen (Abb. 3.3 grau hinterlegt) noch 10 Nebengruppen (Abb. 3.3, braun hinterlegt) und die Lanthanoiden und Actinoiden (Abb. 3.3, hellblau hinterlegt) auf.

Gruppenzahl (braun = Nebengruppenzahl grau = Hauptgruppenzahl)

Periodenzahl = Hauptquantenzahl n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}H$																	$_{2}He$
2	$_{3}Li$	$_{4}Be$											$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$	$_{10}Ne$
3	$_{11}Na$	$_{12}Mg$											$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$
4	$_{19}K$	$_{20}Ca$	$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$	$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$	$_{36}Kr$
5	$_{37}Rb$	$_{38}Sr$	$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc^{*}$	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$	$_{47}Ag$	$_{48}Cd$	$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{53}I$	$_{54}Xe$
6	$_{55}Cs$	$_{56}Ba$	$_{57}La^{1}$	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$	$_{79}Au$	$_{80}Hg$	$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi^{*}$	$_{84}Po^{*}$	$_{85}At^{*}$	$_{86}Rn^{*}$
7	$_{87}Fr^{*}$	$_{88}Ra^{*}$	$_{89}Ac^{*2}$	$_{104}Rf^{*}$	$_{105}Db^{*}$	$_{106}Sg^{*}$	$_{107}Bh^{*}$	$_{108}Hs^{*}$	$_{109}Mt^{*}$	$_{110}Ds^{*}$	$_{111}Rg^{*}$	$_{112}Cn^{*}$	$_{113}Nh^{*}$	$_{114}Fl^{*}$	$_{115}Mc^{*}$	$_{116}Lv^{*}$	$_{117}Ts^{*}$	$_{118}Og^{*}$

[1]Lanthanoide	$_{58}Ce$	$_{59}Ps$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm^{*}$	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$	$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Yb$	$_{71}Lu$
[2]Actinoide	$_{90}Th^{*}$	$_{91}Pa^{*}$	$_{92}U^{*}$	$_{93}Np^{*}$	$_{94}Pu^{*}$	$_{95}Am^{*}$	$_{96}Cm^{*}$	$_{97}Bk^{*}$	$_{98}Cf^{*}$	$_{99}Es^{*}$	$_{100}Fm^{*}$	$_{101}Md^{*}$	$_{102}No^{*}$	$_{103}Lr^{*}$

Abb. 3.3 Modernes Periodensystem der Elemente

Die letzte Ziffer der Hauptgruppenzahl (Abb. 3.3, grau hinterlegte Elemente) gibt an, wie viele Elektronen sich auf der äußersten Schale des Hauptgruppenelements befinden. Diese Außenelektronen werden auch als Valenzelektronen bezeichnet. Beispielsweise befindet sich Calcium (Z = 20) in der 2. Hauptgruppe und hat somit zwei Elektronen auf der äußersten Schale. Dagegen weist Chlor (Z = 17, 17. Hauptgruppe) sieben Elektronen auf der äußersten Schale auf.

Die Anzahl der Valenzelektronen ist eine wichtige Information für den Chemiker, da er damit Aussagen über das chemische Bindungsverhalten von Elementen treffen kann (▶ Kap. 4). Elemente der gleichen Gruppe weisen ähnliche chemische Eigenschaften auf.

Einige Hauptgruppen haben geläufige Familienbezeichnungen:

- Elemente der Hauptgruppe 1: Alkalimetalle,
- Elemente der Hauptgruppe 2: Erdalkalimetalle,
- Elemente der Hauptgruppe 16: Chalkogene,
- Elemente der Hauptgruppe 17: Halogene,
- Elemente der Hauptgruppe 18: Edelgase.

3.2.4 Nebengruppenzahl

Die Nebengruppen haben auf der äußersten Schale zwei Elektronen. Im Unterschied zu den Hauptgruppenelementen füllen sie von Element zu Element nicht die äußerste, sondern die zweitäußerste Schale mit Elektronen auf. Die Nebengruppenzahl gibt an, wie viele Elektronen sich auf den beiden äußersten Schalen befinden.

3.2.5 Lanthanoide, Actinoide

Diese Elemente weisen ebenfalls zwei Elektronen auf der äußersten Schale auf. Sie füllen die drittäußerste Schale mit Elektronen auf. Pro Periode gibt es 14 Lanthanoiden- resp. Actinoidenelemente.

3.2.6 Metalle, Halbmetalle, Nichtmetalle

Von den 92 natürlichen Elementen sind 69 Metalle (Abb. 3.4, hellblau hinterlegt), 9 Halbmetalle (gelb hinterlegt) und 16 Nichtmetalle (grün hinterlegt). Metalle und Nichtmetalle unterscheiden sich in Merkmalen wie Glanz, Duktilität, Dichte etc., die aber alle nicht eindeutig sind. So schwimmen Alkalimetalle auf Wasser, haben also eine Dichte kleiner als 1 g/cm³, und Iod, ein Nichtmetall, weist glänzende Oberflächen auf.

Das beste Unterscheidungsmerkmal zwischen Metall und Nichtmetall ist die elektrische Leitfähigkeit (Tab. 1.1). Typische Metalle wie Eisen (Fe) oder Aluminium (Al) haben eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung von 10 Mio. Siemens pro Meter, Nichtmetalle wie Schwefel (S) und Phosphor (P) von weniger als 10^{-15} S/m. Die Leitfähigkeit der Übergangs- oder Halbmetalle Germanium und Tellur liegt mit 0,001 mS/m im mittleren Bereich. Halbmetalle können je nach Umgebungsbedingungen metallischen und nichtmetallischen Charakter aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit von Halbmetallen nimmt im Unterschied zu Metallen mit steigender Temperatur zu (▶ Abschn. 4.4).

Der metallische Charakter nimmt in einer Gruppe von oben nach unten und in einer Periode von rechts nach links zu. Dadurch befinden sich die Metalle (hellblau hinterlegt) in Abb. 3.4 links von der Diagonale der „gelben" Halbmetalle und die grün hinterlegten Nichtmetalle rechts davon.

3.3 Elektronenhülle – Orbitale werden sukzessive mit Elektronen aufgefüllt?

Die Reihenfolge der Elemente im Periodensystems folgt dem Aufbau der Elektronenhülle. Die Verteilung der Elektronen in den Orbitalen wird als Elektronenkonfiguration bezeichnet. Die Elektronenkonfiguration entscheidet letztendlich über das chemische Reaktionsverhalten der einzelnen Elemente. Ordnet man

Gruppenzahl (braun = Nebengruppenzahl grau = Hauptgruppenzahl)

Periodenzahl = Hauptquantenzahl n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}H$																	$_{2}He$
2	$_{3}Li$	$_{4}Be$											$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$	$_{10}Ne$
3	$_{11}Na$	$_{12}Mg$											$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$
4	$_{19}K$	$_{20}Ca$	$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$	$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$	$_{36}Kr$
5	$_{37}Rb$	$_{38}Sr$	$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc^{*}$	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$	$_{47}Ag$	$_{48}Cd$	$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{53}I$	$_{54}Xe$
6	$_{55}Cs$	$_{56}Ba$	$_{57}La^{1}$	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$	$_{79}Au$	$_{80}Hg$	$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi^{*}$	$_{84}Po^{*}$	$_{85}At^{*}$	$_{86}Rn^{*}$
7	$_{87}Fr^{*}$	$_{88}Ra^{*}$	$_{89}Ac^{*2}$	$_{104}Rf^{*}$	$_{105}Db^{*}$	$_{106}Sg^{*}$	$_{107}Bh^{*}$	$_{108}Hs^{*}$	$_{109}Mt^{*}$	$_{110}Ds^{*}$	$_{111}Rg^{*}$	$_{112}Cn^{*}$	$_{113}Nh^{*}$	$_{114}Fl^{*}$	$_{115}Mc^{*}$	$_{116}Lv^{*}$	$_{117}Ts^{*}$	$_{118}Og^{*}$

[1]Lanthanoide	$_{58}Ce$	$_{59}Ps$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm^{*}$	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$	$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Yb$	$_{71}Lu$
[2]Actinoide	$_{90}Th^{*}$	$_{91}Pa^{*}$	$_{92}U^{*}$	$_{93}Np^{*}$	$_{94}Pu^{*}$	$_{95}Am^{*}$	$_{96}Cm^{*}$	$_{97}Bk^{*}$	$_{98}Cf^{*}$	$_{99}Es^{*}$	$_{100}Fm^{*}$	$_{101}Md^{*}$	$_{102}No^{*}$	$_{103}Lr^{*}$

Abb. 3.4 Metalle (blau), Halbmetalle (gelb) und Nichtmetalle (grün) im PSE

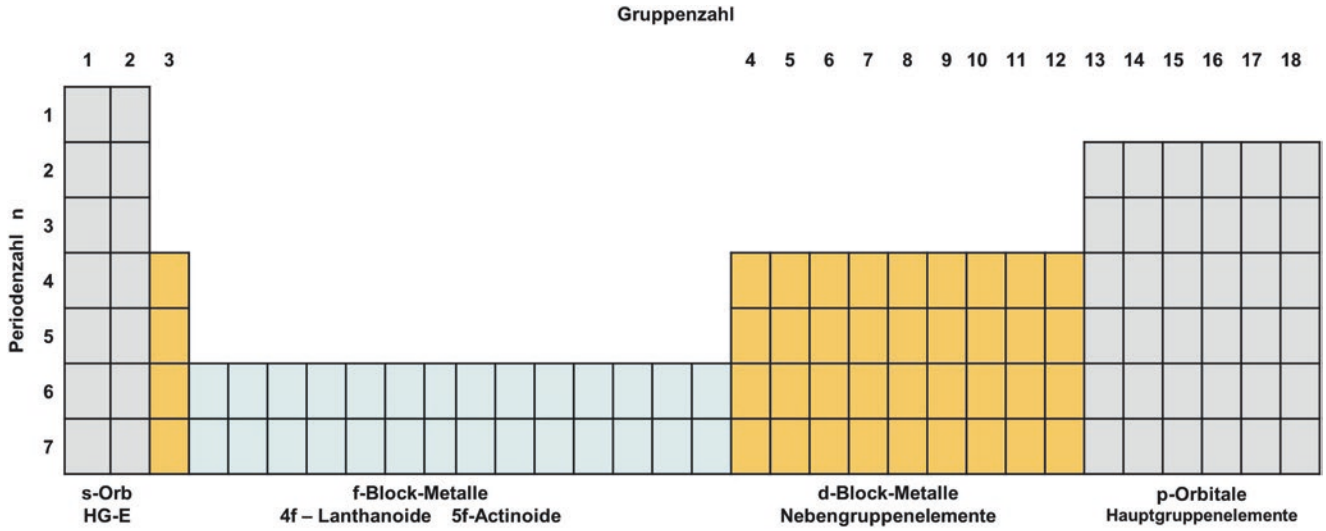


Abb. 3.5 Langversion des Periodensystem der Elemente (PSE)

die Elemente gemäß ihrer Kernladungszahl nebeneinander an und beginnt eine neue Periode, sobald die nächsthöhere Hauptquantenzahl mit Elektronen besetzt wird, dann erhält man das PSE mit seinen 18 Gruppen und 7 Perioden (Kurzversion: Abb. 3.4, Langversion: Abb. 3.5).

Nach welchen Regeln werden die einzelnen Orbitale mit Elektronen besetzt? Prinzipiell gilt, dass ein Elektron immer das energetisch niedrigste Orbital belegt, da dies dem stabilsten Zustand entspricht. Folgende Aufbauregeln helfen, die Struktur des PSE zu verstehen.

Regel 1

In der Elektronenhülle müssen Z Elektronen untergebracht werden.

Im Kern eines Elements befinden sich Z Protonen, also Z positive Elementarladungen. Ein Elektron trägt genau eine negative Elementarladung. Da Atome nach außen elektrisch neutral sind, müssen sich in der Elektronenhülle Z Elektronen befinden, um die Z Protonen des Kerns zu neutralisieren.

Regel 2

Die einzelnen Orbitale werden in der Reihenfolge ihrer Energieniveaus mit Elektronen besetzt.

Wie wir aus ▶ Abschn. 2.6 wissen, gliedert sich die Elektronenhülle nicht nur in Orbitale unterschiedlicher Hauptquantenzahl (n), sondern die Hauptschalen noch zusätzlich in Unterschalen (s-, p-, d-, f-Orbitale), spezifiziert durch die Nebenquantenzahl l. Zur Festlegung der energetischen Reihenfolge der Orbitale eignet sich das Madelung-Schema (Abb. 3.6).

Durch Folgen des roten Pfeilverlaufs können die Orbitale mit aufsteigendem Energieniveau direkt abgelesen werden. Somit sind die Orbitale in folgender Reihenfolge mit Elektronen zu besetzen:

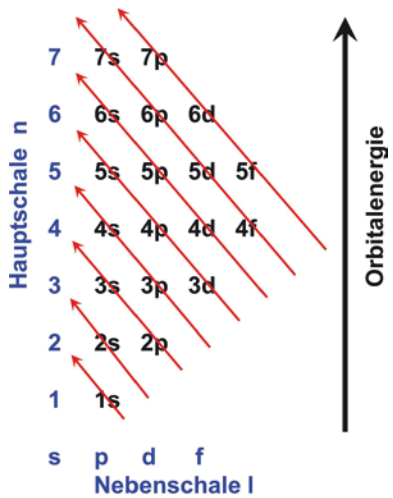


Abb. 3.6 Madelung-Schema zur Bestimmung der Orbitalenergieniveaus

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p.

Regel 3

Ein Orbital kann maximal zwei Elektronen aufnehmen (**Pauli-Prinzip**).

Dieser grundlegende Zusammenhang wurde von dem deutschen Physiker Wolfgang Pauli (1900–1958, Nobelpreis 1945) erkannt. In der Literatur ist dieser Zusammenhang als Pauli-Prinzip resp. Pauli-Verbot eingegangen. Gemäß Pauli unterscheiden sich Elektronen mindestens in *einer* Quantenzahl. Elektronen im gleichen Orbital (Kästchen in Abb. 3.7) müssen deshalb unterschiedlichen Spin aufweisen. In der Kästchenschreibweise wird dies mit Pfeil nach oben (Spinquantenzahl $s = +½$) und Pfeil nach unten ($s = -½$), symbolisiert.

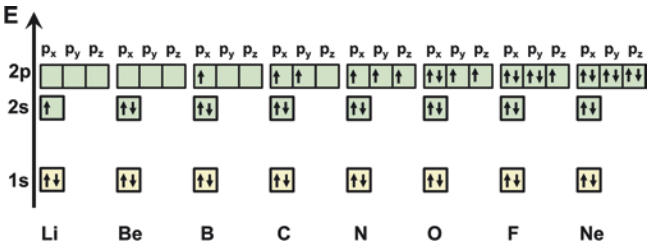


Abb. 3.7 Elektronenkonfiguration der Elemente der 2. Periode des PSE

Das Pauli-Verbot erklärt, warum die 1. Periode nur die zwei Elemente Wasserstoff und Helium enthält. Die 1. Schale verfügt nur über ein einziges Orbital, das 1s-Orbital, in dem nach Pauli nur zwei Elektronen untergebracht werden können. Die Elektronenhülle des Lithiums ($Z = 3$) beherbergt drei Elektronen. Da im 1s-Orbital nur zwei Elektronen Platz haben, muss das dritte Elektron im energetisch nächsthöheren 2s Orbital untergebracht werden. Die Elektronenkonfiguration von Lithium ist somit $1s^2 2s^1$ (Abb. 3.7).

Beryllium ($Z = 4$) komplettiert das 2s-Orbital mit dem 4. Elektron. Elektronenkonfiguration des Berylliums: $1s^2 2s^2$. Ab Bor ($Z = 5$) werden die p-Orbitale der 2. Schale besetzt. Die Elektronenkonfiguration des Bors ist $1s^2 2s^2 2p^1$.

Regel 4

Orbitale mit gleichem Energieniveau werden so besetzt, dass die Anzahl ungepaarter Elektronen gleichen Spins maximal wird (**Hundsche Regel**).

Da ein p-Orbital aus 3 energiegleichen – man sagt auch entarteten – Unterorbitalen p_x, p_y, p_z (Abb. 2.12 und 2.13) besteht, kann das 2p-Orbital maximal 6 Elektronen aufnehmen. Somit besteht die 2. Periode (Abb. 3.7) aus den acht Elementen Li ($1s^2 2s^1$), Be ($1s^2 2s^2$), B ($1s^2 2s^2 2p^1$), C ($1s^2 2s^2 2p^2$), N ($1s^2 2s^2 2p^3$), O ($1s^2 2s^2 2p^4$), F ($1s^2 2s^2 2p^5$) und Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$). Bei der Belegung der p-Orbitale des Bors wird zuerst das p_x–Orbital mit einem Elektron belegt. Kohlenstoff hätte jetzt die Möglichkeit, das 6. Elektron ebenfalls im p_x–Orbital oder im p_y–Orbital zu platzieren. Aufgrund der Hundschen Regel belegt das Kohlenstoffatom sowohl das p_x– und das p_y–Orbital mit je einem Elektron gleichen Spins. Würden beide Elektronen im p_x–Orbital untergebracht, wäre das aus energetischer Sicht wesentlich ungünstiger, da die elektrostatische Abstoßungskraft der Elektronen überwunden werden müsste. Die restlichen Elemente füllen die p-Orbitale ebenfalls unter Berücksichtigung der Hundschen Regel auf. Die Elektronenkonfiguration sämtlicher Elemente der Periode 2 ist in Abb. 3.7 wiedergegeben.

Die Elektronenkonfigurationen der Elemente der 3. Periode (Na bis Ar) sind völlig analog. Es werden die Orbitale 3s und 3p aufgefüllt. Die darunterliegenden Orbitale $1s^2 2s^2 2p^6$ sind voll besetzt.

Interessanter wird es in der 4. Periode (K bis Kr). Wir erinnern uns, die energetische Reihenfolge der Orbitale ist 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p. Nachdem in der 3. Periode alle Orbitale bis $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, Kurzschreibweise [Ne], aufgefüllt wurden, beginnt Kalium (K) das 4s-Orbital mit einem Elektron zu besetzen, gefolgt von Calcium (Ca) mit zwei Elektronen. In Analogie zur 2. und 3. Periode müsste jetzt das nächste Element Scandium mit der Besetzung der 4p-Orbitale beginnen. Ein Blick auf die Madelung-Reihenfolge zeigt jedoch, dass stattdessen die 3d-Orbitale an der Reihe sind, da diese energetisch höher als das 4s-Orbital, aber niedriger als die 4p-Orbitale angesiedelt sind. Somit hat Scandium (Sc) die Elektronenkonfiguration $[Ne]4s^2 3d^1$. Scandium ist das erste Element, das formal die zweitäußerste Hauptschale mit Elektronen belegt. Es ist der 3. Gruppe zugeordnet, da es zwei Elektronen im 4s-Orbital und eines im 3d-Orbital aufweist. Die Nebengruppenelemente der 4. Periode Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn füllen mit zunehmender Ordnungszahl sukzessive die fünf 3d-Orbitale unter Beachtung der Hundschen Regel und des Pauli-Verbots auf. Die Elektronenkonfiguration von Zink (Zn) ergibt sich zu $[Ne]4s^2 3d^{10}$. Anschließend kommen dann nach dem Madelungsschema die 4p-Orbitale an die Reihe, mit den Hauptgruppenelementen Gallium (Ga) bis Krypton (Kr). Krypton verfügt über eine Elektronenkonfiguration von $[Ne]4s^2 3d^{10} 4p^6 = [Kr]$. Insgesamt besteht die 4. Periode aus 8 Hauptgruppen- und 10 Nebengruppenelementen.

Die Elektronenkonfigurationen der Elemente der 5. Periode (Rb bis Xe) ergeben sich völlig analog. Es werden die Orbitale in der Reihenfolge 5s (2 Hauptgruppenelemente), 4d (10 Nebengruppenelemente) und 5p (6 Hauptgruppenelemente) aufgefüllt. Die darunterliegenden Orbitale ($[Ne]4s^2 3d^{10} 4p^6 = [Xe]$) sind voll besetzt.

Interessanter wird es wieder in der 6. Periode (Cs bis Rn). Wir bringen uns nochmals die energetische Reihenfolge der Orbitale in Erinnerung: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p. Nachdem in der 5. Periode die Orbitale bis $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 = [Xe]$ mit Elektronen aufgefüllt wurden, beginnt Cäsium (Cs) das 6s-Orbital mit einem Elektron zu besetzen, gefolgt von Barium (Ba) mit zwei Elektronen. Lanthan (La) besetzt ausnahmsweise zuerst das 5d-Orbital mit einem Elektron, sodass es das Kopfelement der 3. Nebengruppe bildet. Die nächsten Elemente Ce, Pr, Nd, …, Lu füllen dann die 4f-Orbitale sukzessive unter Beachtung der Hundschen Regel und des Pauli-Verbots auf, da diese energetisch höher als das 6s-Orbital, aber niedriger als die 6p-Orbitale angesiedelt sind. Somit hat Cer (Ce) die Elektronenkonfiguration $[Xe]6s^2 4f^1 5d^1$. Cer ist das erste Element, das die formal drittäußerste Hauptschale mit Elektronen belegt. Auf Cer folgen 13 Elemente, die man als Lanthanoide (lanthanähnlich) oder 4f-Block-Metalle bezeichnet. Die Elektronenkonfiguration von Lutetium (Lu) ergibt sich zu $[Xe]6s^2 4f^{14}$. Anschließend werden die fünf 5d-Orbitale mit den Nebengruppenelementen Hafnium (Hf, $Z = 72$) bis Quecksilber (Hg, $Z = 80$) und letztendlich die drei 6p-Orbitale mit den Hauptgruppenelementen Thallium (Tl) bis Radon (Rn) mit Elektronen belegt. Radon hat die Elektronenkonfiguration $[Rn] = [Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$. Insgesamt besteht die 6. Periode aus 8 Hauptgruppen-, 10 Nebengruppen- und 14 f-Block-Elementen.

Die Elektronenkonfigurationen der Elemente der 7. Periode (Fr* bis $_{118}$Og*) ergeben sich analog. Es werden die Orbitale in der Reihenfolge 7s (2 Hauptgruppenelemente), 5f (14 Actinoide), 6d (10 Nebengruppenelemente) und 7p (6 Hauptgruppenelemente) aufgefüllt. Die darunterliegenden Orbitale $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 = [Rn]$ sind voll besetzt. Alle Elemente der 7.

Periode sind radioaktiv und weisen ab Nobelium (No, $Z = 102$) sehr kurze Halbwertszeiten auf.

Regel 5

Halb und voll besetzte Unterschalen entsprechen einem besonders stabilen, energiearmen Zustand.

Die bisher aufgeführten Regeln werden durchbrochen, wenn dadurch halb oder voll besetzte Unterschalen erreicht werden. So müsste Chrom eine $[Ar]3d^4 4s^2$- und Kupfer (Cu) eine $[Ar]3d^9 4s^2$-Elektronenkonfiguration aufweisen, in Wirklichkeit haben sie aber eine $[Ar]3d^5 4s^1$- resp. $[Ar]3d^{10} 4s^1$-Konfiguration. Die d-Orbitale sind dadurch halb bzw. voll gefüllt, was einem energetisch niedrigeren Zustand entspricht und damit bevorzugt wird.

Anders ausgedrückt der Energieaufwand um ein Elektron vom 4s-Orbital in ein 3d-Orbital anzuheben ist kleiner als der Engergiegewinn, der durch halb- oder vollbesetzte 3d-Orbitale erzielt wird.

Elektronenkonfiguration in der Zusammenschau

- **Hauptgruppenelemente** füllen entweder ein s-Orbital (Hauptgruppen 1 und 2) oder p-Orbitale (Hauptgruppen 13–18) der „äußersten" Hauptschale mit Elektronen auf. Somit ist deren Elektronenkonfiguration $ns^{1-2} np^{1-6}$ und es gibt folglich acht Hauptgruppen. Die Hauptgruppennummer (bei den Hauptgruppen 13–18 wird nur die letzte Ziffer, also 3–8 verwendet) gibt die Anzahl der Elektronen auf der äußersten Hauptschale (Valenzelektronen) an. Die Hauptgruppenelemente können im gasförmigen (H, N, O, F, He, …), flüssigen (Br) oder festen (I, P, As, C, Si, Al, Be, Li, Na, …) Aggregatzustand vorliegen. Darüber hinaus können Hauptgruppenelemente Metalle (Na, K, Mg, Ca, …), Halbmetalle (B, Si, As, …) oder Nichtmetalle (H, Edelgase, F, Cl, S, …) sein.
- **Nebengruppenelemente** weisen als typische Valenz-Elektronenkonfiguration $ns^2 (n-1)\, d^{1-10}$ auf mit $n = 4, 5, 6, 7$. Somit füllen die d-Block-Elemente die d-Orbitale der zweitäußersten Hauptschale $(n-1)$ mit Elektronen auf. Da es fünf verschiedene d-Orbitale gibt, besteht der d-Block aus 10 Nebengruppen. Wenn ein halb- oder vollgefülltes $n-1$ d-Orbital erreicht werden kann, wechselt ein Elektron aus dem ns^2-Orbital in ein $n-1$ d-Orbital, da dieser Zustand energieärmer ist. Die d-Block Elemente sind sich sehr viel ähnlicher als die Hauptgruppenelemente. Alle Nebengruppenelemente sind Metalle. Der metallische Charakter kann jedoch sehr unterschiedlich ausgeprägt sein. Beispiele dafür sind Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Quecksilber (Hg), Gold (Au), etc.
- **f-Block-Elemente** verfügen über die Elektronenkonfiguration $ns^2(n-2)f^{1-14}$ mit $n = 6$ und 7. Somit füllen die f-Block-Elemente f-Orbitale der drittäußersten Hauptschale $(n-2)$ mit Elektronen auf. Da es sieben verschiedene f-Orbitale gibt, besteht der f-Block pro Periode aus 14 Elementen.

3.3.1 Wasserstoff und Helium

Die beiden Elemente der ersten Periode bereiten Probleme bei der systematischen Einordnung ins PSE. Wasserstoff $(Z = 1)$ verfügt über ein einziges Valenzelektron $(1s^1)$ und wird somit formal der 1. Hauptgruppe zugeordnet. Allerdings ist Wasserstoff ein Gas und verfügt über keinen metallischen Charakter wie die restlichen Elemente der 1. Hauptgruppe (Alkalimetalle).

Helium $(Z = 2)$ hat die Elektronenkonfiguration $1s^2$. Weitere Elektronen kann die erste Schale nicht aufnehmen. Damit hat Helium wie alle anderen Edelgase (18. Gruppe) nicht nur eine vollständig aufgefüllte Hauptschale, sondern verhält sich auch wie die anderen Edelgase. Deshalb ist es gerechtfertigt, Helium in die 18. Gruppe einzuordnen, obwohl es nur zwei Valenzelektronen aufweist.

3.3.2 Valenzorbitale

Die Valenzorbitale der Elemente (Tab. 3.1) sind für den Chemiker von entscheidender Bedeutung, da nur Valenzelektronen chemische Reaktionen eingehen und Bindungen ausbilden.

3.4 Periodische Verläufe im PSE – Atomradius, Ionisierungsenergie, Elektronegativität

Schon sehr früh zeigte sich, dass Elemente periodische Eigenschaften aufweisen, die sich mit ihrer Stellung im PSE in Einklang bringen lässt. Diese sind in Abb. 3.8 zusammengefasst.

3.4.1 Atomradius

Bei vielen Vorgängen wie Kristallbildung, Osmose, Muskelkontraktion etc. spielt die Größe von Atomen eine wesentliche Rolle.

Tab. 3.1 Periodenzahl und Valenzorbitale

Periodenzahl n	Valenzorbitale	Anzahl Elemente	Typ Element
1	1s	2	Hauptgruppen
2	2s2p	8	Hauptgruppen
3	3s3p	8	Hauptgruppen
4	4s3d4p	8 10	Hauptgruppen Nebengruppen
5	5s4d5p	8 10	Hauptgruppen Nebengruppen
6	6s4f5d6p	8 14 10	Hauptgruppen f-Block-Elemente Nebengruppen
7	7s5f6d7p	8 14 10	Hauptgruppen f-Block-Elemente Nebengruppen

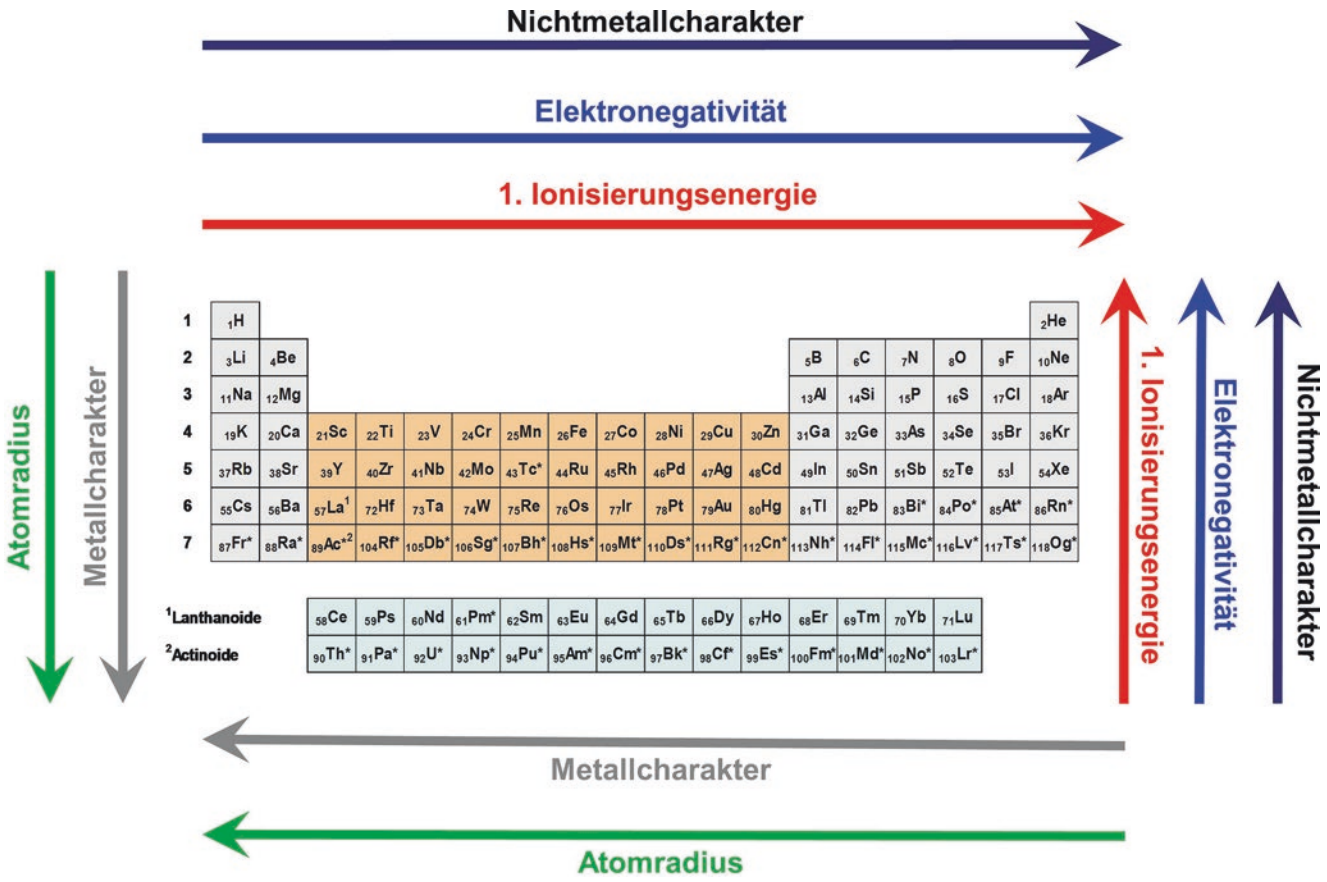


Abb. 3.8 Periodizitäten des PSE in der Zusammenschau

Laut Schrödinger ist die Bestimmung der Atomgröße problematisch, da sich Elektronen in Orbitalen ohne scharfe Abgrenzung aufhalten. Deshalb wird meist der sogenannte kovalente Radius eines Atoms durch Abstandsmessung zweier Atome desselben Elements mittels Röntgenbeugung bestimmt. Atomradien werden typischerweise in Picometer ($1\,\text{pm} = 10^{-12}\,\text{m}$, Tab. 3.2) angegeben. Mittlerweile liegen für alle Elemente entsprechende kovalente Atomradien vor, sodass Trendverläufe in Gruppen und Perioden erkennbar sind (Abb. 3.9c, d).

Aus den Kurvenverläufen in Abb. 3.9c ist eindeutig erkennbar, dass der Atomradius und somit die Atomgröße mit zunehmender Periodenzahl, das heißt in einer Gruppe von oben nach unten zunimmt. Das liegt daran, dass Elektronen mit zunehmender Periode Hauptschalen besetzen, die weiter entfernt sind vom Atomkern. Die 4s-Elektronendichte des Kaliums ist maximal bei einem Radius von 203 pm, während die 3s-Elektronendichte des Natriums bei 166 pm das Maximum hat.

Innerhalb einer Periode nimmt der Atomradius von links nach rechts ab. Der Hauptgrund hierfür ist die Zunahme der positiven Protonen im Kern, wodurch eine verstärkte Anziehung der Valenzelektronenschale erfolgt. Dieser Effekt führt auch zu dem Phänomen, dass Hafnium (6. Periode, 4. Nebengruppe) und Zirkonium (5. Periode, 4. Nebengruppe) quasi den gleichen Atomradius aufweisen, obwohl Hafnium eine Hauptschale mehr mit Elektronen belegt als Zirkonium. Wie das? Im Unterschied zu Zirkonium sind dem Hafnium noch 14 Lanthanoiden-Metalle vorgeschaltet. Aufgrund der zunehmenden Protonenzahl verkleinert sich von Lanthanoid zu Lanthanoid stets ein wenig der Atomradius des einzelnen Lanthanoids, sodass sich letztendlich nicht nur die Radien, sondern auch das chemische Verhalten von Hafnium und Zirkonium ähneln. Dieses Phänomen ist als **Lanthanoidenkontraktion** in die Literatur eingegangen (▶ Abschn. 15.3). Die Lanthanoidenkontraktion erklärt auch, warum sich die Elemente ab der 4. Nebengruppe zwischen 5. und 6. Periode wesentlich ähnlicher sind als die Elemente zwischen 5. und 4. Periode. Deshalb sind die rote (5. Periode) und hellblaue (6. Periode) Kurve für den Atomradius ab Zr, Hf fast deckungsgleich, während der Abstand zum gelben (4. Periode) Kurvenverlauf erheblich ist (Abb. 3.9c).

3.4.2 Ionisierungsenergie

Die 1. Ionisierungsenergie ist die Energie, die mindestens aufgebracht werden muss, um einem Atom ein Elektron aus dem äußersten Orbital zu entreißen. Dabei geht beispielsweise ein Natriumatom in ein einfach positiv geladenes Ion, ein sogenanntes Natriumkation über. Ionen sind elektrisch geladene Atome (▶ Abschn. 4.2).

$$\text{Na} \xrightarrow{\text{1. Ionisierungsenergie}} \text{Na}^+ + \text{e}^-$$

Tab. 3.2 Präfixe

Präfix	Kürzel	Mathem. Schreibweise		Beispiele	
Pico	p	0,000.000.000.001	10^{-12}	Picometer	pm
Nano	n	0,000.000.001	10^{-9}	Nanometer	nm
Mikro	µ	0,000.001	10^{-6}	Mikrometer	µm
Milli	m	0,001	10^{-3}	Milligramm	mg
Centi	c	0,01	10^{-2}	Zentimeter	cm
Dezi	d	0,1	10^{-1}	Dezimeter	dm
		1	100		
Deka	d	10	10^{1}	Dekagramm	dag
Hekto	h	100	10^{2}	Hektoliter	hl
Kilo	k	1000	10^{3}	Kilometer	km
Mega	M	1.000.000	10^{6}	Megacity	
Giga	G	1.000.000.000	10^{9}	Gigawatt	GW
Tera	T	1.000.000.000.000	10^{12}	Terawatt	TW

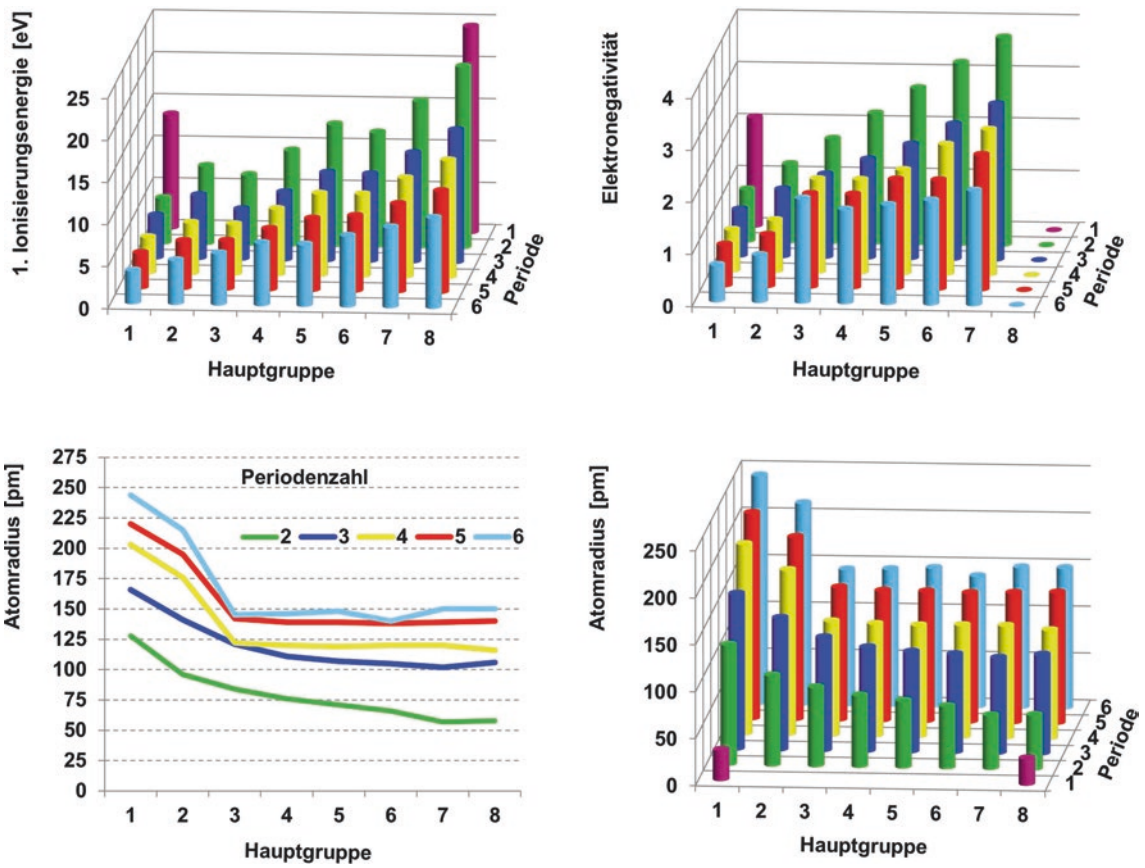


Abb. 3.9 Periodischer Verlauf der 1. Ionisierungsenergie (**a**), der Elektronegativität (**b**) und der Atomradien (**c, d**) von Hauptgruppenelementen

Während Atomradien nur schwer zu bestimmen sind, lassen sich Ionisierungsenergien einfach und exakt ermitteln. Die 1. Ionisierungsenergie für die Hauptgruppenelemente ist in Abb. 3.9a graphisch aufbereitet. Auf den ersten Blick stellt man fest, dass die 1. Ionisierungsenergie innerhalb einer Gruppe von oben nach unten abnimmt. Mit zunehmender Hauptschale (n) ist das Valenzelektron (Außenelektron) weiter vom Kern entfernt, wird deshalb nicht mehr so stark von den positiven Ladungen der Protonen angezogen und kann dadurch mit weniger Energie „abgesaugt" werden. Außerdem schirmen die inneren s-Elektronenschalen den positiven Kern zunehmend stärker ab.

Innerhalb einer Periode nimmt die 1. Ionisierungsenergie im Allgemeinen von links nach rechts, d. h. mit steigender Protonenzahl, zu. Es wird mehr Energie benötigt, dem jeweiligen Atom ein Elektron zu entreißen. Wie wir bereits beim Atomradius gelernt haben, üben die zusätzlichen Protonen eine verstärkte Anziehung auf die äußere Elektronenschale aus. Atome mit halb oder voll besetzten Orbitalen (z. B. Edelgase) sind sehr stabil, sodass für diese eine relativ hohe 1. Ionisierungsenergie gemessen wird. So ist beispielsweise die 1. Ionisierungsenergie von Stickstoff $(Z = 7,\ \text{halbbesetztes } 2p^3\text{-Orbital})$ höher als die von Sauerstoff $(Z = 8,\ 2p^4)$.

Die kleinsten Ionisierungsenergien weisen die Alkalimetalle Cäsium $(Cs,\ n = 6)$ und Rubidium $(Rb,\ n = 5)$ auf, die Edelgase Helium $(He,\ n = 1)$ und Neon $(Ne,\ n = 2)$ dagegen die größten. Nicht umsonst sind Cs, Rb einerseits und He, Ne andererseits im PSE diametral angeordnet.

3.4.3 Elektronegativität

Elemente gehen mit anderen Elementen chemische Bindungen unter Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare ein (▶ Abschn. 4.3). Die Elektronegativität ist ein relatives Maß für das Vermögen eines Atoms, gemeinsame Bindungselektronen an sich zu binden.

Als Erster führte der amerikanische Chemiker Linus Pauling (1901–1994, Nobelpreise 1954 und 1962, einzige Person, die bisher zwei ungeteilte Nobelpreise erhalten hat) eine Skala für die Elektronegativität ein. Pauling zog dafür die Bindungsenergie der Verbindung (AB) relativ zu den Ausgangselementen (A_2, B_2) heran.

Da Edelgase keine Verbindungen – Ausnahmen bestätigen die Regel – mit anderen Elementen eingehen, haben sie per Definition eine Elektronegativität (EN) von null.

Im Allgemeinen gilt, dass die Elektronegativität umso kleiner ist, je weiter die Valenzelektronen vom Kern entfernt sind. Somit haben Francium (1. Hauptgruppe, 7. Periode) und Cäsium (1. Hauptgruppe, 6. Periode) die geringste Elektronegativität, $EN = 0{,}7$ resp. $0{,}8$. Innerhalb einer Periode nimmt die Elektronegativität von links nach rechts mit steigender Protonenzahl zu. So steigt die EN von Lithium $(Li,\ EN = 1{,}0)$ über Kohlenstoff $(C,\ EN = 2{,}5)$ zum Fluor $(F,\ EN = 4{,}0)$ stetig an.

Beim Element Fluor kumulieren sowohl hohe Protonenzahl als auch geringer Kernradius $(n = 2)$, sodass es das Element mit der höchsten Elektronegativität $(EN = 4{,}0)$ ist (Abb. 3.9b).

3.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Periodensystem, Ordnungszahl, Periodenzahl, Hauptgruppenzahl, Nebengruppenzahl, Pauli-Verbot, Valenzelektronen, Hundsche Regel, Atomradius, 1. Ionisierungsenergie, Elektronegativität.

Verständnisfragen

Übung 1
Nennen sie die drei Ordnungskriterien der Elemente im Periodensystem.

Übung 2
Was sagen Ordnungszahl, Periodenzahl und Gruppenzahl aus?

Übung 3
Was versteht man unter Valenzelektronen? Warum sind die Valenzelektronen für den Chemiker so wichtig?
Mit welchem Ordnungskriterium korreliert die Anzahl der Valenzelektronen der Hauptgruppenelemente?
Wie viel Valenzelektronen haben Erdalkalimetalle, Halogene resp. Edelgase?

Übung 4
Wo befinden sich im Periodensystem die Metalle und wo die Nichtmetalle? Was versteht man unter Halb- bzw. Übergangsmetallen?

Übung 5
Wie ist die 1. Ionisierungsenergie definiert? Wie verhält sich diese in einer Gruppe und in einer Periode?

Übung 6
Was beschreibt die Elektronegativität eines Elements und wie sind die Tendenzen innerhalb Perioden und Gruppen?

Übung 7
Beschreiben Sie den Unterschied zwischen Hauptgruppen-, Nebengruppenelementen und den Lanthanoiden resp. Actinoiden. Gehen Sie dabei insbesondere auf die Valenzorbitale und -elektronen ein.

Übung 8
Was versteht man unter dem Pauli-Verbot? Welche Rolle spielt dabei die Spinquantenzahl?

Übung 9
Erläutern Sie den Begriff der Hundschen Regel! Ziehen Sie einen Vergleich zu 25 Buspassagieren, die sich alle fremd sind und für die 50 Sitzplätze zur Verfügung stehen.
Welche Orbitale stehen den Nebengruppenelementen für die Bildung chemischer Bindungen zur Verfügung?

Übung 10
Erläutern Sie, in welcher Reihenfolge Orbitale mit Elektronen besetzt werden!

Chemische Bindung – Elemente streben Edelgaskonfiguration an

4.1 Edelgaskonfiguration – Atome verfügen über acht Valenzelektronen – 42

4.2 Ionenbindung – Elektronenübergang von Metallatom auf Nichtmetallatom – 42

4.3 Kovalente Bindung – Nichtmetallatome teilen sich Elektronenpaare – 44

4.3.1 Polare Bindungen – 45

4.3.2 Geometrische Struktur – 46

4.4 Metallbindung – Freies Elektronengas stabilisiert Gitter von „Metallatomrümpfen" – 49

4.4.1 Elektronengasmodell – 49

4.4.2 Bändermodell – 50

4.4.3 Elektrische Leiter – Halbleiter – Isolatoren – 50

4.4.4 Struktur des Metallgitters – 50

4.4.5 Legierungen – 51

4.5 Komplexbindung – Liganden gruppieren sich um ein Zentralatom – 51

4.5.1 Hexammincobalt(III)-trichlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ – 51

4.5.2 Chelate – 52

4.5.3 Bedeutung – 52

4.6 Chemische Bindung in der Zusammenschau – 53

4.6.1 Ionenbindung (Metall + Nichtmetall, $\Delta EN > 1{,}7$) – 53

4.6.2 Kovalente Bindung (Nichtmetall + Nichtmetall, $\Delta EN = 0$) – 53

4.6.3 Polare Bindung (Nichtmetall + Nichtmetall, $\Delta EN < 1{,}7$) – 54

4.6.4 Komplexbindung (Zentralatom + Liganden) – 54

4.6.5 Metallbindung (Metall + Metall, $\Delta EN = 0$) – 54

4.6.6 Legierungen (Metall + Metall, $\Delta EN > 0$) – 54

4.7 Lernkontrolle – 55

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_4

4.1 Edelgaskonfiguration – Atome verfügen über acht Valenzelektronen

Edelgase, die erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts entdeckt wurden, galten lange Zeit als völlig unreaktiv (inert). Edelgase gehen so gut wie keine chemischen Verbindungen ein. Nur die schweren Edelgase Krypton, Xenon und Radon reagieren mit dem extrem reaktiven Fluor. Da chemische Reaktionen in der Sphäre der Valenzelektronen erfolgen, lohnt es sich, die **Elektronenkonfiguration** der Edelgase genauer zu betrachten. Alle Edelgase weisen nur voll besetzte Elektronenschalen auf. Helium ($Z = 2$) hat zwei Elektronen im 1s-Orbital der 1. Hauptschale, die zugleich die Außenschale ist. Damit ist die 1. Schale voll besetzt. Das nächste Edelgas Neon ($Z = 10$) hat acht Elektronen in der Valenzschale ($n = 2$), wodurch diese ebenfalls voll besetzt ist.

Abbildung 4.1 zeigt drei gebräuchliche Schreibweisen für das Argonatom. Die linke Schreibweise gibt die komplette Elektronenhülle des Argons wieder. Da diese Schreibweise auf Dauer zu mühsam ist und für chemische Reaktionen letztendlich nur die Valenzelektronen von Interesse sind, beschränkt man sich meist auf die äußerste Elektronenschale. Noch schneller ist die „Elektronenpaar-Schreibweise" (*rechts*), dabei steht ein Strich für zwei Elektronen, ein Elektronenpaar. Die Schreibweisen verdeutlichen sehr gut das Elektronenoktett, die Achterschale des Argons. Alle weiteren Edelgase haben ebenfalls voll besetzte Hauptschalen und die Valenzorbitale weisen eine Achterschale (ns^2np^6) auf.

Summa summarum sind Edelgase deshalb so reaktionsträge, weil sie voll besetzte Elektronenschalen und eine Außenschale mit acht Elektronen besitzen. Eine Achterschale als äußerste Elektronenschale stellt für ein Atom einen sehr energiearmen Zustand dar, deshalb ist die 1. Ionisierungsenergie für Edelgase auch so hoch. Statt Achterschale wird äquivalent der Ausdruck Elektronenoktett benutzt.

Alle anderen Elemente verfügen über keine äußere Achterschale und sind somit wesentlich energiereicher und reaktiver als Edelgase.

Beispielsweise fehlt Chlor (Abb. 4.2b), einem Element der 7. Hauptgruppe, nur ein Elektron für ein Elektronenoktett. Natrium (Abb. 4.2a) dagegen verfügt lediglich über ein einziges Elektron auf der äußersten Schale.

Die **Oktettregel** (oder Acht-Elektronen-Regel) besagt, dass alle Hauptgruppenelemente bestrebt sind, durch chemische Reaktionen die stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen. Es stehen den Elementen – wie wir in den nächsten Kapiteln detailliert sehen werden – mit der Ionenbindung, der kovalenten Bindung und der metallischen Bindung drei Ansätze zur Verfügung, um ein Elektronenoktett zu erzielen.

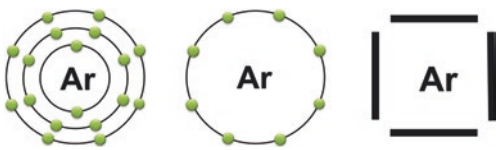


Abb. 4.1 Elektronenhülle und Valenzelektronen des Argons

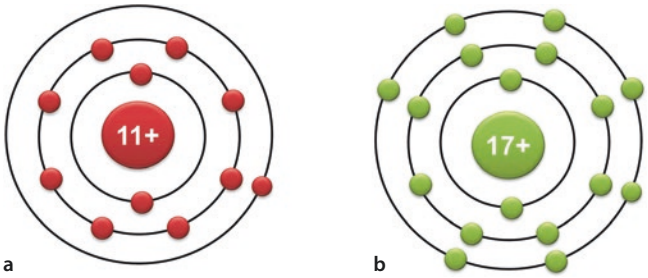


Abb. 4.2 Elektronenkonfiguration von Natrium (**a**) und Chlor (**b**)

4.2 Ionenbindung – Elektronenübergang von Metallatom auf Nichtmetallatom

Die Lösung des Problems im Fall von Natrium und Chlor ist offensichtlich (Abb. 4.3). Der Vergleich der Elektronegativitäten von Natrium ($EN = 0{,}9$) und Chlor ($EN = 3{,}0$) ergibt außerdem, dass Chlor Elektronen sehr viel stärker anzieht als Natrium. Das Chloratom „saugt" deshalb das Außenelektron des Natriumatoms komplett ab. Dadurch erreichen beide Atome die Edelgaskonfiguration.

Nach erfolgtem Elektronenübergang hat das Natriumatom ($Na,\ Z = 11$) noch 10 statt 11 Elektronen in der Elektronenhülle, aber 11 Protonen im Kern. Dadurch wurde aus dem neutralen Natriumatom ein einfach positiv geladenes Natriumkation.

Das Chloratom ($Cl,\ Z = 17$) weist nach dem Elektronenübergang 18 statt 17 Elektronen in der Elektronenhülle, aber nur 17 Protonen im Kern auf. Dadurch ist Chlor einfach negativ geladen und wird zum Chloridanion.

Generell bezeichnet man elektrisch geladene Atome als **Ionen**. Ionen mit positiver Ladung werden als **Kationen** und Ionen mit negativer Ladung als **Anionen** bezeichnet.

Der Chemiker schreibt für diese Reaktion wie folgt, je nachdem, ob die Valenzelektronen bzw. Ionen betont werden sollen:

$$Na\bullet + \bullet\overline{\underline{Cl}}| \longrightarrow Na^+ + |\overline{\underline{Cl}}|^-$$

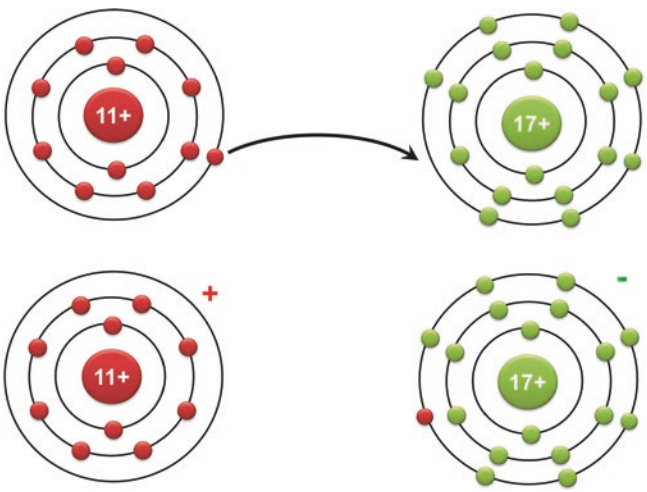


Abb. 4.3 Ausbildung einer Ionenbindung durch Elektronenübergang von Natrium auf Chlor

oder

$$Na + Cl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$Na + Cl \rightarrow NaCl$$

Das Natriumkation ist nach dem Elektronenübergang wesentlich kleiner (Ionenradius von 102 pm) als das ursprüngliche Natriumatom (Atomradius von 186 pm), weil eine Hauptschale weniger mit Elektronen belegt ist. Das Chloridanion dagegen ist größer (Ionenradius von 166 pm) als das Chloratom (Atomradius von 102 pm), da durch das zusätzliche Elektron die effektiv wirksame Kernladung je Valenzelektron abnimmt. Die Größenverhältnisse zwischen Natrium und Chlor kehren sich durch den Elektronenübergang um.

Da sich Kationen und Anionen aufgrund ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladungen anziehen, bilden sich Ionen- bzw. Kristallgitter aus. Die dabei freiwerdende Energie wird als Gitterenergie bezeichnet. Die Gitterenergie ist umso größer, je enger sich die Ionen annähern können, d. h. je kleiner die Ionenradien (▶ Exkurs 4.1) und je größer die jeweiligen Ionenladungen sind. Da die elektrischen Felder der Ionen in alle Raumrichtungen gleich stark wirken, ergibt sich der Kristallaufbau gemäß den geometrischen Verhältnissen. Im Falle des Natriumkations und des Chloridanions ordnen sich die Ionen nach allen drei Raumrichtungen alternierend an. Letztendlich ist jedes Natriumkation oktaedrisch von sechs Chloridanionen umgeben und vice versa (Abb. 4.4).

Der Elektronegativitätsunterschied ist die wesentliche Triebfeder für die Ausbildung einer Ionenbindung. Je größer der Unterschied, umso ionischer ist das entstehende Salz. Als Faustregel gilt, dass ein kompletter Übergang des Elektrons vom Metallatom auf das Nichtmetallatom erfolgt, wenn der Elektronegativitätsunterschied ΔEN größer 1,7 ist. Trägt man für typische Salze die Elektronegativität des Metalls gegen die Elektronegativität des Nichtmetalls auf (Abb. 4.5), dann clustern die Punkte im rechten unteren Quadranten. Je weiter unten rechts der Punkt angesiedelt ist, umso ionischer die Verbindung, da dann der Elektronegativitätsunterschied zwischen Metall und Nichtmetall umso größer ist.

Natürlich können auch Metalle der 2. und 3. Hauptgruppe und Nichtmetalle der 5. und 6. Hauptgruppe Ionenverbindungen eingehen. Einige Reaktionsgleichungen werden hier beispielhaft

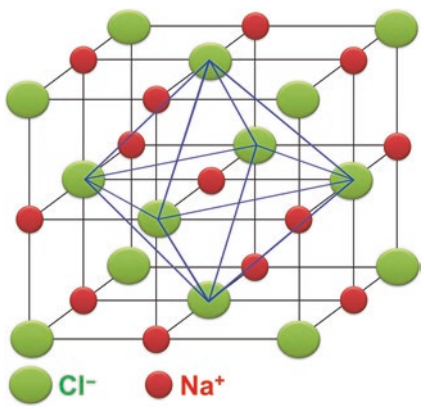


Abb. 4.4 Natriumchlorid-Kristallgitter, Natrium ist von 6 Chloridanionen umgeben (blauer Oktaeder)

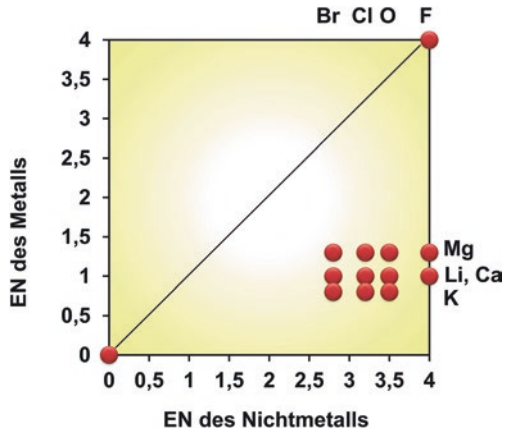
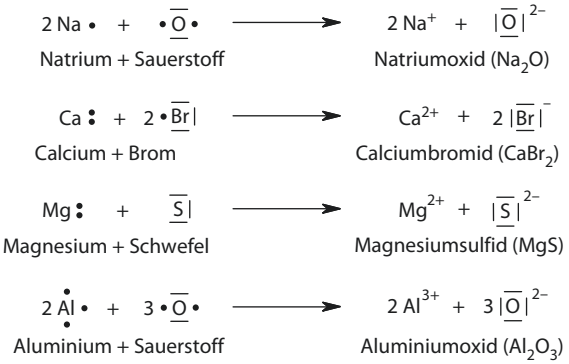


Abb. 4.5 Salze im Elektronegativitätsdiagramm

aufgeführt, zur systematischen Aufstellung von Reaktionsgleichungen siehe ▶ Abschn. 5.8.

Bei der Reaktion von Natrium mit Sauerstoff ist zu berücksichtigen, dass ein Sauerstoffatom zwei Elektronen benötigt, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen, ein Natriumatom aber nur ein Valenzelektron abgibt. Deshalb werden zwei Natriumatome als Reaktionspartner für ein Sauerstoffatom benötigt.

Ein Aluminiumatom will drei Valenzelektronen abgeben, ein Sauerstoffatom kann aber nur zwei Elektronen aufnehmen. Drei Sauerstoffatome können sechs Elektronen aufnehmen und zwei Aluminiumatome sechs Elektronen zur Verfügung stellen, wodurch die Stöchiometrie aufgeht.



Der Namen eines Salzes, d. h. Verbindungen die aus Kationen und Anionen bestehen (s. a. ▶ Abschn. 10.5), setzt sich aus dem Namen des Metallkations und den Namen des Nichtmetallanions zusammen. Das Metallkation hat den gleichen Namen wie das Metallelement. Dem Nichtmetallanion wird der Suffix –id an den Elementnamen hinzugefügt. Dies gilt aber nur, wenn das Nichtmetall als Anion alleine steht.

Beispiele für Kationen:

- Na^+ Natrium,
- Ca^{2+} Calcium,
- Al^{3+} Aluminium,
- Fe^{2+} Eisen.

Tab. 4.1 Überblick Ionenbindung

Parameter	Ionenbindung
Reaktionspartner	Metall und Nichtmetall
ΔEN	>1,7 für typische Ionenverbindungen
Bindungsmechanismus	Elektronenübergang vom Metallatom zum Nichtmetallatom
Bindungskräfte	Elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen
Resultat	Ionengitter, Kristallgitter, Salze
Eigenschaften von Salzen	Hart, spröde, hohe Schmelz- und Siedepunkte, leiten in Lösung den elektrischen Strom

Beispiele für Anionen:
- Cl^- Chlorid,
- Br^- Bromid,
- O^{2-} Oxid,
- S^{2-} Sulfid.

Entsprechend heißen obige Salze Natriumoxid, Calciumbromid, Magnesiumsulfid und Aluminiumoxid.

Salze sind Ionenverbindungen und weisen hohe Schmelz- und Siedepunkte auf, leiten in Lösung den elektrischen Strom, sind hart und spröde. Die Schmelz- und Siedepunkte sind umso höher, je kleiner die Ionenradien und je größer die elektrischen Ladungen der beteiligten Ionen sind.

Exkurs 4.1

Ionenbindung und Energie

Natrium und Chlor verbinden sich zu Natriumchlorid unter großer Energiefreisetzung. Bei der energetischen Betrachtung müssen mehrere Einzelschritte bewertet werden.

1. Zuerst muss Natrium aus seinem Metallverband gelöst und in den Gaszustand überführt werden. Dazu werden +110 kJ/mol Sublimationsenergie benötigt. Ein Mol – Einheit für Stoffmenge (▶ Abschn. 5.2) – entspricht der relativen Atommasse des Elements in Gramm. Im Falle des Natriums entspricht 1 mol also 23 g. Also müssen 110 kJ (1 kcal ≅ 4,19kJ) Energie aufgebracht werden, um 23 g Natrium vom Fest- in den Gaszustand überzuführen.
2. Ebenso müssen Chlormoleküle in Atome aufgespaltet werden. Chlor bildet im elementaren Zustand Cl_2–Moleküle (▶ Abschn. 4.3). Für die Aufspaltung in Chloratome müssen pro Chloratom +121 kJ/mol Dissoziationsenergie aufgebracht werden.
3. Anschließend muss dem Natriumatom das Valenzelektron entrissen werden. Zur Überführung des Natriumatoms in ein Natriumkation bedarf es +496 kJ/mol Ionisierungsenergie.
4. Andererseits nimmt das Chloratom ein Elektron auf. Chlor fehlt nur noch ein Elektron zur Edelgaskonfiguration und es verfügt über eine sehr hohe Elektronegativität, sodass dieser Vorgang unter großer Energieabgabe von –362 kJ/mol erfolgt.
5. Natriumkation und Chloridanion ziehen sich gegenseitig an und bilden ein regelmäßiges Kristallgitter aus. Dabei wird –766 kJ/mol Gitterenergie freigesetzt.

Tabelle 4.2 zeigt die Energiebilanz der Reaktion. Somit wird bei der Bildung von Natriumchlorid aus metallischem Natrium und molekularem Chlor 401 kJ/mol Energie freigesetzt. Den wesentlichen Beitrag liefert die Bildung des Kristallgitters, weil durch die Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen Coulomb-Energie (Gitterenergie) freigesetzt wird.

Tab. 4.2 Energiebilanz der Reaktion von Natrium und Chlor zu Natriumchlorid

Sublimationsenergie	Na_{Metall}	→	Na_{Atom}	+110 kJ/mol
Ionisierungsenergie	Na	→	Na^+	+496 kJ/mol
Dissoziationsenergie	½ Cl_2	→	Cl^-	+121 kJ/mol
Ionisierungsenergie	Cl	→	Cl^-	–362 kJ/mol
Gitterbildungsenergie	$Na^+ + Cl^-$	→	NaCl	–766 kJ/mol
Reaktionsenergie				–401 kJ/mol

4.3 Kovalente Bindung – Nichtmetallatome teilen sich Elektronenpaare

Was passiert, wenn Chloratome unter sich bleiben und keine Metalle als Reaktionspartner zur Verfügung stehen (Abb. 4.6, oben)? Wie können die einzelnen Chloratome ein Elektronenoktett auf der Valenzschale erzielen? Es ist unwahrscheinlich, dass ein Chloratom freiwillig auf ein Elektron verzichtet. Zwar hätte dann das andere tatsächlich acht Elektronen auf der Außenschale, das spendierfreudige Chloratom jedoch würde sich mit nur sechs Elektronen noch mehr davon entfernen.

Beide Chloratome können jedoch die Edelgaskonfiguration erreichen, wenn sich die beiden Valenzschalen (Abb. 4.6, unten) überlappen und beide Chloratome jeweils ein Elektron (rot) für ein gemeinsames Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Diese beiden „roten" Bindungselektronen befinden sich in einem gemeinsamen Orbital, das die beiden Chloratome miteinander verbindet. Zählt man jetzt die Elektronen in den Außenschalen der beiden

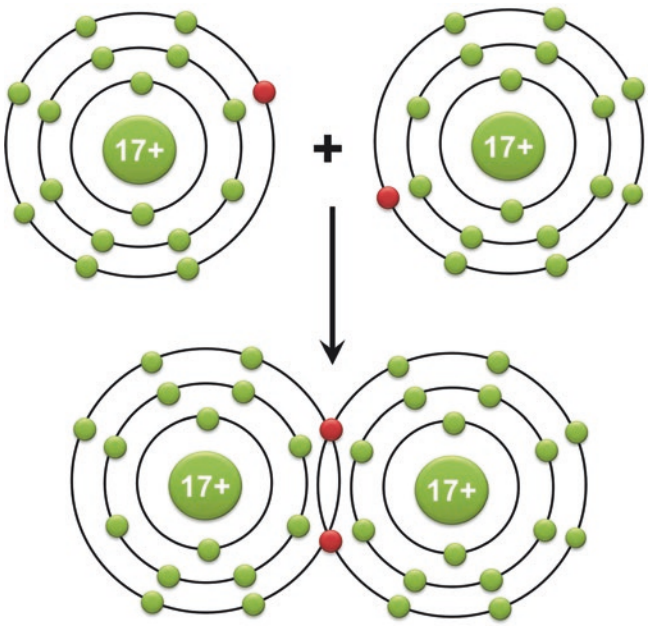


Abb. 4.6 Ausbildung einer kovalenten Bindung durch Überlappung der Valenzschalen zweier Chloratome

Tab. 4.3 Überblick kovalente Bindung

Parameter	Kovalente Bindung
Reaktionspartner	Nichtmetall und Nichtmetall
ΔEN	0 für rein kovalente Bindungen <1,7 für polare Bndungen
Bindungsmechanismus	Gemeinsame Nutzung von Bindungselektronenpaaren
Bindungskräfte	Elektrostatische Wechselwirkung zwischen Bindungselektronen und Atomkernen
Resultat	Moleküle, die untereinander keine starken Anziehungskräfte ausüben
Eigenschaften	– Meist niedrige Schmelz- und Siedepunkte, – flüchtige Stoffe, oft flüssig oder gasförmig, – leiten den elektrischen Strom nicht

Chloratome, kommt man jeweils auf acht, d. h. zur gewünschten Edelgaskonfiguraton. Diese Art der chemischen Bindung bezeichnet man als **kovalente Bindung** (Tab. 4.3), **Atombindung** oder **Elektronenpaarbindung**. Der entstandene neutrale Atomverband wird als **Molekül** bezeichnet. Während bei Ionen die Anziehungskräfte in alle Raumrichtungen gleich sind, wirkt eine kovalente Bindung gerichtet zwischen den Atomen.

Warum ist eine Elektronenpaarbindung überhaupt energetisch vorteilhaft? Betrachten wir ein Wasserstoffmolekül (H_2) als einfachsten Fall einer kovalenten Bindung.

Wasserstoff hat ein Elektron im 1s-Orbital. Wasserstoff strebt die Edelgaskonfiguration des Heliums mit zwei Elektronen an (Ausnahme von der Elektronenoktettregel). Durch Überlappung beider s-Orbitale mit jeweils einem ungepaarten Elektron entsteht ein gemeinsamer „Aufenthaltsraum" (dunkelblau, Abb. 4.7). In diesem Orbital bewegen sich die beiden Elektronen mit unterschiedlichem Spin und üben als gleich geladene Teilchen wechselseitig elektrische Abstoßungskräfte (rote Pfeile) aus. Ebenso stoßen sich die positiv geladenen Atomkerne gegenseitig ab. Andererseits gibt es positive Wechselwirkungen der negativ geladenen Elektronen mit den positiven Atomkernen (schwarze Pfeile). Wegen der Wechselwirkungen mit den beiden Atomkernen halten sich die beiden Bindungselektronen bevorzugt zwischen den beiden Atomkernen auf. Der Abstand der beiden Wasserstoffatome ist genau so groß, dass Abstoßungskräfte (rote Pfeile) und Anziehungskräfte (schwarze Pfeile) im Gleichgewicht sind.

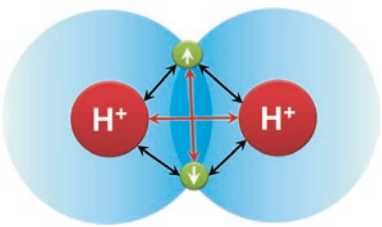
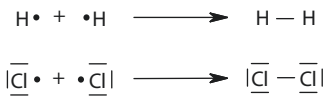


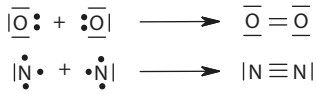
Abb. 4.7 Abstoßende Kräfte (rot) und anziehende Kräfte (schwarz) im Wasserstoffmolekül

Die Elektronenstrichformel für die Kovalenzbindung von Halogenen (Fluor, Chlor, Brom, Iod) und Wasserstoff ist wie folgt (zur systematischen Aufstellung von Reaktionsgleichungen siehe ▶ Abschn. 5.8):



Somit sind die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Iod und Wasserstoff im elementaren Zustand nicht atomar (F, Cl, Br, I, H), sondern stets molekular (F_2, Cl_2, Br_2, I_2, H_2). Das Elektronenpaar zwischen den beiden Chloratomen ist ein **bindendes Elektronenpaar**; die drei Elektronenpaare, die die Achterschale komplettieren, werden als **freie, nichtbindende Elektronenpaare** bezeichnet.

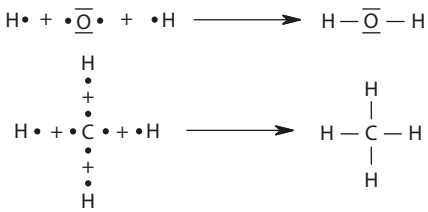
Sauerstoff und Stickstoff verfügen über sechs bzw. fünf Valenzelektronen. Deshalb muss ein Sauerstoffatom 2 (8 – 6) und ein Stickstoffatom 3 (8 – 5) Kovalenzbindungen eingehen, um Edelgaskonfiguration zu erzielen. Die Elektronenstrichformeln belegen, dass dadurch beide Atome ein Elektronenoktett erreichen.



Somit kommen auch die beiden Elemente Sauerstoff (O) und Stickstoff (N) im elementaren Zustand nur als molekulare Verbindung (O_2, N_2) vor.

4.3.1 Polare Bindungen

Bisher haben wir nur ideale, unpolare kovalente Bindungen, d. h. Bindungen zwischen Atomen des gleichen Elements betrachtet. Es können aber auch Atome unterschiedlicher Nichtmetallelemente miteinander reagieren und chemische Verbindungen eingehen. So kann z. B. Kohlenstoff mit Wasserstoff Methan (CH_4) und Wasserstoff mit Sauerstoff Wasser (H_2O) bilden.



Dabei muss Kohlenstoff 4 (8 – 4) Bindungen und Sauerstoff 2 (8 – 6) Bindungen mit Wasserstoff eingehen, um zum Elektronenoktett zu gelangen. Oder einfacher formuliert, vom Kohlenstoffatom müssen in einer kovalenten Bindung stets vier, und vom

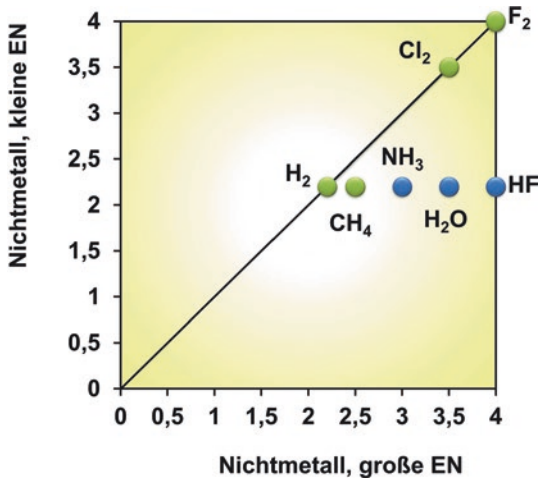


Abb. 4.8 Elektronegativitätsdiagramm für Nichtmetalle mit idealen kovalenten Bindungen (grüne Punkte) und Nichtmetallverbindungen mit polaren Bindungen (blaue Punkte)

Sauerstoff stets zwei Bindungen ausgehen, damit diese Elemente die Edelgaskonfiguration erreichen. Wasserstoffatome als Element der ersten Periode benötigen bei einer kovalenten Bindung stets einen Bindungsstrich.

Tragen wir die EN-Punkte für Substanzen wie Fluor, Chlor, Wasserstoff mit idealer kovalenter Bindung im Elektronegativitätsdiagramm auf (Abb. 4.8), so liegen diese auf der Diagonalen des Diagramms (grüne Punkte), da ja Atome desselben Elements über die gleiche EN verfügen und somit der Elektronegativitätsunterschied $\Delta EN = 0$ ist.

Im Falle von Methan (CH_4) weisen zwar Kohlenstoff ($EN = 2{,}5$) und Wasserstoff ($EN = 2{,}2$) einen leichten Elektronegativitätsunterschied auf, trotzdem ist das Molekül als Ganzes unpolar, da die Ladungsschwerpunkte der positiven und der negativen Teilladungen geometrisch zusammenfallen und sich dadurch gegenseitig neutralisieren (s. a. Abb. 4.10a).

Im Falle von Halogenwasserstoffen (H — Hal, Hal = F, Cl, Br, I) ist die Elektronegativität des Halogens wesentlich höher als die des Wasserstoffatoms. Dadurch verlagert sich das gemeinsame Elektronenpaar und somit der Schwerpunkt der Bindungselektronen in Richtung Halogenatom, wodurch sich das Halogenatom partiell negativ (symbolisiert durch δ^-) und konsequenterweise das Wasserstoffatom partiell positiv auflädt (δ^+) (Abb. 4.9). Verbindungen mit partiellen Teilladungen werden als **Dipole** bezeichnet, die reultierende Bindung als polare oder polarisierte Atombindung.

Tragen wir die EN-Punkte für Verbindungen mit polaren Bindungen mit dem elektronegativeren Element auf der x-Achse im Diagramm ab, dann erhalten wir für Ammoniak (NH_3), Wasser (H_2O) und Fluorwasserstoff (HF) die drei blauen Punkte in Abb. 4.8. Die Punkte liegen nicht mehr auf der Diagonalen, da die beiden Nichtmetalle unterschiedliche Elektronegativitäten aufweisen.

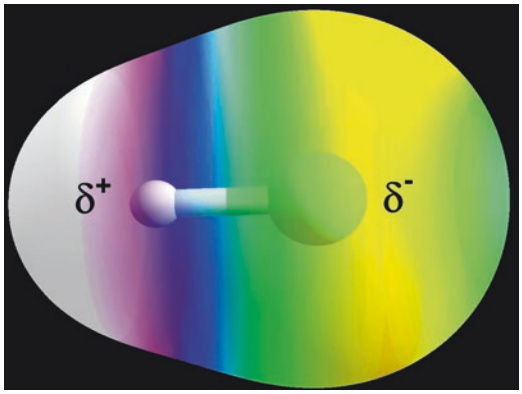


Abb. 4.9 Chlorwasserstoff (HCl) – Beispiel einer polaren Atombindung (H: weiß, Cl: grün)

4.3.2 Geometrische Struktur

Die geometrische Struktur einer kovalenten Verbindung AB_n (A: Zentralatom, B: direkt an das Zentralatom gebundene Atome, die mit dem Zentralatom verbunden sind, n: Anzahl der Atome B) lässt sich mit hoher Verlässlichkeit anhand der Valenzstrichformel voraussagen. In Tab. 4.4 ist das Zentralatom (A) rot symbolisiert, während die an das Zentralatom direkt gebundenen Atome (B) blau codiert sind. Ein „Doppelpunkt" steht für freie Elektronenpaare (E). Das Modell wurde in den 1960er Jahren von den englischen Chemikern Gillespie und Nyholm entwickelt. Es ist unter der Bezeichnung VSEPR-Modell in die Literatur eingegangen. VSEPR steht für *valence shell electron pair repulsion*, auf Deutsch: Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell.

Folgende Grundregeln sind zu beachten:

- Die an das Zentralatom (Z) gebundenen Atome (B) und die freien Elektronenpaare (E, Doppelpunkt) belegen in Kovalenzverbindungen AB_n die Ecken eines regelmäßigen geometrischen Körpers (Grundstruktur).
- Bindende und freie Elektronenpaare (Doppelpunkt, Abb. 4.10 und Tab. 4.4) des Zentralatoms A stoßen sich ab und wollen deshalb einen möglichst großen räumlichen Abstand zueinander einnehmen.
- Freie Elektronenpaare benötigen mehr Platz als bindende Elektronenpaare, was zur Verzerrung der Grundstruktur führt (Abb. 4.10 und Tab. 4.4).
- Element-Element-Mehrfachbindungen nehmen mehr Platz ein als Element-Element-Einfachbindungen.
- Die geometrische Realstruktur ergibt sich aus den Positionen des Zentralatoms A (rot) und den direkt gebundenen Atomen B (blau), also ohne Berücksichtigung der freien Elektronenpaare.

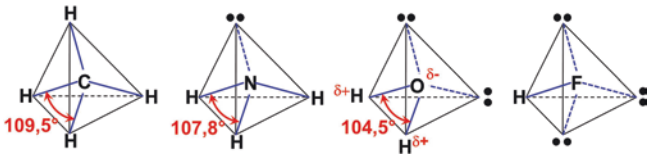
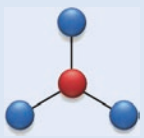


Abb. 4.10 Geometrische Struktur von Atomverbindungen: **a** Methan, **b** Ammoniak, **c** Wasser, **d** Fluorwasserstoff

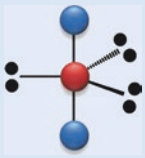
Das Prinzip sei an der Reihe Methan (CH_4), Ammoniak (NH_3), Wasser (H_2O) und Fluorwasserstoff (HF) erklärt (Abb. 4.10). In Methan geht das Zentralatom (A = C) mit vier Wasserstoffatomen (B = H) vier Kovalenzbindungen ein, wodurch das Kohlenstoffatom und die Wasserstoffatome die Edelgaskonfiguration erreichen. Die kovalenten Bindungen (durchgezogene blaue Linien) repräsentieren je ein bindendes Elektronenpaar. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung der negativ geladenen Elektronenpaare ordnen sich die vier Bindungen so an, dass die vier Wasserstoffatome einen möglichst großen räumlichen Abstand einnehmen. Dadurch belegen die Wasserstoffatome (B) die Ecken eines Tetraeders (deutsch: Dreieckspyramide) und das Kohlenstoffatom (A) sitzt im Mittelpunkt, im Schwerpunkt des Tetraeders (Abb. 4.10a). Der Wasserstoff-Kohlenstoff-Wasserstoff-Winkel (Tetraederwinkel) beträgt 109,5°.

Im Fall des Wassermoleküls (H_2O) benötigt das zentrale Sauerstoffatom (A = O) lediglich 2 (8 − 6) kovalente Bindungen, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. D. h., zwei von den sechs Valenzelektronen des Sauerstoffatoms bilden bindende Elektronenpaare mit Wasserstoffatomen aus, die restlichen vier Elektronen bilden zwei freie Elektronenpaare (Doppelpunkte in Abb. 4.10c). Da die beiden freien Elektronenpaare einen größeren Raumbedarf haben als die zwei bindenden Elektronenpaare, drängen die freien Elektronenpaare die beiden Wasserstoffatome etwas zusammen. Dadurch ist der Wasserstoff-Sauerstoff-Wasserstoff-Winkel nicht mehr identisch mit dem Tetraederwinkel 109,5°, sondern mit 104,5° etwas kleiner. Das reale Wassermolekül ist somit gewinkelt und ein Dipol, da die negative Teilladung am Sauerstoff-Zentralatom und die

Tab. 4.4 Strukturen von ausgewählten Kovalenzverbindungen AB_n gemäß des VSEPR-Modells

Valenzelektronenpaare			Geometrie		Beispiel
Gesamt	Bindend	Frei	Grundstruktur, ideale Bindungswinkel	Realstruktur	Molekül, reale Bindungswinkel
3	3	0	 120°	Trigonal planar	BCl_3 ◁**ClBCl** = 120°
3	2	1	◁**OSO**<120°	Gewinkelt	SO_2 ◁**OSO** = 119°
4	4	0	109,5°	Tetraedrisch	CH_4 ◁**HCH** = 109,5°
4	3	1	◁**HNH**<109,5°	Trigonal pyramidal	NH_3 ◁**HNH** = 107,8°
4	2	2	◁**HOH**<109,5°	Gewinkelt	H_2O ◁**HOH** = 104,5°

Tab. 4.4 Fortsetzung

Valenzelektronenpaare			Geometrie		Beispiel
Gesamt	Bindend	Frei	Grundstruktur, ideale Bindungswinkel	Realstruktur	Molekül, reale Bindungswinkel
4	1	3	180°	Linear	HF
5	5	0	120° axial 180°	Trigonal bipyramidal	PCl_5 ◁**ClPCläq** = 120° ◁**ClPClax** = 180°
5	4	1	äquat. ◁**FSF**<120° **axial** ◁**FSF**<180°	Wippe	SF_4 ◁**FSFäq** = 110,6° ◁**FSFax** = 173,1°
5	3	2	axial◁<180°	T-förmig	ClF_3 ◁**FClF** = 175°
5	2	3	 180°	Linear	XeF_2
6	6	0	90°	Oktaedrisch	SF_6 ◁**FSF** = 90°
6	5	1	◁**EBrF**>90° E: Elektronenpaar	Quadratisch pyramidal	BrF_5 EBrF = 93,2° E: freies Elektronenpaar
6	4	2	90°	Quadratisch planar	XeF_4

positiven Teilladungen der Wasserstoffatome räumlich nicht zusammenfallen.

In der Reihe CH_4, NH_3, H_2O nimmt der Bindungswinkel von 109,5° über 107,8° auf 104,5° ab. HF ist ein lineares Molekül, für das die Angabe eines Bindungswinkels nicht zielführend ist.

Tabelle 4.4 fasst für unterschiedliche AB_n-Verbindungen ($n = 3, 4, 5, 6$), die nach dem VSEPR-Modell zu erwartenden Grundstrukturen, Realstrukturen und Molekülbeispiele mit experimentell bestimmten Bindungswinkeln zusammen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass kovalente Bindungen zwischen Elementen hoher Elektronegativität, also Nichtmetallen, ausgebildet werden. Eine ideale kovalente Bindung erfolgt zwischen Nichtmetallatomen des gleichen Elements (z. B. H_2, N_2, O_2, Hal_2). Dabei teilen sich zwei Nichtmetallatome ein oder mehrere Elektronenpaare, wodurch sie Edelgaskonfiguration erreichen. Im Gegensatz zu Ionenverbindungen (riesige Kristallgitter) handelt es sich bei Substanzen mit kovalenten Bindungen um diskrete, meist sehr kleine Verbindungen. Zwar sind die kovalenten Bindungen innerhalb der Moleküle sehr stark, aber die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen aufgrund der fehlenden Polarität meist sehr gering. Dies ist der Grund für die relativ niedrigen Siede- und Schmelzpunkte dieser Verbindungen. Falls es die Größenverhältnisse der Atome zulassen, bilden sich „unendlich große“ Atomgitter mit kovalenten Bindungen aus. Beispiele hierfür sind Diamant (C_∞, ▶ Abschn. 12.4.1), Bornitrid (BN_∞, ▶ Abschn. 12.3.5) oder Quarz ($(SiO_2)_\infty$, ▶ Abschn. 13.4.3)

Verbinden sich zwei verschiedene Nichtmetalle, wird die kovalente Bindung polar. Die Polarität und die zwischenmolekulare Wechselwirkung der Moleküle nehmen mit steigendem Elektronegativitätsunterschied der Atome zu.

Tab. 4.5 Überblick Metallbindung

Parameter	Metallbindung
Reaktionspartner	Metall und Metall
ΔEN	0 für elementare Metalle <0,8 für Legierungen
Bindungsmechanismus	Abgabe der Valenzelektronen in den freien Raum des Metallgitters, bewegliches Elektronengas, Atomrümpfe (ähnlich Metallkationen) formen Metallgitter aus
Bindungskräfte	Elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronengas und kationischem Metallgitter
Resultat	Metallgitter wird durch das delokalisierte Elektronengas stabilisiert
Eigenschaften	Duktil, verformbar, leiten den elektrischen Strom und Wärme sehr gut, fest außer Quecksilber

4.4 Metallbindung – Freies Elektronengas stabilisiert Gitter von „Metallatomrümpfen“

Nachdem wir die chemische Bindung von Metallen mit Nichtmetallen (Ionenbindung) und Nichtmetallen mit Nichtmetallen (kovalente Bindung) kennengelernt haben, verbleibt noch die Möglichkeit, dass Metalle untereinander Verbindungen eingehen (Tab. 4.5).

Beispiel Natrium: Ein Natriumatom könnte naturgemäß maximal ein Elektron mit einem anderen Natriumatom teilen und somit niemals zu einem Elektronenoktett gelangen. Es gibt auch nicht die Möglichkeit, dass ein Natriumatom Elektronen von sieben anderen Natriumatomen aufnimmt, da sich dann sieben negative elektrische Ladungen anhäufen würden. Abgesehen davon, dass es mit zunehmender negativer Ladung für jedes weitere Elektron immer schwieriger würde, in die äußere Schale zu gelangen, würden sie dort nicht lange verbleiben, da sich gleichartige Ladungen abstoßen.

4.4.1 Elektronengasmodell

Was ist dann die Lösung? Natriumatome geben die nur schwach gebundenen Außenelektronen in das Leitungsband (siehe unten) ab. Die entstehenden „Natriumkationen“ bzw. genauer Atomrümpfe bilden ein dichtest gepacktes Metallgitter aus (siehe unten), das von den freien Elektronen zusammengehalten wird. Das sog. Elektronengas ist im Metallgitter frei beweglich (Abb. 4.12), also nicht mehr einzelnen Natriumatomen zuordenbar und für die gute thermische und elektrische Leitfähigkeit und den metallischen Glanz von Metallen verantwortlich.

Wird elektrische Spannung an ein Werkstück aus Metall angelegt, dann wandern die negativen Elektronen in Richtung positiver Elektrode (Anode). Diese elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, da die Metallrumpfkationen mit zunehmender Temperatur stärkere Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen, was den freien Elektronenfluss stört.

Im Elektronegativitätdiagramm (Abb. 4.11) sind Metalle auf der Diagonale lokalisiert, von wenigen Ausnahmen abgesehen auf

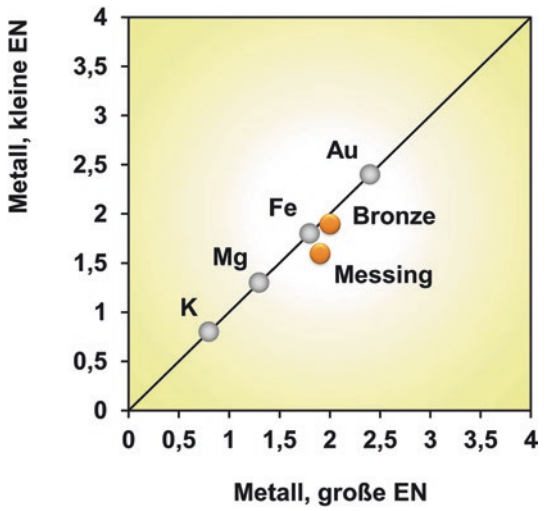


Abb. 4.11 Elektronegativitätsdiagramm für Metalle und Legierungen

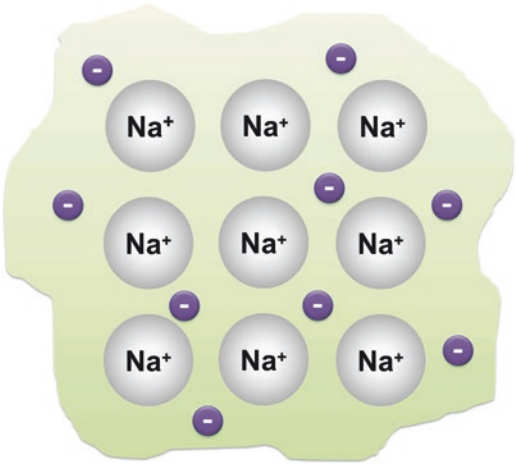


Abb. 4.12 Elektronengasmodell der Metallbindung – Elektronen bewegen sich frei durch das Gitter aus Atomrümpfen

der unteren Hälfte. Legierungen wie Bronze und Messing weichen davon leicht ab, da sie aus mehreren Metallen mit leicht unterschiedlichen Elektronegativitäten bestehen.

4.4.2 Bändermodell

Die Eigenschaften von Metallen werden mit dem Bändermodell verständlich. Im Falle des Natriums befindet sich ein Valenzelektron im 3s-Orbital. Im metallischen Zustand überlappen die 3s-Orbitale aller Natriumatome. Allerdings müssen die resultierenden „Molekülorbitale" aufgrund des Pauli-Verbots sich leicht in ihren Energiezuständen unterscheiden. Da ja fast unendlich viele Atome miteinander überlappen, sind die Energieabstände der einzelnen Molekülorbitale so dicht beieinander, dass ein kontinuierliches Valenzband entsteht. Somit können sich die freien Elektronen in einem Kontinuum aus sehr großen Elektronenorbitalen, die sich über das ganze Metallgitter erstrecken, bewegen. Die Elektronen sind aber nur mobil, wenn das Valenzband nicht vollständig mit Elektronen besetzt ist. Im Falle von Natrium ($3s^1$) ist das Valenzband nur zur Hälfte gefüllt, sodass sich Elektronen problemlos im Valenzband bewegen können.

Magnesium ($3s^2$) wäre demnach ein Isolator, weil das Valenzband komplett besetzt ist und aufgrund des Pauli-Verbotes Elektronen nicht zum Fluss angeregt werden könnten. Da aber die 3p-Orbitale des Magnesiums ebenfalls ein Band ausbilden, das mit dem 3s-Valenzband überlappt, können Elektronen ins leere 3p-Band wechseln und sich im Kontinuum des 3p-Bandes über das gesamte Metallgitter frei bewegen. Deshalb wird das 3p-Band als das zum Valenzband nächsthöhere unbesetzte Band als Leitungsband bezeichnet.

4.4.3 Elektrische Leiter – Halbleiter – Isolatoren

Überlappen Valenzband (rot) und Leitungsband (grün) eines Stoffes, dann ist er elektrisch gut leitend, da Elektronen aus dem Valenzband mühelos ins Leitungsband wechseln können (Abb. 4.13, links). Metalle und deren Legierungen sind elektrische Leiter.

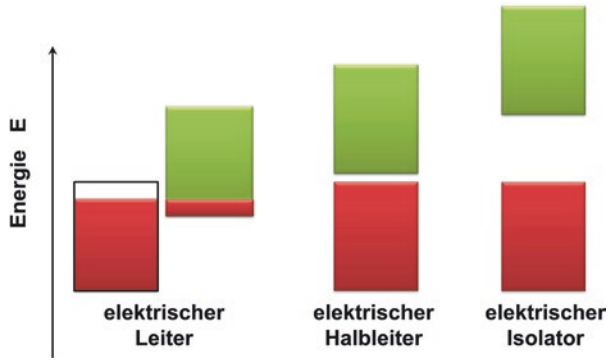


Abb. 4.13 Bändermodell für elektrische Leiter, Halbleiter und Isolatoren

Ist eine größere Energielücke, eine verbotene Zone zwischen Valenzband und Leitungsband vorhanden und das Valenzband vollgefüllt, dann spricht man von einem elektrischen Isolator. Im Valenzband sind keine Orbitalplätze mehr frei und die verbotene Zone kann durch die Elektronen nicht überwunden werden, sodass eine Beweglichkeit der Elektronen nicht gegeben ist (Abb. 4.13, rechts). Nichtmetalle und viele Verbindungen sind elektrische Isolatoren.

Ist dagegen die verbotene Zone, also der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband sehr klein, dann können Elektronen durch Energiezufuhr vom Valenzband in das Leitungsband wechseln. Bereits durch Erwärmung kann dieser Wechsel erfolgen. Das erklärt auch, warum bei Halbleitern mit zunehmender Temperatur die elektrische Leitfähigkeit zunimmt, während sie bei elektrischen Leitern mit zunehmender Temperatur abnimmt (Abb. 4.13, Mitte). Halbmetalle und manche Verbindungen sind Halbleiter.

4.4.4 Struktur des Metallgitters

Das Metallgitter wird durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Elektronengas und Metallgitter zusammengehalten. Die einzelnen Metallatomrümpfe (Metallatomkerne) schwingen um die Gleichgewichtslage, sind im Mittel jedoch auf festen Plätzen. Da alle Atomrümpfe gleichartig sind, wirkt die metallische Bindung nach allen Raumrichtungen gleich. Die meisten Metallgitter bilden eine hexagonal dichteste, eine kubisch dichteste oder eine kubisch raumzentrierte Kugelpackung aus.

Werden die Atomrümpfe durch Kugeln repräsentiert und diese möglichst dicht in einer Ebene gepackt, dann berührt jede Kugel (z. B. die grüne Kugel in Abb. 4.14a) die sechs (blauen) Nachbarkugeln in der Ebene, sie bilden eine hexagonal dichteste Kugelschicht (Abb. 4.14a). Dabei sind alle Kugeln gleich groß, die Farben dienen nur der Veranschaulichung.

Eine zweite hexagonal dichteste Kugelschicht wird so auf die erste Kugelschicht gestapelt, dass sich die Atome der zweiten Kugelschicht in den Lücken der ersten Schicht befinden (Abb. 4.14b, rote Kugeln). Wird jetzt eine dritte Schicht hexagonal dichteste Kugelschicht auf die zweite Kugelschicht gestapelt, gibt es zwei Möglichkeiten:

Kommen die Kugeln der dritten Schicht genau über den Kugeln der ersten Schicht zu liegen (Abb. 4.14b, gestrichelte Kreise), so erhält man eine hexagonal-dichteste Kugelpackung mit

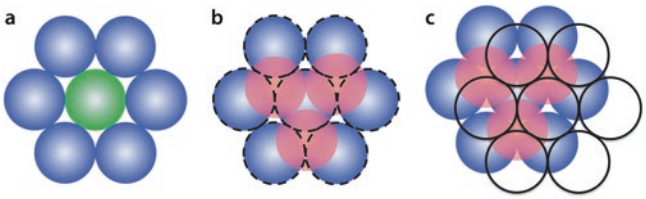


Abb. 4.14 Hexagonal dichteste Kugelschicht (**a**), hexagonal dichteste Kugelpackung (**b**) und kubisch dichteste Kugelpackung (**c**)

der Schichtenfolge ABAB. Magnesium kristallisiert typischerweise in dieser ABAB-Folge aus (A: blaue Kugelschicht, B: rote Kugelschicht), sodass diese Struktur auch Mg-Typ genannt wird. Die Raumfüllung einer hexagonal dichtesten Kugelpackung beträgt 74 % und die Koordinationszahl 12.

Kommen die Kugeln der dritten Schicht nicht genau über den Kugeln der ersten Schicht zu liegen (Abb. 4.14c, schwarze Kreise), sondern über den gemeinsamen Lücken der ersten beiden Schichten, so erhält man eine kubisch-dichteste Kugelpackung. Da erst die vierte Kugelschicht deckungsgleich ist zur ersten Schicht lautet die Schichtenfolge ABCABC. Die Packung wird als kubisch-dichteste Kugelpackung bezeichnet, da bei einem anderen Blickwinkel eine würfelförmige Gitterstruktur mit Metallatomrümpfen in den Ecken und Flächenmitten vorliegt. Diese kubisch dichteste Kugelpackung (Cu-Typ) hat ebenfalls eine Raumfüllung von 74 % und eine Koordinationszahl von 12. Blei, Kupfer, Silber und Gold kristallisieren in dieser Gitterstruktur.

Die dritte wichtige Struktur ist die kubisch-raumzentrierte (innenzentrierte) Kugelpackung. Die Metallatomrümpfe besetzen die Ecken eines Würfels und in der Würfelmitte befindet sich ebenfalls ein Metallatomrumpf (Abb. 4.15, rot gekennzeichnet). So ist jedes Metallatom von weiteren acht Metallatomen umgeben (Koordinationszahl 8). Wolfram, Chrom, Molybdän und die Alkalimetalle kristallisieren in diesem Gittertyp (W-Typ). Die Raumfüllung ist mit 68 % etwas geringer als bei den dichtesten Kugelpackungen.

4.4.5 Legierungen

Eine ganze Epoche der Menschheitsgeschichte, die Bronzezeit (in Mitteleuropa 2200–880 v. Chr.) ist nach einer Metalllegierung benannt. Die Zusammensetzung von Legierungen ist variabel. So enthält Bronze mindestens 60 % Kupfer und höchstens 40 % Zinn. Bronze aus ca. 90 % Kupfer und ca. 10 % Zinn weist die besten Eigenschaften auf und ist wesentlich härter als die Ausgangsmetalle Kupfer und Zinn, sodass aus Bronze nicht nur Schmuck, sondern auch Werkzeuge und Waffen gefertigt werden konnten.

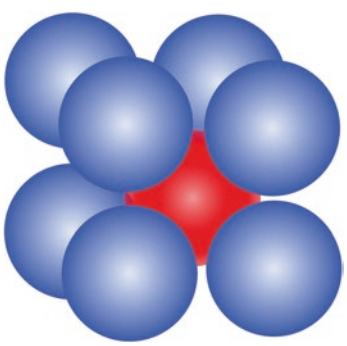


Abb. 4.15 Metallgitter mit kubischer Raumzentrierung

Legierungen bestehen aus einer Hauptkomponente, dem Grundmetall, und Nebenkomponenten, den Zusätzen. Die Zusätze sind meist andere Metalle, können aber auch Nichtmetalle wie Kohlenstoff sein. Legierungen lassen sich durch Zusammenschmelzen der einzelnen Komponenten oder durch Vermischen von Pulvern und anschließendem Sintern herstellen. Die Atome der Zusätze werden entsprechend ihrer Größe entweder direkt in das Metallgitter der Hauptkomponente oder in dessen Lücken eingebaut.

Legierungen haben metallischen Charakter und schmelzen meist niedriger als die einzelnen Ausgangsmetalle. Durch Legierungen können gezielt die Eigenschaften von reinen Metallen wie Leitfähigkeit, Härte, Duktilität, Korrosionsbeständigkeit, Schmelzpunkt etc. verändert werden.

Im Alltag bekannte Legierungen sind z. B. Messing (Grundmetall: Kupfer, Zusatz: Zink), Bronze (Grundmetall: ca. 90 % Kupfer, Zusatz: ca. 10 % Zinn), Amalgam (Grundmetall: Quecksilber, Zusätze: Gold, Silber, Zinn, Kupfer, …), V2A-Stahl (Grundmetall: Eisen, Zusätze: Chrom, Nickel, Kohlenstoff) oder Stahl (Grundmetall: Eisen, Zusatz: max. 2 % Kohlenstoff).

4.5 Komplexbindung – Liganden gruppieren sich um ein Zentralatom

Es gibt einen vierten Bindungstyp, der als **Komplexbindung** bzw. **Koordinativbindung** in die Lehrbücher eingegangen ist. Chemische Komplexe (s. a. ▶ Abschn. 14.1.2) bestehen aus einem **Zentralatom** (Z), das von mindestens zwei **Liganden** (L) umgeben wird. Die Liganden sind über freie Elektronenpaare an das Zentralatom gebunden, wodurch dieses die Edelgaskonfiguration erreicht. Die Anzahl (n) der Liganden, die das Zentralatom umhüllen, entspricht der Koordinationszahl. Häufige Koordinationszahlen sind zwei, vier und sechs. Die Bindung der Liganden an das Zentralatom ist so fest, dass charakteristische Nachweisreaktionen des Zentralatoms meist nicht ansprechen. Beispiele für Komplexverbindungen (ZL_n) sind $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ($Z = Ag^+$, $L = NH_3$, $n = 2$) und $Ni(CO)_4$ (Z=Ni, L=CO, n=4). Die Beispiele zeigen, dass es ungeladene und ionische Komplexverbindungen gibt.

4.5.1 Hexammincobalt(III)-trichlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Das Zentralatom (Z) des Komplexes $[Co(NH_3)_6]^{3-}$, dreiwertiges Cobalt (Co^{3+}), ist von sechs Molekülen Ammoniak (NH_3) umgeben. Komplexgebundene Ammoniakmoleküle werden als **Ammin** bezeichnet. Die Koordinationszahl beträgt somit sechs (*hexa*, griech. für sechs). Die sechs Liganden sind symmetrisch um das Zentralatom angeordnet, sodass eine oktaedrische Koordinationssphäre gegeben ist (Abb. 4.16).

Interessant sind die elektronischen Verhältnisse. Cobalt gehört zur 9. Nebengruppe und hat die Elektronenkonfiguration

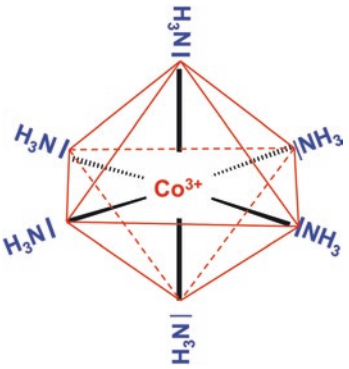


Abb. 4.16 Oktaedrischer Hexammincobalt(III)-Komplex, $Z = Co^{3+}$, $L = NH_3$, $n = 6$, Beispiel für ZL_6

$[Ar]4s^23d^7$, also neun Valenzelektronen (▶ Abschn. 14.8). Dreifach positiv geladenes Co^{3+} verfügt somit über 6 Valenzelektronen. Nebengruppenmetalle erreichen mit 18 Valenzelektronen Edelgaskonfiguration ($s^2d^{10}p^6$, ▶ Abschn. 14.1.3). Somit fehlen Co^{3+} zwölf Elektronen, um die Edelgaskonfiguration des Kryptons $[Ar]4s^23d^{10}4p^6 = [Kr]$ mit 18 Valenzelektronen zu erreichen.

Ammoniak (Abb. 4.17 und ▶ Abschn. 12.5.2) verfügt über ein Elektronenoktett und ist aufgrund seiner geometrischen Struktur ein elektrischer Dipol. Der in Abb. 4.17 rote Bereich weist eine hohe Elektronendichte auf (δ^-); der weiße Bereich einen Unterschuss an Elektronen (δ^+). Das freie Elektronenpaar und die hohe Elektronegativität des Stickstoffatoms sind verantwortlich für die negative Teilladung. In wässriger Lösung koordinieren sechs Ammoniakmoleküle über die freien Elektronenpaare an das dreiwertige Cobaltkation (Abb. 4.16). Jedes der sechs freien Elektronenpaare der Amminliganden füllt die Valenzorbitale des Co^{3+} auf, sodass dieses den 18-Valenzelektronenzustand, also die Edelgaskonfiguration erreicht.

Hexammincobalt(III) ist dreifach positiv geladen. Die positiven Ladungen des Zentralatoms werden im Salz von drei Chloridanionen kompensiert. Die komplette Summenformel ist somit $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, Hexammincobalt(III)-trichlorid. Die Amminliganden formen eine innere Koordinationssphäre (Abb. 4.16); die drei Chloridanionen gruppieren sich in einer äußeren Sphäre um das Zentralatom.

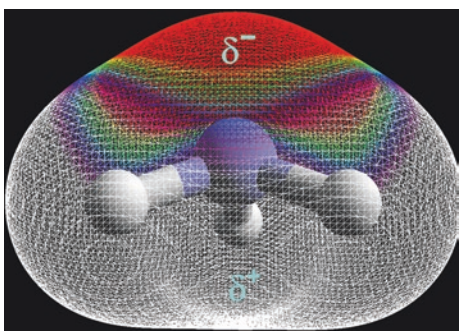


Abb. 4.17 Elektronendichteverteilung von Ammoniak (H grauweiß, N violett)

4.5.2 Chelate

Die Anzahl an Bindungen, die ein Ligand mit dem Zentralatom eingeht, wird **Zähnigkeit** genannt. Ammoniak ist ein einzähniger Ligand, da es über ein freies Elektronenpaar verfügt. Es gibt aber auch zweizähnige, dreizähnige, vierzähnige bis hin zu achtzähnigen Liganden. Mehrzähnige Liganden stellen dem Zentralatom mehrere Elektronenpaare zur Verfügung. In den resultierenden **Chelatkomplexen** (*chele*, griech. für Krebsschere), umschließen die mehrzähnigen Liganden das Zentralatom quasi wie Krebsscheren.

Abbildung 4.18 gibt beispielsweise den zweizähnigen Liganden Dimethylglyoxim wieder. Nach Zugabe einer Lösung des zweizähnigen Liganden zu einer Nickelsalzlösung fällt der abgebildete Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)-Komplex als himbeerroter Niederschlag aus.

Nickel gehört der 10. Nebengruppe an, verfügt somit über 10 Valenzelektronen. Da das Nickelkation zweifach positiv geladen ist, sind es nur acht. Da die vier freien Elektronenpaare der Stickstoffatome der Dimethylglyoximmoleküle weitere acht Elektronen einbringen, verfügt der Komplex über 16 Elektronen und weicht somit von der 18-Elektronenregel für Nebenmetalle ab.

Die Regeln der systematischen Nomenklatur für Komplexverbindungen sind in ▶ Abschn. 14.1.3 nachzulesen.

4.5.3 Bedeutung

Um Gegenstände mit schwerlöslichen Metallen wie Chrom oder Gold überziehen zu können, werden Metalle in lösliche Komplexverbindungen überführt. In der Galvanik (▶ Abschn. 11.7.2) ermöglichen lösliche Komplexverbindungen z. B. das elektrochemische Versilbern von Gegenständen. Bei der Goldlaugerei wird im Gestein feinverteiltes Gold mit Cyankali in wasserlösliches Kaliumdicyanidoaurat(I), $K[Au(CN)_2]$ überführt. Der extrahierte Goldkomplex wird anschließend mit Zink reduziert, wobei elementares Gold anfällt (▶ Abschn. 14.10.1).

Komplexe haben auch ausgesprochene biologische Bedeutung. Zum Beispiel wäre menschliches Leben ohne den Eisenkomplex Hämoglobin nicht möglich. Der rote Blutfarbstoff transportiert Sauerstoff von den Lungenbläschen in die entferntesten Körperzellen, was für die Energieversorgung und Funktion des

Abb. 4.18 Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) – Zwei Moleküle zweizähniger Liganden komplexieren das Nickelatom

menschlichen Körpers von essenzieller Wichtigkeit ist. Der Magnesiumkomplex Chlorophyll (Blattgrün) färbt Pflanzen grün und fängt aus dem Sonnenlicht die für die Fotosynthese benötigte Energie ein.

Platinkomplexe wie *cis*-Diammindichloridoplatin(II), *cis*-[Pt-$(NH_3)_2Cl_2$], greifen in die Zellteilung ein. In der Chemotherapie werden Zytostatika deshalb zur Hemmung und Zerstörung von schnell wachsenden Krebszellen eingesetzt. Ethylendiamintetraacetat (EDTA), ein sechszähniger Ligand, wird bei akuten Blei- oder Quecksilbervergiftungen zum Ausschleusen der toxischen Schwermetalle verwendet.

4.6 Chemische Bindung in der Zusammenschau

Prinzipiell streben Atome die energiearme Elektronenkonfiguration eines Edelgases an. Alle Elektronenschalen sind dann komplett mit Elektronen besetzt und die Außenschale weist acht Valenzelektronen auf. Um diese Edelgaskonfiguration zu erreichen, gehen mit Ausnahme der Edelgase die Elemente chemische Bindungen ein. Chemische Bindungen entstehen durch Wechselwirkung von Valenzelektronen zwischen den Atomen. Es gibt drei klassische Wechselwirkungsarten: Ionenbindung, kovalente Bindung und Metallbindung, deren Bindungstäfken weit über 100 kJ/mol betragen. Daneben gibt es noch schwache Wechselwirkungen zwischen Atomen, Ionen und Molekülen wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Van-der-Waalskräfte und Wasserstoffbrückenbindungen, die wir im ► Abschn. 6.1 kennenlernen werden. Hierbei handelt es sich um temporäre Bindungen, die bereits durch geringe Energiezufuhr und die temperaturabhängige ungeordnete Wärmebewegung (Brownsche Bewegung) der Teilchen aufgebrochen werden.

Wie Abb. 4.19 zeigt, entscheiden sowohl der Absolutwert der Elektronegativität (EN) als auch der Elektronegativitätsunterschied (ΔEN) zwischen den Bindungspartnern darüber, ob die Edelgaskonfiguration per kovalenter Bindung, Metallbindung oder Ionenbindung realisiert wird. Tabelle 4.6 fasst wichtige Parameter für die einzelnen Bindungstypen zusammen.

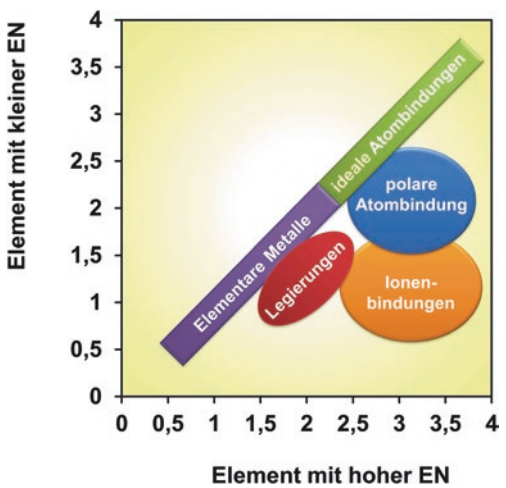


Abb. 4.19 Chemische Bindungstypen als Cluster im EN-Diagramm

Tab. 4.6 Typische EN-Parameter der Bindungstypen

Bindungstyp	EN Element 1, EN Element 2	ΔEN	Beispiele
Unpolare Atombindung	>2, >2	0	Cl_2, Br_2, H_2
Polare Atombindung	>2, >2	<1,7	NH_3, H_2O, HF
Ionenbindung	<1,5, >2,5	>1,7	NaCl, K_2O, CaF_2
Metallbindung	<2,4, <2,4	0	Na, Mg, Al, Fe
Legierungen	<2,4, <2,4	<0,8	Bronze, Stahl

Abbildung 4.19 und 4.20 illustrieren, dass kovalente Bindung, Ionenbindung und Metallbindung lediglich idealisierte Beschreibungen von Grenzfällen darstellen. Die Übergänge zwischen den einzelnen Bindungstypen sind fließend, erkennbar an den überlappenden Clustern in Abb. 4.19.

4.6.1 Ionenbindung (Metall + Nichtmetall, ΔEN > 1,7)

Elektronen gehen komplett vom Metallatom auf das elektronegativere Nichtmetallatom über, wodurch beide Atome eine Achterschale erzielen. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Metallkationen und Nichtmetallanionen ergibt „riesige" Ionengitter, deren Struktur von den Ladungen und Größen der Ionen bestimmt wird. Typische Ionenverbindungen sind Kochsalz (NaCl), Fluorit bzw. Flussspat (CaF_2) oder Tonerde (Al_2O_3). Die Verbindungen sind hart und spröde, weisen hohe Schmelz- und Siedepunkte auf und leiten in wässriger Lösung den elektrischen Strom.

4.6.2 Kovalente Bindung (Nichtmetall + Nichtmetall, ΔEN = 0)

Bei der unpolaren Atombindung teilen sich zwei Nichtmetallatome desselben Elements mindestens ein Elektronenpaar, um Edelgaskonfiguration (Achterschale) zu erreichen. Ein gemeinsames Elektronenpaar stellt eine kovalente Bindung zwischen den Atomen her. Da die beiden Bindungspartner die gleiche Elektronegativität aufweisen, der Elektronegativitätsunterschied somit null ist, gibt es keinen Anlass für eine ungleiche Verteilung des Elektronenpaars zwischen den Atomen. Typische Molekülverbindungen mit einer Atom-Atom-Einfachbindung sind Wasserstoff (H_2) und Chlor (Cl_2). Sauerstoff (O_2) und Stickstoff (N_2) bilden dagegen Doppel- bzw. Dreifachbindungen aus, da diesen Atomen noch zwei resp. drei Elektronen zur Achterschale fehlen. In der Regel weisen Molekülverbindungen meist niedrige Schmelz- und Siedepunkte aus und leiten den elektrischen Strom nicht. Falls es die Größenverhältnisse der Atome zulassen, bilden sich nicht einzelne, diskrete Moleküle aus, sondern „unendlich große" Atomgitter mit kovalenten Bindungen aus. Beispiele hierfür sind Diamant, Bornitrid und Quarz.

4.6.3 Polare Bindung (Nichtmetall + Nichtmetall, ΔEN < 1,7)

Polare Bindungen entstehen, wenn zwei verschiedene Nichtmetallatome eine kovalente Bindung eingehen. Dabei ist der Elektronegativitätsunterschied kleiner als bei der Ionenbindung, sodass die Anziehungskraft des elektronegativeren Nichtmetallatoms nicht ausreicht, um dem anderen Nichtmetallatom ein Elektron komplett zu entreißen. Allerdings wird das gemeinsame Elektronenpaar vom Atom höherer Elektronegativität stärker angezogen, sodass sich permanente elektrische Teilladungen ausbilden. Die resultierende Bindung nennt man polare Bindung. Die Polarisierung ist umso größer, je größer der EN-Unterschied zwischen den Nichtmetallatomen ist. Typische Vertreter mit polarer Bindung sind Chlorwasserstoff (HCl) und Wasser (H_2O). Da die einzelnen Moleküle aufgrund ihres Dipolcharakters miteinander zwischenmolekulare Wechselwirkungen eingehen, sind Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen unerwartet hoch. So ist Wasser aufgrund seines Dipolcharakters trotz der geringen Masse eine Flüssigkeit und ein sehr gutes Lösemittel für Salze (▶ Abschn. 6.1).

4.6.4 Komplexbindung (Zentralatom + Liganden)

Bei der Komplexbindung teilen sich ähnlich wie bei (polaren) kovalenten Bindungen beide Partner ein Elektronenpaar. Im Gegensatz zur kovalenten Bindung stellen die Liganden dem Zentralatom jedoch komplette Elektronenpaare zum Erreichen der Edelgaskonfiguration zur Verfügung. Insbesondere – aber nicht ausschließlich – gehen Nebengruppenmetalle Komplexbindungen ein, um den für Nebengruppenelemente bevorzugten 18-Elektronen-Zustand zu erreichen. Liganden, die über mehrere freie Elektronenpaare verfügen, ergeben mit Metallatomen Chelatkomplexe.

4.6.5 Metallbindung (Metall + Metall, ΔEN = 0)

Bei der Metallbindung geben die einzelnen Metallatome die Elektronen der Außenschale in ein gemeinsames Leitungsband ab, sodass die voll besetzte, zweitäußerste Achterschale zur Außenschale wird. Die freigesetzten Elektronen bilden ein frei beweglichen „Elektronengas" und die verbleibenden Atomrümpfe ein Gitter. Das Elektronengas erklärt die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie den typischen Glanz von Metallen. Das Metallgitter sorgt für die hohe Duktilität und leichte mechanische Verformbarkeit von Metallen. Technisch wichtige Metalle sind z. B. Eisen, Magnesium, Aluminium, Titan.

4.6.6 Legierungen (Metall + Metall, ΔEN > 0)

Legierungen werden durch Zusammenschmelzen oder Zusammensintern mehrerer Metalle hergestellt, um verbesserte Materialeigenschaften zu erhalten. Die Mischungsverhältnisse zwischen Grundmetall und Zusätzen variieren innerhalb bestimmter Grenzen, sodass die meisten Legierungen aus mehreren intermetallischen Phasen bestehen.

In einzelnen Fällen werden Bereiche definierter Zusammensetzung beobachtet, die nicht nur von den Valenzelektronenverhältnissen, sondern auch von der Größe der Metallrumpfionen und deren Löslichkeit determiniert wird. Solche Intermetallische „Verbindungen", werden als Phasen bezeichnet.

Fazit

Das chemische Bindungsdreieck (Abb. 4.20) fasst die möglichen Bindungsverhältnisse zwischen Elementen zusammen. Die Reinformen der Bindungsverhältnisse (Ionenbindung, kovalente Bindung, Metallbindung) bilden die Ecken des Bindungsdreiecks. Die fließenden Übergänge zwischen den Idealtypen entsprechen den Schenkeln des Dreiecks und sind für die Hauptgruppenelemente der 2. Periode visualisiert. Da die Bindungsverhältnisse sowohl von der absoluten Elektronegativität (EN, Ordinate, y-Achse), als auch vom Elektronegativitätsunterschied (ΔEN, Abszisse, x – Achse) der Bindungsatome abhängt, wurde das chemische Bindungsdreieck in einem entsprechenden Raster platziert. So nimmt in einer Periode von links nach rechts der metallische Charakter ab und der kovalente zu (von Li zu F_2, linker Schenkel). Reagiert Fluor sukzessive mit den Elementen der zweiten Periode, so wird das Reaktionsprodukt mit zunehmender Elektronegativität des Bindungspartners immer ionischer, salzartiger (von F_2 zu LiF, rechter Schenkel). Der Basisschenkel (von LiF zu Li) beschreibt schließlich den graduellen Übergang von der ionischen über die intermetallische (Li_2Be) hin zur metallischen Bindung.

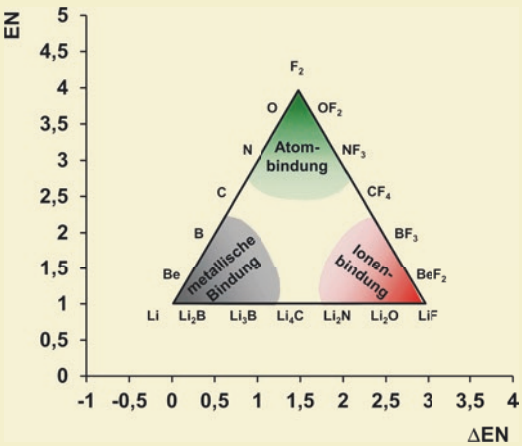


Abb. 4.20 Bindungsdreieck

4.7 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Edelgaskonfiguration, Valenzelektronen, bindendes Elektronenpaar, freies Elektronenpaar, Ionenbindung, Ion, Kation, Anion, Ionengitter, Atombindung, Elektronenpaar, polarisierte kovalente Bindung, VSEPR-Modell, Metallbindung, Elektronengas, Bändermodell, dichteste Kugelpackung, Metallgitter, Legierung, Komplexbindung, Ligand, Zentralatom, mehrzähniger Ligand, Chelatkomplex.

Verständnisfragen

Übung 1
Was versteht man unter Edelgaskonfiguration? Wie viele Valenzelektronen streben Hauptgruppenelemente bzw. Nebengruppenelemente an?

Übung 2
Erklären Sie den Begriff Elektronegativität.

Übung 3
Was ist eine Ionenbindung? Welche Elemente gehen eine Ionenbindung ein. Beschreiben Sie das Ionengitter von Natriumchlorid.

Übung 4
Was sind Ionen? Was versteht man unter Kationen bzw. Anionen? Woher stammen die Wortbezeichnungen? Führen Sie eine Internetrecherche durch.

Übung 5
Welche Elemente bilden eine kovalente Bindung aus und was ist das Wesen einer kovalenten Bindung? Was ist eine polare Bindung?

Übung 6
Welche der folgenden Verbindungen sind ionisch, polar kovalent bzw. ideal kovalent?

$$CaCl_2,\ HCl,\ Cl_2,\ NaF,\ H_2O,\ O_2,\ K_2O,\ NH_3,\ N_2$$

Übung 7
Welche Eigenschaften sind typisch für Metalle? Beschreiben Sie ein einfaches Modell für die metallische Bindung. Erklären Sie, warum Metalle mit zunehmender Temperatur den elektrischen Strom schlechter leiten, während Halbmetalle mit zunehmender Temperatur den Strom besser leiten.

Übung 8
Was ist eine Komplexverbindung? Benutzen Sie zur Erklärung die Begriffe Zentralatom, Ligand, Koordinationszahl.

Übung 9
Erläutern Sie das VSEPR-Modell. Welche Grundannahmen sind hierfür notwendig? Welche geometrische Struktur haben Methan, Ammoniak und Wasser?

Übung 10
Ergänzen Sie folgende Tabelle:

Name	Formel	Ladung Zentralatom
Natriumhexachoroplatinat(IV)	$Na_2[PtCl_6]$	4+
Hexamminnickel(II)-chlorid		
	$K_2[Fe(CN)_6]$	
	$Li[Al(OH)_4]$	
Hexaquachrom(III)-bromid		

Stöchiometrie – das Zahlengerüst der Chemie

5.1 Absolute und relative Atommasse/Molekülmasse – 58

5.1.1 Absolute Atommasse ($m_{A,a}$) – 58

5.1.2 Atomare Masseneinheit (u) – 58

5.1.3 Relative Atommasse ($m_{A,r}$) – 58

5.1.4 Relative Molekülmasse ($m_{M,r}$) – 59

5.2 Stoffmenge *n* in Mol – die Anzahl der Teilchen ist entscheidend – 59

5.3 Molare Masse und molares Volumen – 60

5.3.1 Molare Masse – 60

5.4 Mol pro Liter – die wichtigste Konzentrationseinheit für den Chemiker – 62

5.5 Chemische Formeln – kompakte Darstellung mit hoher Aussagekraft – 62

5.5.1 Verhältnisformel, Empirische Formel – 63

5.5.2 Summenformel – 63

5.5.3 Hill-Summenformel – 63

5.5.4 Konstitutionsformel – 63

5.5.5 Valenzstrichformel, Lewis-Formel – 63

5.5.6 Strukturformel – 63

5.6 Berechnung der elementaren Zusammensetzung von Verbindungen – 64

5.7 Von der elementaren Zusammensetzung zur Summenformel – 64

5.8 Reaktionsgleichungen – Art und Anzahl der Atome ändern sich nicht – 65

5.9 Lernkontrolle – 66

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_5

Die Stöchiometrie (*stocheion*, gr. für Grundstoff und *metron*, gr. für Masse) ist das mathematische Grundgerüst der Chemie zur Berechnung quantitativer Beziehungen basierend auf chemischen Reaktionsgleichungen. Sie befasst sich mit der mengenmäßigen Zusammensetzung chemischer Verbindungen und den Stoffmengenverhältnissen von Ausgangstoffen (**Edukten**) und **Produkten** chemischer Reaktionen. Rohstoffe im stöchiometrischen Verhältnis einzusetzen bedeutet, sie gemäß der zugrunde liegenden chemischen Reaktionsgleichung im exakt richtigen Stoffmengenverhältnis zur Reaktion bringen.

5.1 Absolute und relative Atommasse/ Molekülmasse

5.1.1 Absolute Atommasse ($m_{A,a}$)

Die absolute, d. h. die wirkliche Masse eines Atoms ($m_{A,a}$) ist unvorstellbar klein. So hat Wasserstoff als leichtestes Element eine absolute Masse von $1{,}674 \cdot 10^{-27}$ kg, Uran als schwerstes natürliches Element von $3{,}952 \cdot 10^{-25}$ kg (▶ Abschn. 2.7.2). Die Masse so leichter Teilchen lässt sich mit keiner klassischen Waage messen, jedoch mit einem Massenspektrometer (▶ Exkurs 5.1) bestimmen.

5.1.2 Atomare Masseneinheit (u)

Um nicht ständig mit den unhandlichen Zehnerpotenzen hantieren zu müssen, wird die absolute Masse von Atomen in atomaren Masseneinheiten angegeben. Die atomare Masseneinheit (u) ist definiert als ein Zwölftel der absoluten Masse des Kohlenstoffisotops C-12.

$$1\,\text{u} = \frac{m_{\text{C-12}}}{12} = 1{,}6605 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}$$

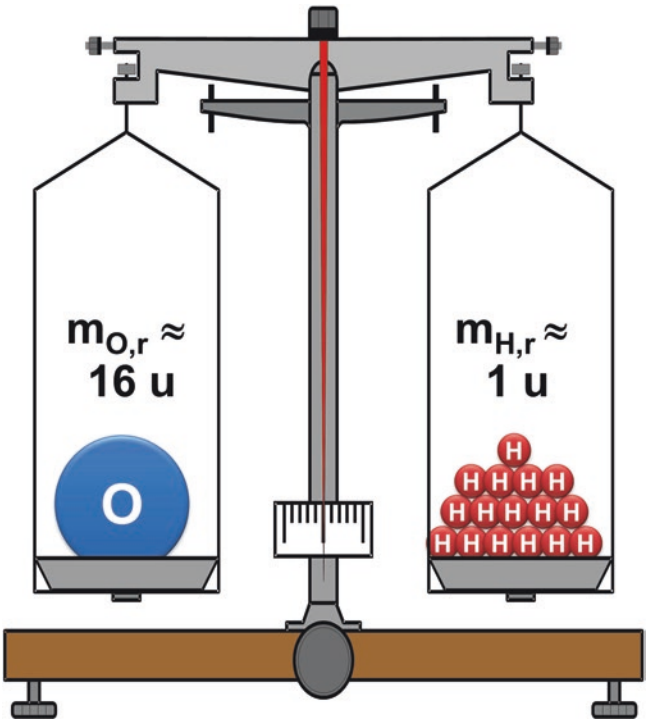
5.1.3 Relative Atommasse ($m_{A,r}$)

Die relative Atommasse gibt an, wie viel Mal größer die Masse eines Atoms im Vergleich zu 1 u, gleichbedeutend mit dem zwölften Teil des Kohlenstoffisotops C-12, ist (■ Abb. 5.1).

$$m_{A,r} = \frac{m_{A,a}}{\frac{m_{\text{C-12}}}{12}}$$

Ein Blick ins Periodensystem zeigt, dass die relativen Atommassen der Elemente gebrochene Zahlen sind. Die Abweichung von ganzen Zahlen ist für Elemente wie Wasserstoff (1,008) oder Kohlenstoff (12,01) gering, dagegen für Chlor (35,45) erheblich. Für die Abweichung der relativen Atommassen von ganzen Zahlen gibt es im Wesentlichen drei Gründe:

- Neutronen und Protonen haben leicht unterschiedliche Massen, die dazu nicht exakt 1u entsprechen.
- Wenn sich aus Neutronen und Protonen ein Atomkern bildet, dann wird ein Teil der Masse als Energie freigesetzt. Dieses Phänomen ist als **Massendefekt** in die Literatur eingegangen (▶ Abschn. 15.4).
- Die meisten Elemente sind keine **Reinelemente**, sondern **Mischelemente**, d. h. bestehen aus mehreren Isotopen (▶ Abschn. 2.8). Reinelemente sind Elemente, von denen in der Natur nur ein Isotop vorkommt. Es gibt mehr als 20 Reinelemente, z. B. Fluor, Natrium und Gold.



■ **Abb. 5.1** Die Masse eines Sauerstoffatoms ist ca. 16mal größer als die eines Wasserstoffatoms (© Josef Felixberger, Grafik erstellt mit dem Labor- und Formelmaker, Ernst Klett Verlag, Stuttgart)

Die relative Atommasse ($m_{A,r}$) eines Mischelements errechnet sich als Summe der relativen Atommassen der einzelnen Isotope ($m_{A,r,i}$) gewichtet mit deren relativen Häufigkeit (c_i).

$$m_{A,r} = \sum_i \frac{c_i}{100\,\%} \cdot m_{A,r,i} \qquad i = \text{Isotop i}$$

Beispiel Schwefel

Schwefel besteht aus den vier Isotopen: S-32 mit 95,02 %, S-33 mit 0,75 %, S-34 mit 4,21 % und S-36 mit 0,02 % relativer Häufigkeit. Die relative Atommasse des Mischelements Schwefels errechnet sich in erster Näherung zu:

$$m_{S,r} = (32 \cdot 0{,}9502) + (33 \cdot 0{,}0075) + (34 \cdot 0{,}0421) + (36 \cdot 0{,}0002) = 32{,}09$$

Die „offizielle" relative Atommasse von Schwefel beträgt 32,06. Die „offiziellen" relativen Atommassen werden von der IUPAC

(*International Union of Pure and Applied Chemistry*) festgelegt und verwaltet. Die IUPAC ist eine Vereinigung von Chemikern und wurde 1919 mit der Absicht gegründet, die weltweite Kommunikation in der Chemie zu fördern und zu standardisieren.

5.1.4 Relative Molekülmasse ($m_{M,r}$)

Für Verbindungen bzw. Moleküle (▶ Abschn. 4.3) errechnet sich die relative Molekülmasse ($m_{M,r}$) als Summe der relativen Atommasse ($m_{A,r}$) der einzelnen Elemente unter Berücksichtigung der jeweiligen Anzahl (ν_i) an Atomen im Molekül.

$$m_{M,r} = \sum_i \nu_i \cdot m_{A,r,i}$$

Beispiel Phosphorsäure

Die relative Molekülmasse für Phosphorsäure (H_3PO_4) errechnet sich wie folgt:

- Phosphorsäure besteht aus den Elementen Wasserstoff (H), Phosphor (P) und Sauerstoff (O).
- Ein Molekül Phosphorsäure enthält drei Atome Wasserstoff ($\nu_H = 3$), ein Atom Phosphor ($\nu_P = 1$), und vier Atome Sauerstoff ($\nu_O = 4$).

$$m_{H3PO4,r} = 3 \cdot 1{,}008\,u + 1 \cdot 30{,}974\,u + 4 \cdot 15{,}999\,u = 97{,}944\,u \approx 98{,}00\,u$$

Exkurs 5.1

Massenspektrometer – präzise Waagen für Atome und Moleküle

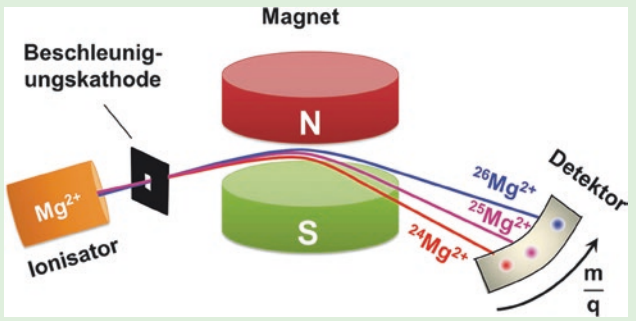
Massenspektrometrie ermöglicht die Bestimmung der absoluten Massen von Atomen und Molekülen. Die Grundlagen des Verfahrens wurden von dem englischen Wissenschaftler Thomson (Nobelpreis 1906) und dessen Schüler Aston (Nobelpreis 1922) gelegt.

Aston gelang damit z. B. die Auftrennung und der Nachweis der Chlorisotope 35 und 37.

Ein Massenspektrometer besteht im Wesentlichen aus den drei Hauptkomponenten Ionisator, Magnet und Detektor (■ Abb. 5.2). Zuerst wird die zu analysierende Probe über eine Schleuse in das evakuierte Massenspektrometer eingeführt und im Ionisator in positive Ionen überführt. Die Ionisation kann durch unterschiedliche Methoden wie Elektronenbeschuss, Erhitzen, Anlegen elektrischer Spannung etc. erzeugt werden. Die Wahl der Ionisationsmethode hängt von der Sensibilität der Moleküle ab und soll ein vorzeitiges Auseinanderbrechen ionisierter Moleküle vermeiden.

Anschließend werden die Kationen im elektrischen Feld beschleunigt und an ein magnetisches Feld übergeben, wo die Kationen abhängig vom Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/q) aus ihrer Flugbahn abgelenkt werden. Das Maß der Ablenkung lässt einen Rückschluss auf die Atommasse resp. Molekülmasse zu. In unserem Beispiel wird am stärksten das Isotop Mg-24 abgelenkt und das Isotop Mg-26 am wenigsten, da für letztere das Verhältnis von Masse (26 u) zu Ladung (2 positive Elementarladungen) größer ist. Neben der spezifischen Ladung (m/q) hängt die Aufspaltung der Magnesiumionen auch von der anfänglichen Beschleunigung und der Stärke des Magnetfeldes ab.

Massenspektrometrie erfolgt im Hochvakuum ($p < 0{,}0001$ Pa). Ansonsten würden die Ionen durch Kollision mit Luftmolekülen aus der Flugbahn abgelenkt, was zu unscharfen Signalen oder völligem Versagen der Methode führen würde.



■ **Abb. 5.2** Auftrennung der drei Magnesiumisotope 24, 25, 26 im Massenspektrometer

5.2 Stoffmenge *n* in Mol – die Anzahl der Teilchen ist entscheidend

Warum ein neuer Stoffmengenbegriff? Beim Aufstellen von Reaktionsgleichungen sind Stoffmengen in Gramm oder Kilogramm nicht zielführend, da Moleküle unterschiedlicher Größe und Masse miteinander reagieren. Zum Beispiel:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$$

$$2{,}02\,g + 70{,}90\,g \rightarrow 2 \cdot 36{,}46$$

Chlormoleküle (Cl_2) sind um den Faktor 35,45 schwerer als Wasserstoffmoleküle (H_2), deshalb enthält ein Gramm Wasserstoff 35,45-mal mehr Moleküle als ein Gramm Chlor. Reagiert ein Gramm Chlor mit einem Gramm Wasserstoff, dann läuft die Reaktion zu Chlorwasserstoff (HCl) nicht vollständig ab. Der Großteil der Wasserstoffmoleküle findet keinen Reaktionspartner und bleibt unverändert.

Deshalb stehen beim Aufstellen von Reaktionsgleichungen Moleküle im Vordergrund. Der Chemiker stellt sich zuerst die Frage, in welchem stöchiometrischen Verhältnis die Moleküle der Ausgangsstoffe miteinander reagieren müssen, damit diese vollständig in Produktmoleküle überführt werden. Im obigen Beispiel ergeben *ein* Molekül Wasserstoff und *ein* Molekül Chlor *zwei* Moleküle Chlorwasserstoff.

Definition der Einheit Mol

Da die absoluten Massen von Molekülen für die Praxis viel zu klein sind, wird in der Chemie für die Stoffmenge *n* die Einheit Mol (Einheitszeichen: mol) verwendet. Die Stoffmenge 1 mol enthält stets $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome, Ionen oder Moleküle). So enthalten 39,95 g Argon (Ar) $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Atome, 2,02 g Wasserstoff (H_2) und 70,90 g Chlor (Cl_2) je $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Moleküle (s. a. ■ Abb. 5.3). Diese immense Zahl an Teilchen wird als **Avogadro-Konstante** (N_A) bezeichnet. Die Einheit der Avogadro-Konstante ist 1/mol oder mol^{-1}. Mit Hilfe der Konstante können relative Atommassen ohne Rechenschritt in Massen in Gramm übertragen werden.

1 mol = 6,022 · 10^{23} Teilchen (Atome, Ionen oder Moleküle)
Aus Ionen bestehende Verbindungen werden dabei ihrer Formel entsprechend wie Moleküle behandelt: Sind 15,055·10^{23} „Moleküle" Natriumhydroxid in einem Erlenmeyerkolben, entspricht das der Stoffmenge $n(\mathrm{NaOH}) = 2{,}5$ mol.

Zur Veranschaulichung der Stoffmenge in Mol: Für Einsteiger ist die Stoffmenge in Mol schwer verständlich. Erhellend ist der Vergleich des Mols mit der Angabe „ein Dutzend". Während ein Dutzend aus 12 gleichen Teilen besteht, weist ein Mol $6{,}022 \cdot 10^{23}$ gleiche Teilchen auf. Das Mol ist quasi ein sehr großes Dutzend. Die Stoffmenge in Mol gibt an „wie viele Dutzend", bzw. wie viele Mol eines Stoffes vorliegen.

5.3 Molare Masse und molares Volumen

5.3.1 Molare Masse

Die Stoffmenge Mol bezieht sich auf $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Da diese aufgrund der enormen Anzahl nicht zählbar sind, muss die Stoffmenge in Masse überführt werden, sodass durch Wägung Stoffe dosiert werden können. Der Brückenschlag von der Stoffmenge in Mol (n) zu praktisch handhabbaren Massen in Gramm (m) erfolgt mit der molaren Masse (M) ◘ Abb. 5.4 und 5.5 veranschaulichen diesen Zusammenhang.

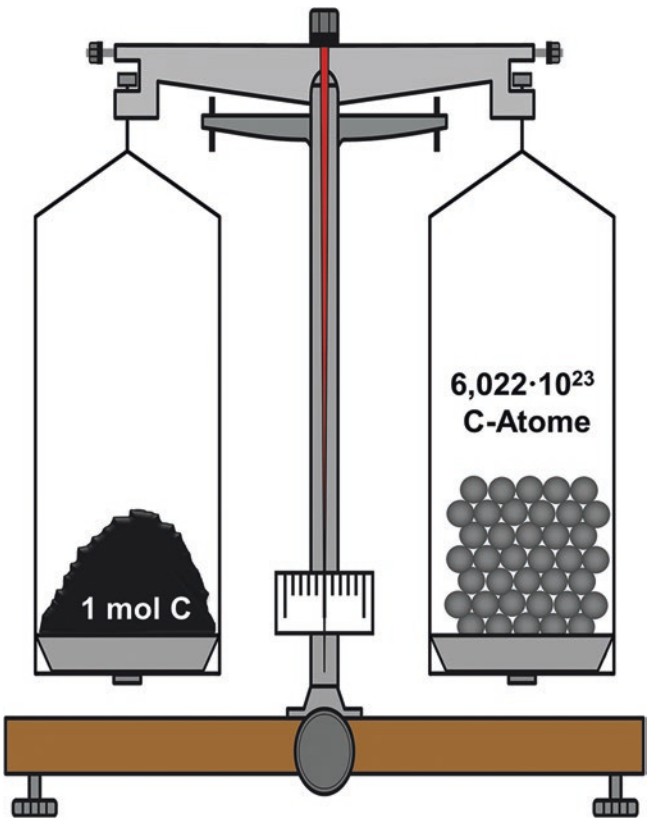
$$M = N_A \cdot m_{A,a} \equiv m_{A,r} \qquad n = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{n}$$

M: molare Masse, g/mol
N_A: Avogadro-Konstante, Naturkonstante, 1/mol
$m_{A,a}$: absolute Masse eines Atoms, g
n: Stoffmenge, mol
m: Stoffmenge, g

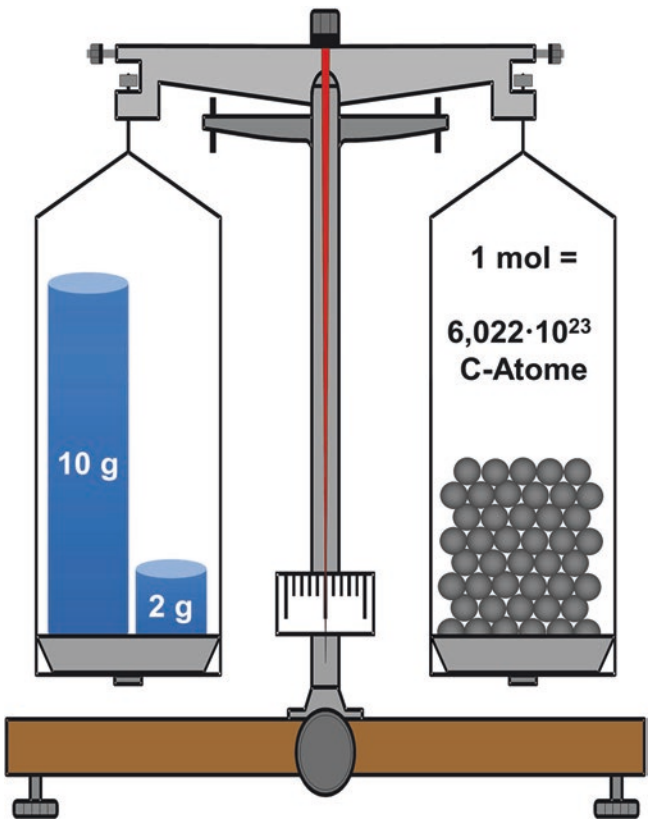
Der Wert der molaren Masse entspricht bei Atomen der relativen Atommasse und bei Verbindungen relativen Molekülmasse. Die Einheit ist Gramm pro Mol (g/mol). Sie gibt also an, wie viel die Stoffmenge 1 mol, d.h. $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Teilchen in Gramm wiegt. Da Moleküle verschiedener Stoffe unterschiedliche Zusammensetzungen und Massen aufweisen, sind auch die molaren Massen unterschiedlich. So beträgt beispielsweise die molare Masse von Wasserstoff (H_2) 2,016 g/mol, von Chlor (Cl_2) 70,90 g/mol und von Chlorwasserstoff (HCl) 36,46 g/mol.

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$$

Molare Massen (g/mol)	2,02	70,90	2 · 36,46



◘ **Abb. 5.3** Stoffmenge n: 1 mol Kohlenstoff besteht aus 6,022 · 10^{23} Kohlenstoffatomen



◘ **Abb. 5.4** Molare Masse: 1 mol Kohlenstoffatome wiegen 12 g

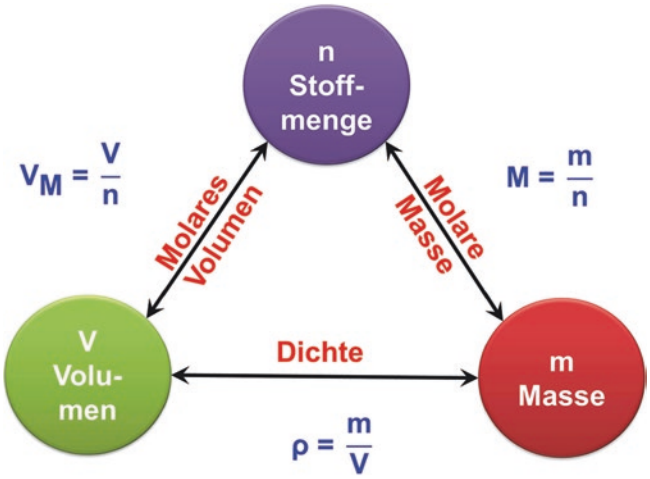


Abb. 5.5 Zusammenhang zwischen Stoffmenge, Masse und Volumen eines Stoffes

Werden 2,02 g Wasserstoff mit 70,90 g Chlor vermengt, dann findet jedes der $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Wasserstoffmoleküle ein Chlormolekül und es bilden sich $2 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}$ Chlorwasserstoffmoleküle.

Beispiel 1

Wie viel Gramm entspricht die Stoffmenge 1,50 mol Calciumchlorid ($CaCl_2$)?

$$n_{CaCl_2} = 1{,}5 \text{ mol}, \; M_{CaCl_2} = (40{,}08 + 2 \cdot 35{,}45) \text{ g/mol} = 110{,}98 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n \cdot M = 1{,}50 \text{ mol} \cdot 110{,}98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 166{,}47 \text{ g}$$

Beispiel 2

Wie viel Mol entsprechen 3,646 g Chlorwasserstoff (HCl)?

$$m_{HCl} = 3{,}646 \text{ g}, \; M_{HCl} = (1{,}008 + 35{,}45) \text{ g/mol} = 36{,}46 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{3{,}646 \text{ g}}{36{,}46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0{,}100 \text{ mol}$$

Beispiel 3

Die Hydrierung (d. h. Anlagerung von Wasserstoff, H_2) von Ethin (C_2H_2, auch Acetylen genannt) zu Ethan (C_2H_6) verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:

$$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$$

Wie viel Ethin und Wasserstoff werden benötigt, um 100 t Ethan herzustellen?

Es werden 2 Moleküle (entsprechend: 2 mol) Wasserstoff und 1 Molekül (1 mol) Ethin benötigt, um 1 Molekül (1 mol) Ethan herzustellen.

Die molare Masse von Ethin beträgt 26,04 g/mol, die von Wasserstoff 2,016 g/mol.

Somit müssen Ethin und Wasserstoff im Verhältnis 26,04 g (n = 1 mol) zu 4,03 g (n = 2 mol) eingesetzt werden, um 30,07 g (n = 1 mol) Ethan zu erhalten.

Wenn 26,04 g Ethin für 30,07 g Ethan benötigt werden, dann werden für 100 t Ethan

$$m_{Ethin} = \frac{26{,}04 \text{ g} \cdot 100 \text{ t}}{30{,}07 \text{ g}} = 86{,}6 \text{ t Ethin und}$$

$$m_{Wasserstoff} = \frac{4{,}03 \text{ g} \cdot 100 \text{ t}}{30{,}07 \text{ g}} = 13{,}4 \text{ t Wasserstoff benötigt.}$$

5.3.1.1 Molares Volumen (V_M)

An der Hydrierungsreaktion von Ethin zu Ethan sind ausschließlich Gase beteiligt. Gasmengen werden bequemerweise über ihr Volumen, z. B. mittels Durchflusszähler, quantifiziert und dosiert. Dabei hilft uns der Umstand, dass ein Mol eines Gases stets 22,4 Liter einnehmen.

Das molare Volumen (V_M) eines idealen Gases beträgt bei Normbedingungen (0 °C, 1013 hPa) exakt 22,414 l/mol. Ideale Gase bestehen aus punktförmigen, einatomigen Teilchen, die nicht miteinander wechselwirken. Da Ethin, Wasserstoff und Ethan in erster Näherung sich wie ideale Gase verhalten, wiegen bei Normbedingungen 22,414 l Ethin somit 26,04 g, Wasserstoff 2,016 g und Ethan 30,07 g.

Es gelten folgende mathematische Beziehungen:

$$n = \frac{V}{V_M} \Longrightarrow V_M = \frac{V}{n} \overset{n = \frac{m}{M}}{\Longrightarrow} V_M = \frac{V \cdot M}{m} \overset{\rho = \frac{m}{V}}{\Longrightarrow} V_M = \frac{M}{\rho}$$

n: Stoffmenge, mol
V: Gasvolumen, l, m^3
V_M: molares Volumen, l/mol, m^3/mol
ρ: Gasdichte, g/l, kg/m^3

Beispiel

Für die Hydrierung von Ethin (siehe oben Beispiel 3) müssen somit die Edukte Ethin (n = 1 mol) und Wasserstoff (n = 2 mol) im Volumenverhältnis eins (22,413 l) zu zwei (2 · 22,413 l) eingesetzt werden, um vollständigen Umsatz zu erreichen.

Wir stellen die Formel um zu:

$$V = \frac{V_M \cdot m}{M}$$

$$V_{Ethin} = \frac{22{,}414 \frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot 86{,}6 \cdot 10^6 \text{ g}}{26{,}04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$= 7{,}45 \cdot 10^7 \text{ l} \equiv 74{,}5 \text{ Tausend Kubikmeter Ethin und}$$

$$V_{Wasserstoff} = \frac{22{,}414 \frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot 13{,}4 \cdot 10^6 \text{ g}}{2{,}016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$= 1{,}49 \cdot 10^8 \text{ l} \equiv 149 \text{ Tausend Kubikmeter Wasserstoff}$$

Um 100 t Ethan zu produzieren, müssen bei Normbedingungen $7{,}45 \cdot 10^7$ l Ethin und $1{,}49 \cdot 10^8$ l Wasserstoff eingesetzt werden.

5.4 Mol pro Liter – die wichtigste Konzentrationseinheit für den Chemiker

Wozu eine neue Konzentrationseinheit? Damit chemische Reaktionen ablaufen, müssen sich die Teilchen der Ausgangsstoffe räumlich nahe kommen und im richtigen, d. h. stöchiometrischen Stoffmengenverhältnis eingesetzt werden. Nur in gelöster Form als Natronlauge kann ein „Molekül" (s. a. die Definition von Mol in ▶ Abschn. 5.2) Natronhydroxid (NaOH) mit einem „Molekül" Salpetersäure (HNO_3) zu je einem „Molekül" Natriumnitrat ($NaNO_3$) und Wasser reagieren.

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

Molare Massen (g/mol)	40,0	63,0	85,0	18,0

Welche Konzentrationen muss ein Liter Lösung von Natronlauge resp. Salpetersäure aufweisen, damit die Reaktion vollständig abläuft? Die Konzentrationseinheit Prozent ist für Chemikalien unpraktisch, da diese nicht die unterschiedliche Masse der Moleküle berücksichtigt. Würde je ein Liter 4 %ige Natronlauge und 4 %ige Salpetersäure zusammengerührt, dann gelangen 40 g NaOH und 40 g HNO_3 zur Reaktion. Für eine vollständige Neutralisation sind jedoch 63,0 g HNO_3 nötig.

Für die Laborpraxis und den chemischen Betrieb sind Konzentrationsangaben in Mol pro Liter wesentlich praktikabler. Die **Stoffmengenkonzentration** c_M (veraltet: Molarität) entspricht dem Quotienten der Stoffmenge (n) eines gelösten Stoffes zum Volumen (V) der Lösung. Sie wird meist in mol/l angegeben.

$$c_M = \frac{n}{V} \xrightarrow{\text{mit } n = \frac{m}{M}} \frac{m}{M \cdot V} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$$

Eine 1-molare Natriumhydroxidlösung enthält 1 mol und daher 40,0 g (m) NaOH in einem Liter Lösung (V) (▶ Exkurs 5.2). Eine 1-molare Salpetersäurelösung enthält 63,0 g HNO_3 pro Liter Lösung. Für eine komplette Neutralisation (▶ Abschn. 10.5) müssen in unserem Beispiel dann nur noch gleiche Volumina, z. B. je ein Liter 1-molare Salpetersäure und 1-molare Natronlauge, vermischt werden.

In der Literatur werden molare Konzentrationen mit der Formel in runden Klammern angegeben, z. B. $c(NaOH) = 0{,}1$ mol/l. Eine ältere Schreibweise verwendet eckige Klammern $[NaOH] = 0{,}1\,\text{mol/l}$.

Definitionen im Überblick

- **Avogadro-Konstante N_A (1/mol)**
  Die Avogadro-Konstante, auch als Avogadrosche Zahl bezeichnet, besagt, dass in der Stoffmenge 1 mol $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Teilchen enthalten sind.
- **Stoffmenge *n* (mol)**
  Die Stoffmenge n (Einheit: Mol) bezieht sich auf die Anzahl von $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Teilchen, unabhängig von der chemischen Verbindung. Teilchen können Atome, Ionen oder Moleküle sein, Verbindungen aus Ionen werden ihrer Formel entsprechend wie Moleküle behandelt. Mol ist mit der Mengenangabe Dutzend vergleichbar, ein Mol ist quasi „ein sehr großes Dutzend".
- **Molare Masse *M* (g/mol)**
  Die Masse in Gramm der Stoffmenge 1 mol ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ Teilchen) wird molare Masse genannt. Der Zahlenwert entspricht der relativen Atom- bzw. Molekülmasse der Substanz. Die molare Masse von Stoffen ist verschieden. So beträgt die molare Masse von Wasser 18,02 g/mol, die von Chlor (Cl_2) 70,90 g/mol.
- **Molares Volumen V_M (l/mol)**
  Die Stoffmenge 1 mol idealen Gases weist bei Normbedingungen (1013 hPa, 0 °C) ein Volumen von 22,414 l auf. Die meisten realen Gase verhalten sich nahezu ideal (▶ Abschn. 6.2.1). Da die Masse (molare Masse M) von Gasen unterschiedlich ist, ist es auch deren Dichte.
- **Stoffmengenkonzentration c_M (mol/l)**
  Die Stoffmengenkonzentration ist definiert als Quotient der gelösten Stoffmenge n einer Verbindung und dem Volumen der Lösung. Mol pro Liter (mol/l) ist die bevorzugte Konzentrationseinheit in der chemischen Praxis. Eine 0,1-molare Lösung Natriumhydroxid enthält die Stoffmenge 0,1 mol NaOH ($\text{d. h. } m(NaOH) = 4{,}00\,\text{g}$) pro Liter Lösung.

Exkurs 5.2

Herstellen einer 0,1-molaren Natriumhydroxidlösung

Für das Ansetzen einer 0,1-molaren Natriumhydroxidlösung gibt es Kunststoffampullen, die exakt 4, 000 g Natriumhydroxid (NaOH) gelöst in Wasser enthalten. Die Ampulle wird auf einen 1-Liter-Messkolben gesetzt und durch Drehen der Ampullenspitze geöffnet. Der Inhalt der Ampulle wird quantitativ mit destilliertem Wasser in den Messkolben gespült und der Messkolben bis fast zur Eichmarke mit Wasser gefüllt. Da Flüssigkeitsvolumina merklich mit der Temperatur variieren, wird der Messkolben für eine Stunde in ein Wasserbad von 20 °C gestellt und dann exakt bis zur Ringmarke aufgefüllt. Das Ergebnis ist eine 0,1000-molare Natriumhydroxidlösung.

5.5 Chemische Formeln – kompakte Darstellung mit hoher Aussagekraft

Substanzen und auch deren Moleküle werden als chemische Formeln dargestellt. Um chemische Formeln für Verbindungen aufstellen zu können, muss bekannt sein, welche Elemente darin vorhanden sind und in welchem Verhältnis. Eine chemische Formel enthält somit immer eine qualitative und quantitative Information. Generell werden chemische Formeln wie folgt geschrieben:

- Die Elementsymbole (▶ Abschn. 1.3), der in einer Verbindung vorhandenen Elemente werden ohne Lücke hintereinander geschrieben, z. B. $C_6H_{12}O_6$ für Glucose.

- Direkt hinter dem Elementsymbol tiefgestellte Indizes quantifizieren die Anzahl der Atome dieses Elements im Molekül. Die Indizes hinter Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) besagen, dass ein Molekül Glucose aus 6 Atomen Kohlenstoff, 12 Atomen Wasserstoff und 6 Atomen Sauerstoff besteht.

Je nach Informationstiefe wird zwischen Verhältnis-, Summen-, Konstitutions- und Strukturformel unterschieden (Tab. 5.1).

5.5.1 Verhältnisformel, Empirische Formel

Die Verhältnisformel oder empirische Formel gibt an, in welchem kleinsten ganzzahligen Verhältnis die Atome der einzelnen Elemente in einer Verbindung bzw. einem Molekül vorhanden sind. Zum Beispiel ist die Verhältnisformel von Benzol (C_6H_6) $C_1H_1 \equiv CH$, und von Natriumchlorid (NaCl) $Na_1Cl_1 \equiv NaCl$. Die tiefgestellte 1 wird nicht geschrieben. Die empirische Formel von Ethan (C_2H_6) ist CH_3 und von Glucose ($C_6H_{12}O_6$) CH_2O.

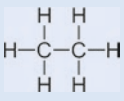
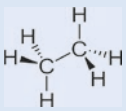
5.5.2 Summenformel

Die Summenformel gibt die tatsächliche Anzahl der Atome der einzelnen Elemente in einem Molekül an. Die Summenformel von Glucose lautet $C_6H_{12}O_6$. Das bedeutet, dass in einem Molekül Glucose 6 Kohlenstoffatome, 12 Wasserstoffatome und 6 Sauerstoffatome zu einem Molekül verkettet sind. Um die Summenformel bestimmen zu können, müssen die Verhältnisformel und die molare Masse der Verbindung bekannt sein. Die Summenformeln von Salzen sind identisch mit ihren Verhältnisformeln, da sich im Salzkristall diese Einheit regelmäßig wiederholt.

5.5.3 Hill-Summenformel

Hill systematisierte die Schreibweise von Summenformeln, was die Tabellierung und Wiederauffindbarkeit von Verbindungen wesentlich erleichtert. Nach Hill werden bei organischen Verbindungen (▶ Kap. 16) die Elemente in der Reihenfolge Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und alle weitern Elemente in alphabetischer Reihenfolge aufgeschrieben. So wird die Summenformel für Methan als CH_4, für Glucose als $C_6H_{12}O_6$ und für Natriummethanolat als CH_3NaO geschrieben.

Tab. 5.1 Verschiedene Formeldarstellungen von Ethan

Verhältnisformel	Summenformel	Konstitutionsformel	Valenzstrichformel Lewis-Formel	Keilstrichformel
CH_3	C_2H_6	$H_3C\text{-}CH_3$		

Anorganische Verbindungen werden nach Hill streng alphabetisch tabelliert, z. B. ClNa für Natriumchlorid (NaCl) oder Br_2Ca für Calciumbromid ($CaBr_2$).

5.5.4 Konstitutionsformel

Die Konstitutionsformel gibt an, welche Atome direkt miteinander verknüpft sind, sagt aber nichts über die räumliche Anordnung der Atome zueinander aus. Die Konstitutionsformel ist der Übergang von der Summenformel zur Strukturformel. Ein Beispiel für eine Konstitutionsformel ist $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ für Butan (Summenformel C_4H_{10}, Verhältnisformel $CH_{2,5}$).

5.5.5 Valenzstrichformel, Lewis-Formel

Kovalente Bindungen (Atombindungen) werden häufig durch Valenzstrichformeln dargestellt. Nach dem Erfinder werden diese auch als Lewis-Formeln bezeichnet. Dabei werden nur die Elektronen der äußersten Schale – die Valenzelektronen – berücksichtigt. Ein Punkt symbolisiert ein einzelnes Elektron; ein Strich ein Elektronenpaar. Gebundene Elektronenpaare verbinden zwei Atome, freie Elektronenpaare sind dagegen einem einzelnen Atom zugeordnet. Hauptgruppenelemente weisen im Einklang mit der Oktettregel vier Valenzstriche auf (▶ Abschn. 4.3). Wasserstoff, als Element der 1. Periode, benötigt lediglich zwei Elektronen, also einen Valenzstrich.

5.5.6 Strukturformel

Die Strukturformel gibt an, welche Atome zu einem Molekül verkettet und wie diese räumlich zueinander angeordnet sind. So zeigt die Strukturformel von Ethan (Abb. 5.6), dass 2 Kohlenstoffatome über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung miteinander verknüpft und zusätzlich mit je 3 Wasserstoffatomen verbunden sind. Gefüllte Keilstrichverbindungen symbolisieren, dass die Wasserstoffatome vor der Papierebene, gestrichelte Keilstriche, dass die Wasserstoffatome hinter der Papierebene liegen. Einfache Striche repräsentieren Bindungen und Atome in der Papierebene. Jeder Strich und jeder Keil entspricht einem Elektronenpaar, also einer kovalenten Bindung.

Aus der Strukturformel kann eindeutig die Summen- und Verhältnisformel abgeleitet werden. Eine Summenformel kann dagegen mit mehreren Strukturformeln und damit verschiedenen Substanzen übereinstimmen.

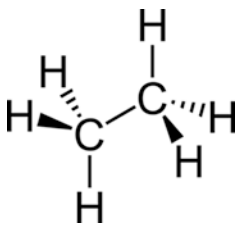


Abb. 5.6 Strukturformel von Ethan

5.6 Berechnung der elementaren Zusammensetzung von Verbindungen

Die prozentuale Zusammensetzung (Massenanteil) einer Verbindung kann aus deren Summenformel berechnet werden. Die wesentlichen Schritte sind:

- Bestimmen der molaren Masse (M_V) der Verbindung.
- Die molare Masse (M_V) der Verbindung entspricht 100 % der Masse (m).
- Die Massenanteile der einzelnen Elemente (mg) an der Gesamtmasse der Verbindung können aus der molaren Masse der Elemente (M_E) durch Multiplikation mit deren Indexzahl (ν_E) ermittelt werden.
- Der prozentuale Massenanteil eines Elements (c_E) ergibt sich, indem der Massenanteil eines Elements (m_E) ins Verhältnis zur molaren Masse der Verbindung (M_V) gesetzt wird.

Es gilt somit folgender mathematischer Zusammenhang:

$$c_E = \frac{\nu_E \cdot M_E \cdot 100\,\%}{M_V}$$

Mit:

c_E: prozentualer Massenanteil Element, %
ν_E: Indexzahl Element
m_E: molare Masse Element, g/mol
M_V: molare Masse Verbindung, g/mol

Beispiel: prozentuale Zusammensetzung von Salicylsäure ($C_7H_6O_3$)

Die Summenformel von Salicylsäure ist $C_7H_6O_3$. Die molare Masse errechnet sich aus den molaren Massen der Elemente unter Berücksichtigung der Anzahl der Atome in der Verbindung zu:

$$M_{Sal} = 7 \cdot 12{,}01\ \text{g/mol} + 6 \cdot 1{,}008\ \text{g/mol} + 3 \cdot 16{,}00\ \text{g/mol} = 138{,}12\ \text{g/mol}$$

Mit obiger Formel können dann die prozentualen Massenanteile der Elemente ermittelt werden:

$$c_C = \frac{7 \cdot 12{,}01\ \frac{g}{mol} \cdot 100\,\%}{138{,}12\ \frac{g}{mol}} = 60{,}87\,\%$$

$$c_H = \frac{6 \cdot 1{,}008\ \frac{g}{mol} \cdot 100\,\%}{138{,}12\ \frac{g}{mol}} = 4{,}38\,\%$$

$$c_O = \frac{3 * 16{,}00\ \frac{g}{mol} \cdot 100\,\%}{138{,}12\ \frac{g}{mol}} = 34{,}75\,\%$$

Salicylsäure besteht somit aus 60,9 % Kohlenstoff, 4,4 % Wasserstoff und 34,7 % Sauerstoff.

5.7 Von der elementaren Zusammensetzung zur Summenformel

Die Summenformel einer Verbindung lässt sich ermitteln, wenn deren elementare Zusammensetzung bekannt ist und deren Summe 100 % beträgt. Die Vorgehensweise sei am Beispiel des Malariamittels Chinin erläutert (s. a. Tab. 5.2).

Summenformel am Beispiel Chinin

Schritt 1 – Elementaranalyse von Chinin

Eine quantitative Elementaranalyse für Chinin ergab folgende Zusammensetzung:

$$c_C = 74{,}1\,\%,\ c_H = 7{,}4\,\%,\ c_N = 8{,}6\,\%,\ c_O = 9{,}9\,\%$$

Wie lautet die Summenformel von Chinin?

Schritt 2 – Stoffmenge der einzelnen Elemente (m_E) in Chinin

Gemäß der quantitativen Analyse bestehen 100 g Chinin aus 74,1 g Kohlenstoff, 7,4 g Wasserstoff, 8,6 g Stickstoff und 9,9 g Sauerstoff.

Schritt 3 – Stoffmenge der einzelnen Elemente (n_E) in Chinin

Die Stoffmenge der einzelnen Elemente (n_E) errechnet sich durch Division der Stoffmenge in Gramm (m_E) durch die molare Masse

Tab. 5.2 Schematische Vorgehensweise zur Bestimmung der Summenformel

Element Welches?	Element Gehalt c_E [%]	Element Stoffmenge m_E [g]	Element Stoffmenge n_E [mol]	Elementverhältnis	Verhältnisformel	Summenformel
	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4a	Schritt 4b	Schritt 5
Qualitative Elementaranalyse	Quantitative Elementaranalyse c_E	Bezogen auf 100 g Verbindung $m_E = c_E$	Umrechnung der Stoffmenge $n_E = m_E/M_E$	Division durch die kleinste Stoffmenge $n_E/n_{E,min}$	Runden auf ganze Zahlen	Abgleich mit molarer Masse M_V
C	74,1	74,1	6,17	10,1	10	20
H	7,4	7,4	7,33	12,0	12	24
N	8,6	8,6	0,61	1,00	1	2
O	9,9	9,9	0,62	1,01	1	2

des jeweiligen Elements (M_E). Da die Werte der Elementaranalyse auf ±0,3 % genau sind, reicht es aus, die molaren Massen der Elemente mit drei Stellen Genauigkeit einzugeben.

$$n_E = \frac{m_E}{M_E} \Rightarrow n_C = \frac{74{,}1\ \text{g}}{12{,}0\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6{,}17\ \text{mol analog}\ n_H = 7{,}33\ \text{mol},$$

$$n_N = 0{,}610\ \text{mol},\ n_O = 0{,}619\ \text{mol}$$

Schritt 4 – Ermittlung der Verhältnisformel (Empirische Formel) von Chinin

Im vierten Schritt werden die einzelnen Stoffmengen (n_E) mit der kleinsten Stoffmenge eines Elements ($n_{E,min}$) normiert. Im Falle von Chinin weist das Element Stickstoff mit $n_N = 0{,}610$ mol die kleinste Stoffmenge auf, d. h. alle Elementstoffmengen werden durch 0,610 mol dividiert.

$$\text{C}: \frac{6{,}17\ \text{mol}}{0{,}61\ \text{mol}} = 10{,}1 \quad \text{H}: \frac{7{,}33\ \text{mol}}{0{,}61\ \text{mol}} = 12{,}0 \quad \text{N}: \frac{0{,}61\ \text{mol}}{0{,}61\ \text{mol}} = 1{,}00$$

$$\text{O}: \frac{0{,}62\ \text{mol}}{0{,}61\ \text{mol}} = 1{,}01$$

Die Verhältniszahlen geben an, wie viel Mal häufiger die einzelnen Elemente C, H, O als das Element Stickstoff in Chinin enthalten sind (Tab. 5.2, Schritt 4a). Da eine Verbindung nur aus ganzen Atomen besteht, lautet die Verhältnisformel: $C_{10}H_{12}NO$ (Tab. 5.2, Schritt 4b).

Schritt 5 – die Summenformel von Chinin ergibt sich durch Vergleich mit dessen molarer Masse

Die molare Masse von Chinin wurde mit der Methode der Gefrierpunktserniedrigung zu 324,4 g/mol bestimmt. Die molare Masse der Verhältnisformel $C_{10}H_{12}NO$ beträgt 162,2 g/mol, also lediglich die Hälfte der molaren Masse von Chinin. Somit müssen alle Indizes der Verhältnisformel mit dem Faktor 2 multipliziert werden, um die tatsächliche Summenformel von Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ zu erhalten.

5.8 Reaktionsgleichungen – Art und Anzahl der Atome ändern sich nicht

Chemische Gleichungen dienen zur Beschreibung chemischer Reaktionen. Dabei gelten folgende Randbedingungen:

Chemische Gleichungen im Überblick

- Lavosier erkannte 1785, dass die Gesamtmasse der Ausgangsstoffe mit der Gesamtmasse der Reaktionsprodukte identisch ist. Bei einer chemischen Reaktion geht weder Masse verloren noch wird welche erzeugt (Abb. 5.7).
- 1797 stellte Joseph-Louis Proust das Gesetz der konstanten Proportionen auf. Es besagt, dass in einem Reinstoff das Verhältnis der einzelnen Elemente stets gleich ist. Zum Beispiel ist das Atomverhältnis der Elemente C, H, N, O in Chinin stets 20 zu 24 zu 2 zu 2 (siehe ▶ Abschn. 5.7).
- Alle Atome bleiben erhalten, d. h., durch chemische Reaktionen können weder neue Atome geschaffen werden, noch im Nichts verschwinden. Art und Anzahl der Atome links und rechts des Reaktionspfeiles bleiben konstant, lediglich die Verknüpfung der Atome untereinander ändert sich.

Zum Aufstellen chemischer Gleichungen müssen die Summenformeln der Edukte (Ausgangsstoffe) und Reaktionsprodukte bekannt sein. Chemische Gleichungen beschreiben, welche und wie viele Eduktmoleküle miteinander reagieren und welche Produktmoleküle gebildet werden. Eine chemische Reaktionsgleichung liefert keine Aussagen hinsichtlich idealer Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur, Katalysator, Verweilzeit etc.

Am Beispiel der Knallgasreaktion – Wasserstoff reagiert mit Sauerstoff zu Wasser – sei das Aufstellen einfacher chemischer Gleichungen erklärt.

Chemische Gleichungen: Das Beispiel der Knallgasreaktion

Summenformeln der Edukte und Produkte festlegen

- Wasserstoff: H_2
- Sauerstoff: O_2
- Wasser: H_2O

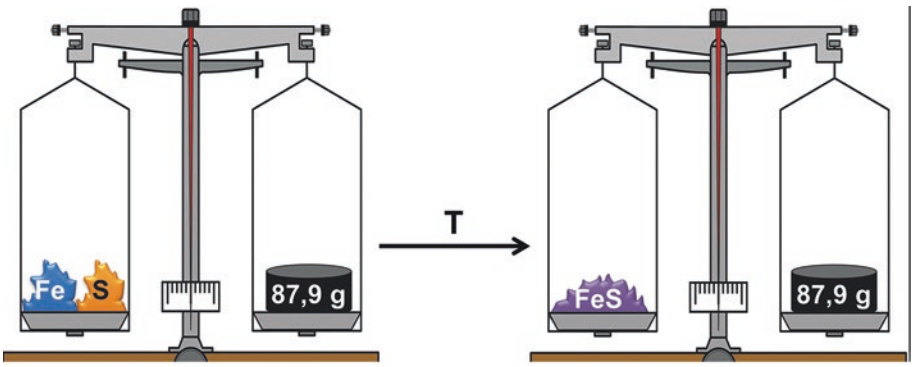


Abb. 5.7 Die Masse der Stoffe vor (linke Waage) und nach (rechte Waage) einer chemischen Reaktion ist konstant (© Josef Felixberger, Grafik erstellt mit dem Labor- und Formelmaker, Ernst Klett Verlag, Stuttgart)

Edukte werden links, Produkte rechts des Reaktionspfeils geschrieben

Gibt es mehrere Edukte und/oder mehrere Produkte, so werden diese mit einem Pluszeichen verbunden. Es werden nur Stoffe aufgeführt, die auch tatsächlich miteinander reagieren bzw. gebildet werden. Lösemittel, Reaktionsbedingungen oder Katalysatoren (► Abschn. 9.9) werden evtl. informativ auf den Reaktionspfeil geschrieben.

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$$

Atomausgleich durch stöchiometrische Faktoren

Mithilfe stöchiometrischer Faktoren (v) wird die Anzahl der Atome auf beiden Seiten ausgeglichen. Bei obiger Gleichung liegt rechts des Reaktionspfeils nur ein Sauerstoffatom in H_2O vor, links dagegen zwei Sauerstoffatome (O_2). Wir gleichen die Anzahl der Sauerstoffatome mit dem stöchiometrischen Faktor 2 vor dem Wassermolekül aus:

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Jetzt stimmt die Anzahl der Sauerstoffatome links und rechts des Reaktionspfeils überein. Allerdings ist die Anzahl der Wasserstoffatome im Ungleichgewicht: links zwei (H_2) und rechts vier H-Atome ($2\ H_2O$). Die Anzahl der Wasserstoffatome wird mit dem Faktor 2 vor dem Wasserstoffmolekül ausgeglichen.

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Die Anzahl der Atome der einzelnen Elemente links und rechts des Reaktionspfeils stimmen jetzt überein. Auf beiden Seiten gibt es vier Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatome.

Die chemische Reaktionsgleichung kann unterschiedlich gelesen werden:

- Zwei Moleküle Wasserstoff und ein Molekül Sauerstoff reagieren zu zwei Molekülen Wasser.
- Um 2 mol Wasser herzustellen, werden 1 mol Sauerstoff und 2 mol Wasserstoff benötigt, bzw. für 36 g Wasser müssen 32 g Sauerstoff und 4 g Wasserstoff eingesetzt werden.

5.9 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:

Absolute Atommasse, atomare Masseneinheit, relative Atommasse, relative Molekülmasse, Stoffmenge, Mol, molare Masse, molares Volumen, 1-molar, Stoffmengenkonzentration, Verhältnisformel, empirische Formel, Summenformel, Konstitutionsformel, Strukturformel, Keilstrichformel, Lewis-Formel, Valenzstrichformel, stöchiometrischer Faktor.

Verständnisfragen

Übung 1

Erklären Sie den Begriff atomare Masseneinheit.

Übung 2

Erklären Sie den Begriff relative Atommasse. Warum können relative Atommassen, außer für das Kohlenstoffisotop C-12, niemals geradzahlig sein?

Übung 3

Berechnen Sie die relative Molekülmasse für Salzsäure (HCl), Blausäure (HCN), Schwefelsäure (H_2SO_4) und Benzoesäure ($C_7H_6O_2$).

Übung 4

Erklären Sie die Begriffe Stoffmenge und Mol. Wie viele Moleküle bzw. Atome enthält 1 mol Wasser?

Übung 5

Wie viel Mol entsprechen 2,0 g Natriumhydroxid (NaOH)?
Wie viel Gramm entsprechen 5 mol Ammoniak?

Übung 6

Erklären Sie die Konzentrationsangabe 2-molar.
Warum ist diese Konzentrationseinheit in der Chemie von so großer Bedeutung?
Was ist der Vorteil gegenüber einer Prozentangabe?

Übung 7

Wie viel Gramm Salpetersäure enthalten 20 l 0,5-molare Salpetersäure (HNO_3)?

Übung 8

Sie verdünnen 91,15 g 10 %ige Salzsäure (HCl) mit Wasser auf 2,5 l.
Welche Molarität weist die Salzsäurelösung auf?

Übung 9

Bestimmen Sie die stöchiometrischen Faktoren für die Reaktion von Aluminium (Al) mit Sauerstoff (O_2) zu Aluminiumoxid (Al_2O_3).

Übung 10

In welchem Massenverhältnis müssen Aluminium und Sauerstoff eingesetzt werden, damit eine komplette Umsetzung zu Aluminiumoxid erfolgt?
In welchem Massenverhältnis müssen Aluminium und Sauerstoff eingesetzt werden, wenn 50,0 t Aluminiumoxid hergestellt werden sollen?

Stoffe – zwischenmolekulare Wechselwirkungen erklären die Aggregatzustände

6.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen sorgen für inneren Zusammenhalt – 68
6.1.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkungen – 68
6.1.2 Wasserstoffbrückenbindung – 69
6.1.3 Van-der-Waals-Kräfte – 69

6.2 Gasförmig, flüssig, fest – die drei klassischen Aggregatzustände – 70
6.2.1 Gase – Stoffe von variabler Form und variablem Volumen – 70
6.2.2 Flüssigkeiten – Stoffe mit definiertem Volumen, aber variabler Form – 74
6.2.3 Feststoffe – Stoffe mit fester Form und festem Volumen – 78

6.3 Phasenübergänge – Wärme entscheidet über den Aggregatzustand – 79

6.4 Reinstoffe und Stoffgemische – 81
6.4.1 Gehaltsangaben – Anteile und Konzentrationen einzelner Komponenten – 83
6.4.2 Löslichkeit – wie viel Substanz löst sich in einem Lösemittel? – 86

6.5 Lernkontrolle – 87

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_6

Tab. 6.1 Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen: Überblick

Bezeichnung		Bindungsstärke [kJ/mol]	Wechselwirkende Teilchen	Abstandsabhängigkeit Kraft	Richtungsabhängigkeit
Ionenbindung		400–2000	Kationen mit Anionen	$\frac{1}{d^2}$	ungerichtet
Kovalenzbindung	Intramolekular	150–600	Nichtmetallatom mit Nichtmetallatom		gerichtet
Metallbindung	Intramolekular	100–500	Metallkationen mit Elektronengas		ungerichtet
Dipol-Dipol-WW	Intermolekular	5–10	permanente Dipole mit permanenten Dipolen	$\frac{1}{d^7}$	gerichtet
Wasserstoffbrückenbindung	Intermolekular	10–50	Wasserstoff mit elektronegativen Atomen (O, N, Hal)		gerichtet
Van-der-Waals-WW	Intermolekular	0,1–5	induzierte Dipole mit induzierten Dipolen	$\frac{1}{d^7}$	gerichtet

Der Begriff Stoff im chemischen Sinne ist jedermann geläufig. So sind die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff etc. elementare Bausteine der Materie. Kunststoffe, Treibstoffe, Arzneistoffe, Rohstoffe, Farbstoffe etc. erleichtern und verbessern unser alltägliches Leben. Die chemischen Abläufe in lebendigen Organismen werden in ihrer Gesamtheit als Stoffwechsel bezeichnet. Stoffe weisen Masse auf und nehmen Raum in Anspruch. Die Chemie als Naturwissenschaft befasst sich mit dem Aufbau, der Herstellung und den Eigenschaften von Stoffen.

6.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen sorgen für inneren Zusammenhalt

Moleküle, die sich nahekommen, üben wechselseitig Kräfte aufeinander aus, sodass sie zu Flüssigkeiten oder Feststoffen kondensieren. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen erfolgen zwischen Teilchen (Molekülen, Atomen, Ionen), im Gegensatz zu Atombindungen, die intramolekular wirken. Zwischenmolekulare Kräfte sind z. B. verantwortlich für die Oberflächenspannung von Wasser, für die Viskosität von Flüssigkeiten und erlauben dem Gecko (eine Echsenart, ▶ Exkurs 6.1) an Glaswänden senkrecht emporzuklettern. Beim Schmelzen eines Feststoffes wird durch Wärmeeintrag ein Teil der zwischenmolekularen Kräfte gelockert; beim Sieden werden alle gelöst. Sind kovalente Bindungen schwächer als intermolekulare Wechselwirkungen, dann zersetzen sich Moleküle, bevor sie schmelzen resp. sieden.

In der Literatur wird meist zwischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen unterschieden (Tab. 6.1).

6.1.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Wie bereits in ▶ Abschn. 4.3 beschrieben, sind Moleküle mit polarer Atombindung permanente Dipole. So ist beispielsweise die Ladungsverteilung in Chlorwasserstoff (HCl) aufgrund der hohen Elektronegativität des Chlors unsymmetrisch. Die Elektronendichte am Chloratom ist höher als am Wasserstoffatom. Nähern sich Chlorwasserstoffmoleküle, dann wendet sich die negative Seite eines Moleküls (Cl) der positiven Teilladung des Wasserstoffatoms des Nachbarmoleküls (H) zu und *vice versa*. Dipole üben somit wechselseitig elektrostatische Kräfte aus. Je stärker der Dipolcharakter von Molekülen, desto stärker die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (rot gepunktete Linie, Abb. 6.1).

In Chlorwasserstoff weist die intramolekulare kovalente Chlor-Wasserstoff-Bindung eine Bindungsstärke von 431 kJ/mol auf, während die intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung 20 kJ/mol beträgt.

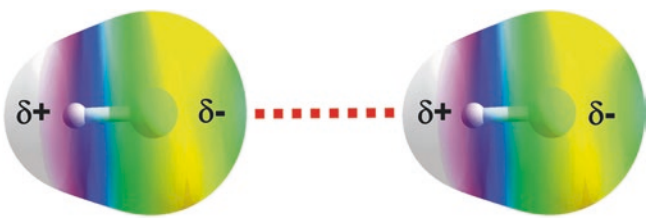


Abb. 6.1 Permanente Dipole wie Chlorwasserstoff (HCl, Cl grün) üben wechselseitig Kräfte aus

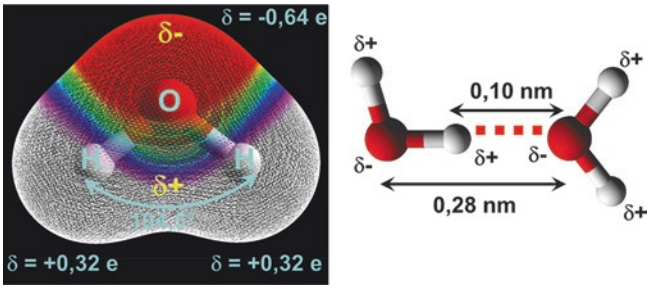


Abb. 6.2 Wasser, ein Dipolmolekül (**a**) bildet Wasserstoffbrückenbindungen (**b**) aus

6.1.2 Wasserstoffbrückenbindung

Wasserstoffbrückenbindungen stellen einen Spezialfall von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen dar. Da Wasserstoffbrückenbindungen in der Biologie, z. B. bei der Proteinfaltung, eine wichtige Rolle spielen, und sie stärker sind als gewöhnliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, werden sie separat betrachtet. Es wechselwirken Wasserstoffatome, die aufgrund ihrer Bindung an stark elektronegative Elemente (O, N, F) eine permanente positive Partialladung aufweisen, mit stark elektronegativen Atomen wie Sauerstoff, Stickstoff und Fluor mit negativer Partialladung.

Wasserstoffbrückenbindungen sind z. B. für den außergewöhnlich hohen Siedepunkt des Wassers von 100 °C trotz kleiner molarer Masse von 18 g/mol verantwortlich (Abb. 6.3b). Wasser ist aufgrund des hohen Elektronegativitätsunterschieds von Sauerstoff ($EN = 3{,}5$) und Wasserstoff ($EN = 2{,}2$) ein Dipol (Abb. 6.2). Wassermoleküle orientieren sich deshalb so, dass Sauerstoffatome mit negativer Partialladung ($\delta = -0{,}64$ e) mit positiven Wasserstoffatomen ($\delta = +0{,}32$ e) wechselwirken und *vice versa* (Abb. 6.2b und 6.3a).

Im Wasser gruppieren sich dadurch zwei bis maximal fünf Wassermoleküle zueinander. Temperaturabhängig werden diese Brückenbindungen immer wieder zerstört und neu gebildet. Um Wasser in Dampf überzuführen, müssen diese Wechselwirkungskräfte vollständig überwunden werden, wozu 40,8 kJ/mol Energie (Verdampfungswärme) zugeführt werden müssen.

Für die zu Wasser analogen Wasserstoffverbindungen der 6. Hauptgruppe, Schwefelwasserstoff (H_2S), Selenwasserstoff (H_2Se), Tellurwasserstoff (H_2Te) und Poloniumwasserstoff (H_2Po), betragen die Siedepunkte −60 °C, −41 °C, −2 °C, +35 °C. Die Elektronegativität fällt von 3,5 (O) auf 2,0 (Po) ab, wodurch die Polarität der Bindung zu Wasserstoff und somit auch die intermolekularen Wechselwirkungskräfte stetig kleiner werden. Die Extrapolation der Siedepunkte (blaue Linie) zeigt, dass Wasser ohne den Effekt der Wasserstoffbrückenbindung in etwa bei −120 °C sieden würde, somit bei Normalbedingungen ein Gas wäre (Abb. 6.3b).

6.1.3 Van-der-Waals-Kräfte

Gemäß der universellen Gasgleichung (▶ Abschn. 6.2.1) würden ideale Gase am absoluten Nullpunkt (T = 0 K = -273,15 °C) kein Volumen aufweisen. Die Empirie (praktische Erfahrung) zeigt, dass selbst die völlig unpolaren Edelgase sich beim Abkühlen zuerst verflüssigen und dann in den festen Aggregatzustand übergehen. Van der Waals hat dafür zwischenatomare Wechselwirkungen, die sogenannten Van-der-Waals-Kräfte oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Gasteilchen beschrieben. Für seine bahnbrechenden Arbeiten erhielt der niederländische Physiker 1910 den Nobelpreis für Physik.

Wie können Van-der-Waals-Kräfte veranschaulicht werden? Selbst in den unpolaren Edelgasatomen treten durch Kollision und die stetige Bewegung der Elektronen Ladungsfluktuationen in der Elektronenhülle auf. Somit bildet das Edelgasatom für kurze Zeit (temporär) ein dipolares Teilchen, das wiederum Dipole in Nachbaratomen induziert (Abb. 6.4). Da die unsymmetrische Ladungsverteilungen der Elektronenhüllen nur gering und von kurzer Dauer sind und die räumliche Orientierung wechseln, sind Van-der-Waals-Kräfte die schwächsten intermolekularen Wechselwirkungen.

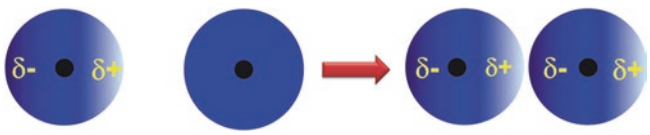


Abb. 6.4 Fluktuierende Elektronenwolken induzieren temporäre Dipole und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

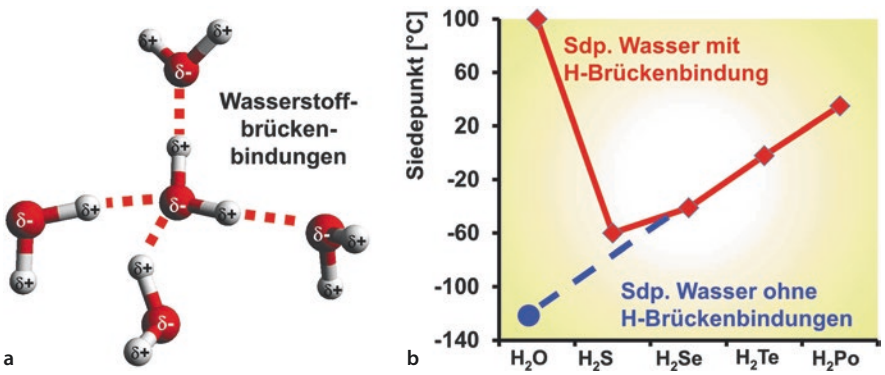


Abb. 6.3 Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen (**a**) hat Wasser einen 220 °C höheren Siedepunkt (**b**) als erwartet

Je größer eine Moleküloberfläche ist, je mehr Elektronen fluktuieren, umso mehr Van-der-Waals-Kontaktstellen sind vorhanden und desto größer sind die auftretenden intermolekularen Kräfte. Das kann dazu führen, dass große Moleküle sich beim Erwärmen nicht verflüssigen, sondern vorher zersetzen. Da die Van-der-Waalskräfte mit zunehmendem Abstand (d) stark abnehmen ($1/d^7$), müssen sich Atome bzw. Moleküle mindestens auf fünf Nanometer annähern, damit diese wirksam werden. Siehe auch ▶ Exkurs 6.1.

Exkurs 6.1

Gecko nutzt Van-der-Waals-Kräfte

Geckos – kleine Echsen – sind ausgesprochen gute Kletterer (Abb. 6.5). So flitzen sie nicht nur mühelos senkrechte Mauerwände hoch, sondern auch Glaswände, und wenn es sein muss auch kopfüber unter Raumdecken. Wie ist das möglich? Dazu haben Wissenschaftler die Geckofüße buchstäblich unter die Lupe genommen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Unterseite der Zehen mit winzigen Härchen übersät ist. Wie die Äste eines Baumes spleißen diese immer feiner bis zu kleinsten napfartigen Enden (Spatulae) von 200 nm (0,2 µm) Durchmesser auf. Diese winzigen Spatulae ermöglichen einen so innigen Kontakt zum Untergrund, dass sich Van-der-Waals-Kräfte zwischen Spatulae und Untergrund aufbauen. Wenn alle Spatulae platziert sind, werden 100 N Zugkraft benötigt, um den Gecko vom Untergrund zu lösen. Wenn dieser so fest mit dem Untergrund verankert ist, wie kann sich der arme Kerl überhaupt bewegen? Er rollt dazu die Zehen auf, sodass die Spatulae durch eine leichte Kippbewegung, ähnlich wie ein Klebeband, abgeschält werden. Tätigt er den nächsten Schritt, dann schiebt er die Spatulae im idealen Winkel in den Untergrund hinein, sodass wieder innigster Kontakt eintritt.

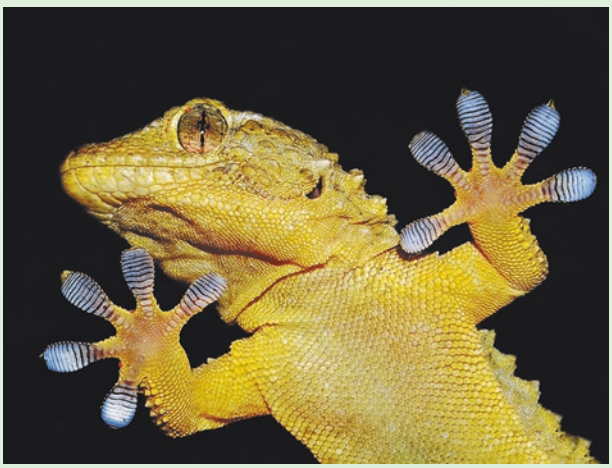


Abb. 6.5 Geckos klettern dank Van-der-Waals-Kräfte selbst senkrechte Glasscheiben hoch (© nico99/Fotolia)

6.2 Gasförmig, flüssig, fest – die drei klassischen Aggregatzustände

Stoffe nehmen einen der drei klassischen Aggregatzustände – fest, flüssig oder gasförmig – ein. Welchen Aggregatzustand ein bestimmter Stoff aufweist, hängt von Temperatur und Druck ab. Wasser gefriert z. B. bei 1 bar unter 0 °C zu Eis und geht bei 100 °C in den dampfförmigen Zustand über.

6.2.1 Gase – Stoffe von variabler Form und variablem Volumen

Gase weisen weder feste Form noch festes Volumen auf. Sie passen sich jeder Behälterform an. Die Dichte von Gasen ist gering, sodass die Abstände zwischen den einzelnen Gasmolekülen bzw. -atomen relativ groß sind. Die Bewegungsgeschwindigkeit von Gasteilchen bei Raumtemperatur beträgt ca. 350 m/s (~1200 km/h, Abb. 9.8) und ist völlig zufällig und ungeordnet. Die kinetische Energie (Bewegungsenergie) von Gasteilchen ist wesentlich größer als die Wechselwirkungskräfte zwischen den Gasteilchen. Gase lassen sich durch Druck komprimieren, wodurch der Abstand zwischen den Gasteilchen abnimmt.

Das Konstrukt des **idealen Gases** besteht aus drei Annahmen:

- dass die Größe der Gasmoleküle vernachlässigbar klein ist,
- die einzelnen Gasmoleküle nicht miteinander wechselwirken und
- Kollisionen der Gasmoleküle untereinander und mit der Gefäßwand völlig elastisch erfolgen.

Für die meisten realen Gase sind diese Voraussetzungen insbesondere bei kleinen Drucken weitestgehend erfüllt.

6.2.1.1 Gasgesetz nach Boyle-Mariotte (n, T = const., $V \sim 1/p$)

Boyle und Mariotte erkannten, dass bei isothermen Verhältnissen (T = const.), für ein Mol (n = const.) eines idealen Gases das Produkt aus Druck und Volumen konstant ist. Mit anderen Worten, das Gasvolumen nimmt mit zunehmendem Druck stetig ab (siehe auch ▶ Exkurs 6.2). Im V-p-Diagramm ergibt sich dadurch eine Kurve mit hyperbolischem Verlauf (Abb. 6.6). Bei 1 bar ist das Volumen doppelt so groß wie bei 2 bar und viermal so groß wie bei 4 bar.

$$\text{Es gilt somit } p \cdot V = \text{const.}^1 \text{ bzw. } V \sim \frac{\text{const.}^1}{p}.$$

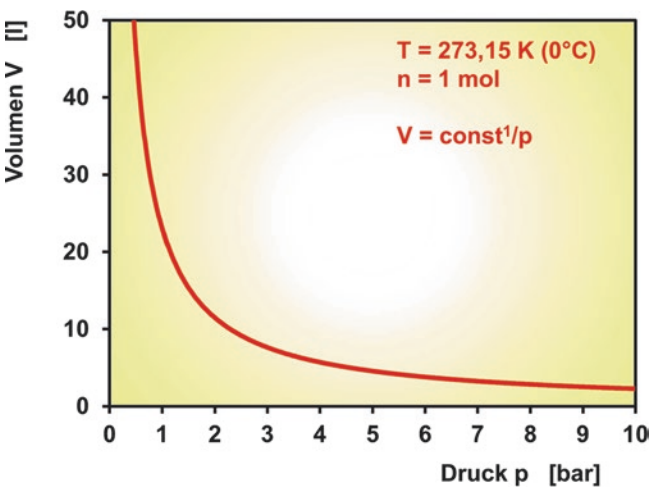


Abb. 6.6 Gasgesetz von Boyle-Mariotte – das Volumen nimmt mit zunehmendem Druck ab

Exkurs 6.2

Was hat das Gasgesetz von Boyle-Mariotte mit dem Tauchsport zu tun?

Beim Tauchen mit Druckluftflasche (Scuba-Diving) ist die wichtigste Regel, beim Auftauchen niemals die Luft anzuhalten, da sonst im schlimmsten Fall durch Überdruck die Lunge reißen kann (Abb. 6.7). Wie kann das passieren?

In 20 m Meerestiefe herrscht ein Druck von 3 bar, hervorgerufen von 20 m Meter Wassersäule und 1 bar Luftdruck. Wenn ein Taucher in dieser Tiefe Luft holt, dann weist der Lungeninnendruck ebenfalls 3 bar auf. Taucht der Taucher mit angehaltenem Atem auf, dann dehnt sich das Lungenvolumen um das Dreifache aus, da an der Wasseroberfläche nur noch der Luftdruck von 1 bar wirkt. Da bei geschlossenem Mund kein Luftaustausch zwischen Lunge (3 bar) und Umgebung (1 bar) erfolgen kann, kann es dadurch zur Überdehnung des Lungengewebes bis hin zum Lungenriss kommen.

Warum ist insbesondere das Auftauchen aus 10 m Wassertiefe sehr riskant? Das Druckgefälle ist in den ersten zehn Metern Wassertiefe am größten. Von 10 m Wassertiefe mit 2 bar Gesamtdruck (1 bar Wasserdruck + 1 bar Luftdruck) zur Wasseroberfläche hin halbiert sich der Druck, das Lungenvolumen verdoppelt sich. Dagegen fällt der Druck beim Aufsteigen von 20 m Wassertiefe auf 10 m Wassertiefe nur von 3 auf 2 bar ab, das Lungenvolumen nimmt bei gleicher Tiefendifferenz lediglich um 50 % zu.

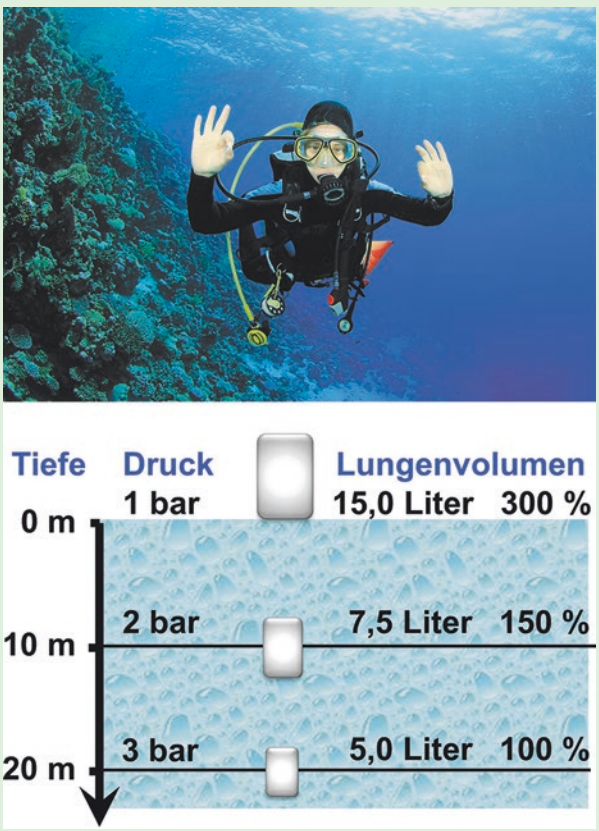


Abb. 6.7 Beim Auftauchen aus 20 m Tiefe und angehaltenem Atem würde das Lungenvolumen von 5 l auf 15 l zunehmen (Foto © Richard Carey/Fotolia)

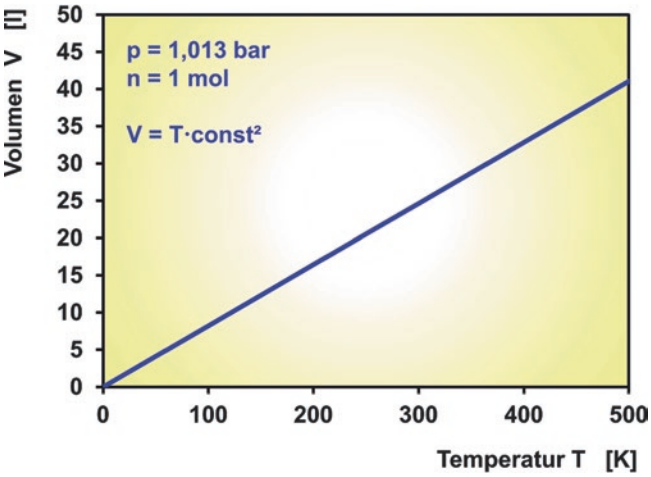


Abb. 6.8 Gasgesetz von Gay-Lussac – Gasvolumen nimmt mit steigender Temperatur linear zu

6.2.1.2 Gasgesetz nach Gay-Lussac (n, p = const., $V \sim T$)

Gay-Lussac beobachtete, dass bei isobaren Verhältnissen (p = const.) ein linearer Zusammenhang zwischen Gasvolumen und der absoluten Gastemperatur besteht (Abb. 6.8). Verdoppelt sich die absolute Temperatur, dann verdoppelt sich auch das Gasvolumen. Das Verhältnis von Volumen zu Temperatur (V/T) ist somit konstant.

Durch Bestimmung des V-T-Verhältnisses bei verschiedenen Temperaturen lässt sich durch Extrapolation der absolute Nullpunkt (T = 0 K, –273,15 °C) ermitteln.

6.2.1.3 Gasgesetz nach Avogadro (p, T = const., $V \sim n$)

Avogadro erkannte, dass bei konstantem Druck und konstanter Temperatur das Volumen eines idealen Gases direkt proportional zur Stoffmenge (n) ist (Abb. 6.9). 1 mol eines idealen Gases nimmt unter Standardbedingungen (0 °C, 1,013 bar) stets das molare Volumen von 22,414 l ein.

6.2.1.4 Allgemeines Gasgesetz

Die drei Gesetze von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro:

- $V = \text{const}^1/p$
- $V = \text{const}^2 \cdot T$
- $V = \text{const}^3 \cdot n$

lassen sich zur allgemeinen Gasgleichung

$$V = \text{const} \cdot n \cdot T/p$$

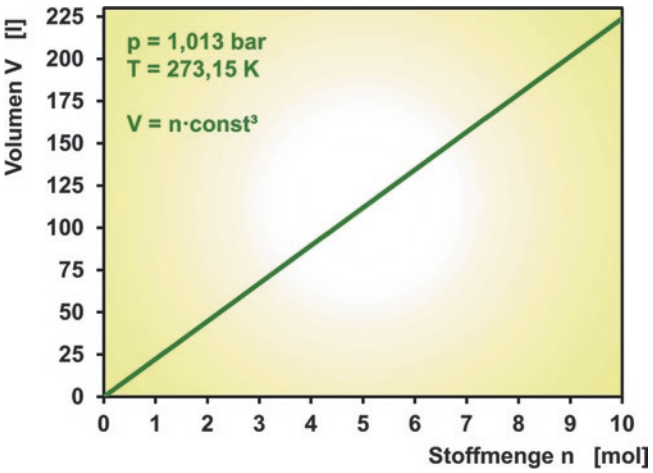


Abb. 6.9 Gasgesetz von Avogadro – das Gasvolumen verhält sich proportional zur Stoffmenge

Abb. 6.10 Allgemeines Gasgesetz in Aktion (© bluesky6867/Fotolia)

zusammenfassen. Einsetzen des molaren Gasvolumens ($n = 1$ mol, $V = 22{,}414\ \text{l} = 0{,}022414\ \text{m}^3$) unter Normbedingungen ($T = 273{,}15\,\text{K}$, $p = 1{,}013$ bar $= 1{,}013 \cdot 10^5\ \text{N/m}^2$) ergibt den Wert $8{,}314\ \text{J/(mol} \cdot \text{K)}$ für die Proportionalitätskonstante const, die in der Literatur als allgemeine Gaskonstante (R) bezeichnet wird.

Die **allgemeine Gasgleichung** lautet somit:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{mit} \quad n = m/M \quad p \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}$$

p: Gasdruck, N/m^2, Pa
V: Gasvolumen, m^3
n: Stoffmenge, mol
R: allgemeine Gaskonstante, $\text{J/(mol} \cdot \text{K)}$
T: absolute Temperatur, K
m: Masse Gas, g
M: molare Masse, g/mol

Heißluftballone und das allgemeine Gasgesetz

Ein Heißluftballon (Abb. 6.10) weist mit Nylonhülle, Korb, Brenner, Gasflaschen, Funkgerät sowie Radarerfassungsgerät eine Masse von 500 kg auf. Maximal können Passagiere (inkl. Ballonfahrer) mit einer Masse von 700 kg zusteigen, sodass die maximale Masse des bemannten Ballons 1200 kg beträgt. Mittels eines Brenners wird die Füllluft des Ballons erwärmt. Gemäß dem Gesetz von Gay-Lussac dehnt sich dadurch die Luft aus und weist somit eine geringere Dichte auf als die Außenluft, was dem Ballon Auftrieb verleiht. Ein typischer Heißluftballon hat ein Volumen von 5000 m^3. Wie stark muss die Luft erwärmt werden, damit der Ballon samt Passagieren von der Erde abhebt?

Luft hat eine molare Masse (M) von 0,0289 kg/mol. Dadurch errechnet sich bei 20 °C und 1 bar ($10^5\ \text{N/m}^2$) Druck für die 5000 m^3 Balloninhalt eine Gasmasse von:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \xrightarrow{n=m/M} p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \rightarrow m = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T}$$

$$= \frac{1 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 5000\ \text{m}^3 \cdot 0{,}0289 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{8{,}314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293{,}15\ \text{K}} = 5929\ \text{kg}$$

Damit der Ballon von der Erde abheben kann, muss die Ballooninnenluft so stark erwärmt werden, dass diese lediglich eine Masse von 5929 kg − 700 kg − 500 kg = 4729 kg aufweist. Wie stark muss die Ballooninnenluft erwärmt werden? Wir lösen obige Gleichung nach der Temperatur (T) auf und setzen für die Masse (m) 4729 kg ein.

$$m = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \rightarrow T = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot m}$$

$$= \frac{1 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 5000\ \text{m}^3 \cdot 0{,}0289 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{8{,}314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 4729\ \text{kg}} = 367\ \text{K} \approx 94\,^{\circ}\text{C}$$

Beispiel Gasflasche

Eine typische Industriegasflasche (Abb. 6.11) weist einen Flascheninhalt von 50 l auf. Mit welcher maximalen Masse an Stickstoff (N_2) darf die Stahlflasche gefüllt werden, damit bei einer maximalen Transporttemperatur von 50 °C der Gasflascheninnendruck 200 bar nicht übersteigt?

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \xrightarrow{n=m/M} p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \rightarrow m = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T}$$

$$= \frac{200 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 0{,}05\ \text{m}^3 \cdot 0{,}028 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{8{,}314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 323\ \text{K}} = 10{,}4\ \text{kg}$$

Beispiel Tauchen

Beim Ausatmen eines Tauchers in 20 m Tiefe entstehen Luftblasen von 1 cm Durchmesser. Welchen Durchmesser hat die Luftblase, wenn sie die Oberfläche erreicht? Temperatureinflüsse sind vernachlässigbar.

Da die Stoffmenge und die Temperatur der Luftblase konstant bleiben, genügt es, die Boyle-Mariotte-Funktion $p \cdot V = \text{const.}$ anzuwenden. Da 10 m Wassersäule einem Druck von 1 bar entsprechen, herrscht in 20 m Wassertiefe ein Druck (p_1) von 3 bar (2 bar Wasserdruck + 1 bar Luftdruck). Luftblasen sind kugelförmig, sodass diese das Volumen $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ (r = Luftblasenradius) aufweisen.

Abb. 6.11 Industriegase abgefüllt in praktischen Stahlflaschen (© montebelli/Fotolia)

$$p \cdot V = \text{const.} \rightarrow p_1 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_1^3 = p_2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_2^3 \rightarrow p_1 \cdot r_1^3 = p_2 \cdot r_2^3$$

$$3\,\text{bar} \cdot 0,5^3 \cdot \text{cm}^3 = 1\,\text{bar} \cdot r_2^3 \rightarrow r_2 = \sqrt[3]{\frac{3\,\text{bar} \cdot 0,5^3 \text{cm}^3}{1\,\text{bar}}} = 0,72\,\text{cm}$$

Der Durchmesser der Luftblase vergrößert sich von 1,00 auf 1,44 cm, da statt 3 nur noch 1 bar Umgebungsdruck auf die Luftblase einwirken.

6.2.1.5 Reale Gase

Zwar verhalten sich reale Gase bei Raumtemperatur und geringem Druck nahezu wie ideale Gase, bei tiefer Temperatur und/oder hohem Druck sind jedoch gravierende Abweichungen vom Idealverhalten möglich. Würde beispielsweise ein ideales Gas auf den absoluten Nullpunkt (0 K, −273,15 °C) abgekühlt, würde es laut Gleichung verschwinden. Schon allein aufgrund des Eigenvolumens der Gasmoleküle ist dies nicht möglich.

Der holländische Physiker van der Waals (Nobelpreis für Physik 1910) erkannte, dass für reale Gase zwei Korrekturglieder in die ideale Gasgleichung eingebracht werden müssen:

- Die Gasmoleküle weisen ein Eigenvolumen (b) auf, wodurch sich das für die Moleküle real zur Verfügung stehende Volumen um den Betrag $n \cdot b$ reduziert, sodass bei hohen Drucken der Druck eines realen Gases höher ist als der eines idealen Gases.
- Gasmoleküle wechselwirken miteinander ($a \cdot n^2/V^2$), wodurch die kinetische Energie (Bewegungsenergie) der Gasmoleküle abnimmt und der reale Gasdruck kleiner ist als für ein ideales Gas.
- a und b sind gasspezifische Konstanten und müssen empirisch bestimmt werden (Tab. 6.2).

Ersetzt man das ideale Volumen und den idealen Druck in der allgemeinen Gasgleichung durch die realen Größen, wird die **Van-der-Waals-Gleichung** für reale Gase erhalten.

$$\left(p + a \cdot \frac{n^2}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Tab. 6.2 Kohäsionsdruck und Eigenvolumen realer Gase

Gas	Kohäsionsdruck a [N · m⁴/mol²]	Eigenvolumen b [m³/mol]
Ideale Gase	0	0
Wasserstoff (H_2)	0,0246	$2,67 \cdot 10^{-5}$
Helium (He)	0,00347	$2,38 \cdot 10^{-5}$
Stickstoff (N_2)	0,137	$3,86 \cdot 10^{-5}$
Acetylen (C_2H_2)	0,452	$5,22 \cdot 10^{-5}$
Kohlenstoffdioxid (CO_2)	0,366	$4,28 \cdot 10^{-5}$
Wasserdampf (H_2O)	0,554	$3,05 \cdot 10^{-5}$
Methan (CH_4)	0,230	$4,31 \cdot 10^{-5}$

p: realer Gasdruck, N/m², Pa
a: Kohäsionsdruck Moleküle, N/m², Pa
V: Gasvolumen, m³
n: Stoffmenge, mol
b: Eigenvolumen Moleküle, m³/mol
R: allgemeine Gaskonstante, J/(mol · K)
T: absolute Temperatur, K

Mit der Van-der-Waals-Gleichung lassen sich Volumen, Druck und Temperatur realer Gase exakter berechnen als mit dem allgemeinen Gasgesetz.

Beispiel

Eine 50-Liter-Stahlflasche enthält 1 kg Wasserstoff. Welcher Druck ergibt sich nach dem Gasgesetz für ideale und welcher nach dem Gasgesetz für reale Gase bei einer Labortemperatur von 27 °C? Die Angaben für den Kohäsionsdruck a und das Eigenvolumen der H-Moleküle b können der Tab. 6.2 entnommen werden.

Ideales Gas:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \xrightarrow{n = m/M} p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow p = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{1\,\text{kg} \cdot 8,314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300\,\text{K}}{0,002 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 0,05\,\text{m}^3}$$

$$= 24.942.000 \frac{N}{\text{m}^2} \approx 249\,\text{bar}$$

Reales Gas, Van-der-Waals-Gesetz:

$$\left(p + \frac{0,0246 \frac{\text{N} \cdot \text{m}^4}{\text{mol}^2} \cdot (1\,\text{kg})^2}{\left(0,002 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)^2 \cdot (0,05\,\text{m}^3)^2}\right) \cdot \left(0,05\,\text{m}^3 - \frac{1\,\text{kg} \cdot 2,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{0,002 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}\right)$$

$$= \frac{1\,\text{kg} \cdot 8,314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300\,\text{K}}{0,002 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \rightarrow p = 316\,\text{bar}$$

Auflösen der Gleichung nach p ergibt einen Gasdruck von 316 bar, also um 67 bar mehr als nach dem idealen Gasgesetz.

6.2.2 Flüssigkeiten – Stoffe mit definiertem Volumen, aber variabler Form

Flüssigkeiten weisen zwar ein definiertes Volumen, aber keine feste Form auf. Sie passen sich der Behälterform an, füllen aber im Unterschied zu Gasen nicht den ganzen Behälter aus. Die Dichte von Flüssigkeiten ist um den Faktor 1000 größer als die von Gasen. Dadurch sind die Moleküle enger zusammengepackt und können Wechselwirkungskräfte in der Größenordnung der kinetischen Energie der Moleküle eingehen. Trotzdem sind Flüssigkeitsmoleküle in ständiger Bewegung, nehmen keine festen Plätze ein und sind relativ leicht zueinander beweglich. Aufgrund der dichten Molekülpackung sind Flüssigkeiten so gut wie nicht komprimierbar. Die Fließeigenschaften einer Flüssigkeit (Viskosität) werden von der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen bestimmt.

6.2.2.1 Oberflächenspannung

Legt man eine Rasierklinge vorsichtig auf eine Wasseroberfläche, dann schwimmt diese oben auf, obwohl deren Dichte (7,8 g/ml) wesentlich höher ist als die des Wassers (1 g/ml). Wasserläufer (Insekten) sind im Sommer zu beobachten, wie sie mühelos über die Oberfläche von Gewässern laufen und dabei die Wasseroberfläche eindellen (◘ Abb. 6.12). Die Oberflächenspannung des Wassers ermöglicht solche Phänomene.

Während Moleküle im Innern einer Flüssigkeit nach allen Richtungen Wechselwirkungen zu anderen Molekülen eingehen, sind Moleküle an der Flüssigkeitsoberfläche nur Anziehungskräften ins Innere ausgesetzt. Deshalb haben Flüssigkeiten die Tendenz, ihre Oberfläche zu verkleinern und Tropfenform anzunehmen. Soll die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert werden, müssen quasi Moleküle aus dem Flüssigkeitsinneren an die Oberfläche gezogen werden. Die dafür erforderliche Energie ($J \equiv Nm$) dividiert durch die geschaffene Fläche (m^2) wird als Oberflächenspannung (σ mit der Einheit N/m) definiert. Da die Wechselwirkungen der Moleküle unterschiedlicher Flüssigkeiten variieren, ist die Oberflächenspannung eine flüssigkeitsspezifische Größe.

Wasser weist z. B. eine Oberflächenspannung von 0,0728 N/m, Quecksilber von 0,476 N/m und Benzin von 0,018 N/m auf. Anschaulich ausgedrückt bedeutet dies, dass man 0,0728 J Arbeit aufbringen muss, um die Oberfläche von Wasser um einen Quadratmeter zu vergrößern.

6.2.2.2 Dampfdruck

Flüssigkeitsmoleküle sind mehr oder weniger frei beweglich, sodass diese miteinander kollidieren und dadurch eine Geschwindigkeitsverteilung aufweisen. Die mittlere Geschwindigkeit bleibt für eine gegebene Temperatur für eine spezifische Flüssigkeit jedoch konstant (▶ Abschn. 9.6).

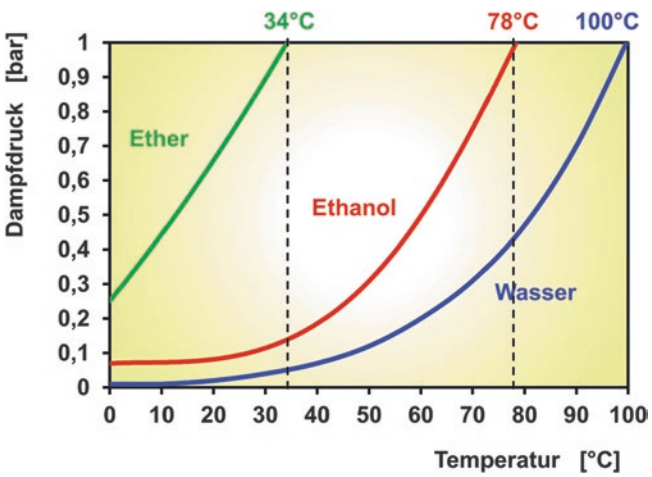
Ein Teil der Moleküle wird durch die Kolliosionsvorgänge so schnell, dass sie die Wechselwirkungskräfte mit anderen Molekülen überwinden und in den Gasraum übergehen. Je höher die Temperatur, umso schneller sind die einzelnen Flüssigkeitsmoleküle und umso größer ist die Anzahl der Moleküle, die verdunsten.

Im Gasraum gibt es wiederum Moleküle mit so geringer Bewegungsenergie, dass diese wieder von der Flüssigkeit eingefangen und „re-kondensiert" werden. Am Sättigungspunkt ist die Konzentration der Moleküle im Gasraum so hoch, dass genau so viele Moleküle von der Flüssigkeit in den Gasraum wie aus dem Gasraum in die Flüssigkeit übergehen. Es herrscht ein temperaturabhängiges dynamisches Gleichgewicht. Die Konzentration der Moleküle im Gasraum erhöht sich dann nicht mehr, der Sättigungsdampfdruck ist erreicht. Der Dampfdruck ist eine materialspezifische Größe und nimmt mit steigender Temperatur zu (◘ Abb. 6.13).

6.2.2.3 Siedepunkt

Solange der Dampfdruck kleiner ist als der Sättigungsdampfdruck, verdunstet Flüssigkeit. Wenn die Temperatur so hoch ist, dass der

◘ **Abb. 6.12** Füße eines Wasserläufers dellen die Wasseroberfläche ein (© butterfly-photos.org/Fotolia)



◘ **Abb. 6.13** Der Dampfdruck von Flüssigkeiten ist temperaturabhängig

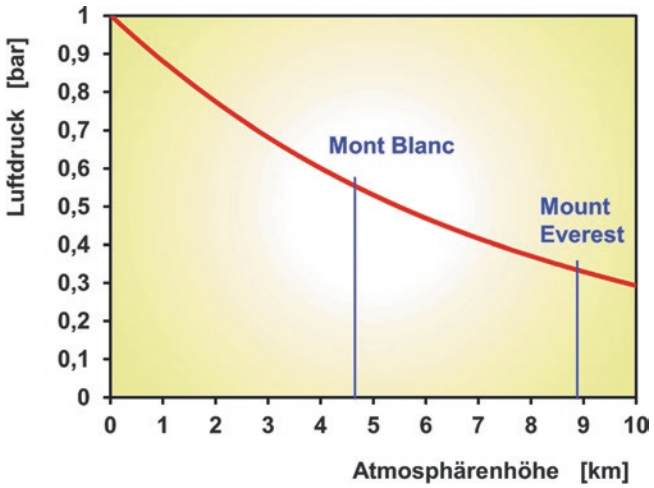


Abb. 6.14 Der Luftdruck nimmt mit zunehmender Höhe über Normalnull ab

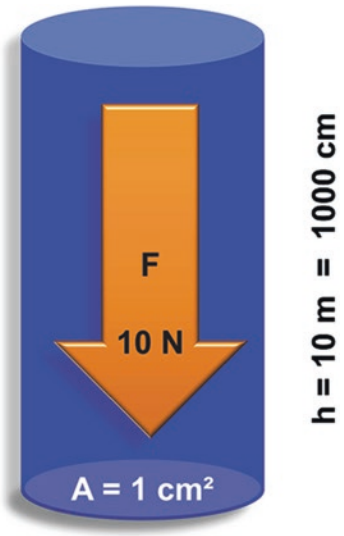


Abb. 6.15 Hydrostatischer Druck einer 10 m hohen Wassersäule

Dampfdruck der Flüssigkeit dem Atmosphärendruck entspricht, beginnt die Flüssigkeit zu sieden. Flüssige Reinstoffe besitzen definierte Siedepunkte, die allerdings druckabhängig sind. Bei 1,013 bar siedet Wasser bei 100 °C, Ethanol bei 78 °C und Ether bei 34 °C (Abb. 6.13).

Alpinisten wissen, dass mit zunehmender Höhe der Luftdruck abnimmt (Abb. 6.14). Auf Europas höchstem Berg, dem Mont Blanc (4810 m) herrscht ein Luftdruck von 0,58 bar und auf dem welthöchsten Berg Mount Everest (8848 m) lediglich von 0,38 bar. Da der Atmosphärendruck auf dem Mont Blanc wesentlich geringer ist als auf Meereshöhe, siedet dort Wasser bereits bei 83 °C und auf dem Mount Everest bei 70 °C.

6.2.2.4 Hydrostatischer Druck

Der hydrostatische Druck d.h. der Druck einer Wassersäule spielt im Ingenieurbau und im Alltag eine wichtige Rolle. So erfolgt in vielen Kommunen die Wasserversorgung mithife von Hochbehältern. Durch die Höhenlage des Behälters wird hydrostatischer Druck im Wasserleitungssystem aufgebaut. Im gesamten Wassernetz sind Pumpen nur zum Befüllen des Hochbehälters notwendig, der Wassertransport zum Verbraucher erfolgt ausschließlich über die Schwerkraft. Wichtig ist, dass die Verbraucherhaushalte niedriger liegen als der Hochbehälter, damit auch Wasserdruck an den Wasserhähnen der Verbraucher – egal in welchem Stock sie wohnen – ankommt.

Ein weiteres Beispiel kommt aus dem Tauchsport. Werden mehrere Tauchgänge pro Tag über mehrere Tage durchgeführt, dann reichert sich aufgrund des Wasserdrucks reversibel Stickstoff im Blut an. Taucht man zu schnell auf, dann gast der überschüssige Stickstoff aus dem Blut aus (vergleichbar dem Öffnen einer Sprudelflasche) was zur Anreicherung des gasförmigen Stickstoffs in Gelenken bis hin zur Lungenembolie führen kann. Deshalb verfolgen Taucher mit einem Tauchcomputer, wie lange sie welchem hydrostatischen Druck ausgesetzt sind. Da der Kabinendruck von Flugzeugen lediglich 0,75 bar beträgt, was das Risiko des Ausgasens erhöht, müssen zwischen letztem Tauchgang und Flug mindestens 24 Stunden vergangen sein.

Auch bei der Konstruktion von Staumauern ist der hydrostatische Druck zu berücksichtigen. So muss der Sockel der Staumauer breiter gebaut werden als die Krone, da der Wasserdruck mit der Tiefe zunimmt.

Wie wird der Wasserdruck berechnet? Der hydrostatische Druck entspricht dem Gewicht einer Flüssigkeitssäule pro Flächeneinheit (Abb. 6.15). Mit zunehmender Höhe der Flüssigkeitssäule nimmt dieser zu. Je größer die Dichte einer Flüssigkeit, umso größer der hydrostatische Druck bei gleicher Höhe der Flüssigkeitssäule. Da der hydrostatische Druck nach allen Seiten wirkt (Gesetz von Pascal), ist der Druck auf einen Behälterboden genauso groß wie auf die Behälterwand direkt in Bodennähe.

Der Druck (p) ist physikalisch gesehen eine Kraft (F), die senkrecht auf eine Fläche (A) wirkt. Die physikalische Einheit ist N/m² oder Pa (Pascal) oder bar. 1 bar entspricht 100.000 Pa.

$$p = \frac{F}{A}$$

p: Druck, N/m², Pa, bar
F: Kraft, N
A: Fläche, m²

Gehen wir von einer zylindrischen Flüssigkeitssäule aus, dann errechnet sich die Kraft (F), mit der die Flüssigkeitssäule auf die Fläche (A) drückt, aus dem Flüssigkeitsvolumen (V) multipliziert mit der Dichte (ρ) der Flüssigkeit und der Erdbeschleunigung (g). Die Erdbeschleunigung ist die Proportionalitätskonstante, die die Masse der Flüssigkeit ($V \cdot \rho$) in die äquivalente Kraft (F) überführt:

$$F = m \cdot g = V \cdot \rho \cdot g$$

m: Masse der Flüssigkeitssäule, kg
V: Volumen der Flüssigkeitssäule, m^3
ρ: Dichte der Flüssigkeit, kg/m^3
g: Gravitationsbeschleunigung, Naturkonstante, m/s^2

Das Volumen der zylindrischen Flüssigkeitssäule errechnet sich aus der Fläche (A) multipliziert mit der Höhe (h):

$$V = A \cdot h \rightarrow F = A \cdot h \cdot \rho \cdot g$$

Somit ergibt sich für den hydrostatischen Druck:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{A \cdot h \cdot \rho \cdot g}{A} \qquad \rightarrow p = h \cdot \rho \cdot g$$

Bemerkenswert ist, dass sich die Fläche (A) herauskürzt, also überhaupt keine Rolle spielt. Einzig und allein entscheidend sind somit die Höhe und die Dichte der Flüssigkeit. Egal, ob ein Gefäß schmal oder breit ist oder konisch zuläuft, der hydrostatische Druck ist bei gleicher Flüssigkeitshöhe gleich groß (Abb. 6.16).

Beispiel

Welcher maximale hydrostatische Druck wirkt, wenn ein Natronlaugebehälter 12 m hoch gefüllt ist? Die Konzentration der Natronlauge beträgt 50 % und weist eine Dichte von 1,524 kg/l auf.

$$p = h \cdot \rho \cdot g = 12\,\text{m} \cdot 1524\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9{,}81\,\frac{\text{m}}{\text{s}^2} = 179.405\,\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$
$$= 179.405\,\text{Pa} = 1{,}79\,\text{bar}$$

6.2.2.5 Charakterisierung von Flüssigkeiten

Zur Charakterisierung flüssiger Reinstoffe werden physikalische Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Viskosität, Brechungsindex etc. herangezogen. Diese Werte können in einschlägigen Tabellenwerken nachgeschlagen werden, sodass z. B. eine schnelle Qualitätsprüfung möglich ist.

Schmelzpunkt (Smp.)

Beim Erwärmen eines Feststoffes schwingen die Moleküle immer schneller um die Ruhelage, bis am Schmelzpunkt die kinetische Energie (Bewegungsenergie) der Moleküle so groß wird, dass sie sich frei bewegen können. Der Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der ein Reinstoff vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergeht und umgekehrt. Beispielsweise schmilzt Eis bei 0 °C und ergibt Wasser von 0 °C. Der Schmelzpunkt ist eine spezifische Stoffeigenschaft, sodass er auch ein Maß für die Reinheit eines Stoffes ist. Reines Ethanol schmilzt beispielsweise bei −114 °C, Quecksilber bei −38,4 °C und Wasser bei 0 °C. In der Literatur wird für den Schmelzpunkt des öfteren auch die Abkürzung Mp., engl. für *melting point,* verwendet.

Abb. 6.16 Der hydrostatische Druck hängt nur von der Höhe, aber nicht von Form und Querschnitt der Flüssigkeitssäule ab

Siedepunkt (Sdp.)

Am Siedepunkt (Sdp.) entspricht der Dampfdruck (▶ Abschn. 6.2.2.2) einer Flüssigkeit dem Atmosphärendruck. Es bilden sich Gasblasen in der Flüssigkeit, die nach oben steigen und in die Gasphase übergehen. Am Siedepunkt verändert sich trotz Wärmezufuhr die Temperatur nicht, solange noch Flüssigkeit vorhanden ist. Da der Siedepunkt vom Atmosphärendruck abhängt, muss die Angabe des Siedepunktes mit einer Druckangabe einhergehen. Bei 1 bar Atmosphärendruck beträgt der Siedepunkt von Ethanol 78 °C, von Quecksilber 357 °C und von Wasser 100 °C. In der Literatur ist auch die Abkürzung Bp., engl. für *boiling point,* gebräuchlich.

Dichte (ρ)

Die Dichte (ρ) ist eine stoffspezifische Größe und definitionsgemäß das Verhältnis von Masse (m) zu Volumen (V). Form und Größe eines Reinstoffes beeinflussen die Dichte nicht.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ρ: Dichte, g/ml, kg/l, kg/m^3
m: Masse, g, kg
V: Volumen, ml, l, m^3

Übliche physikalische Einheiten für die Dichte sind Gramm pro Milliliter (g/ml) oder Kilogramm pro Kubikmeter (kg/m^3). Da das Volumen von Flüssigkeiten stark temperaturabhängig ist, beziehen sich Dichteangaben stets auf die Messtemperatur (meist 20 °C). Die Dichte von Flüssigkeiten kann in erster Näherung mithilfe eines Messzylinders bestimmt werden. Der leere Messzylinder wird auf eine Waage gestellt und mit Flüssigkeit befüllt. Masse (m) und Volumen (V) der Flüssigkeit werden ermittelt und damit die Dichte (m/V) berechnet.

Wird die Dichte mit höherer Genauigkeit benötigt, dann kommen sogenannte **Pyknometer** (Abb. 6.17) zum Einsatz. Das leere, saubere und trockene Pyknometer wird auf einer analytischen Waage gewogen. Anschließend wird das Pyknometer blasenfrei mit Flüssigkeit gefüllt und im Wasserbad bei 20 °C temperiert. Beim Aufsetzen des Schliffstopfens muss Flüssigkeit aus der Kapillare des Schliffstopfens austreten, die sorgfältig mit einem Filterpapier entfernt wird. Fehlende Flüssigkeit wird nachgefüllt. Nach erfolgter Temperierung bei 20 °C wird das vollgefüllte Pyknometer aus dem Wasserbad entnommen, sorgfältig abgetrocknet und gewogen. Die Massendifferenz zwischen gefülltem und leerem Pyknometer dividiert durch das Volumen des Pyknometers ergibt die Dichte der Flüssigkeit mit hoher Genauigkeit.

Viskosität (η)

Aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen (▶ Abschn. 6.1) setzen Flüssigkeiten einer Formänderung (z. B. Rühren) einen mehr oder weniger großen Widerstand entgegen. Ein Maß für die Zähigkeit, für den Widerstand, den inneren Zusammenhalt (Kohäsion)

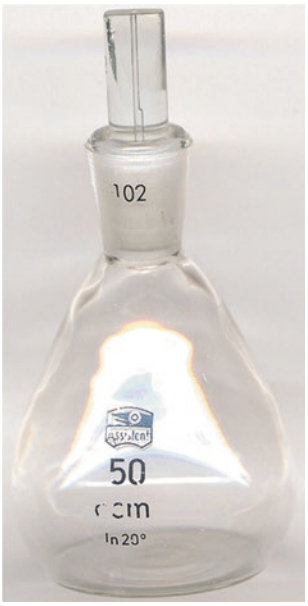


Abb. 6.17 Kalibriertes 50-ml-Pyknometer (© GmHofmann – Pyknometer, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pyknometer.jpg)

von Flüssigkeiten, ist die Viskosität (η). Je dickflüssiger eine Flüssigkeit ist, desto höher ist deren Viskosität. Honig (Abb. 6.18) ist bekanntermaßen zäher, also hochviskoser, als Wasser. Die Viskosität (η) wird meist in Millipascalsekunden (mPas) angegeben. Früher war auch die Einheit Centipoise $(1\,\mathrm{cP} = 1\,\mathrm{mPas})$ üblich. Da die Viskosität mit zunehmender Temperatur stark abfällt, ist bei einer Viskositätsbestimmung zwingend die Messtemperatur anzugeben.

Rotationsrheometer sind eine weitverbreitete Methode, um die Viskosität von Flüssigkeiten zu messen. Dazu wird eine rotierende Spindel in die zu vermessende Flüssigkeit getaucht. Die

Abb. 6.18 Honig – eine hochviskose Flüssigkeit (© slawek_zelasko/Fotolia)

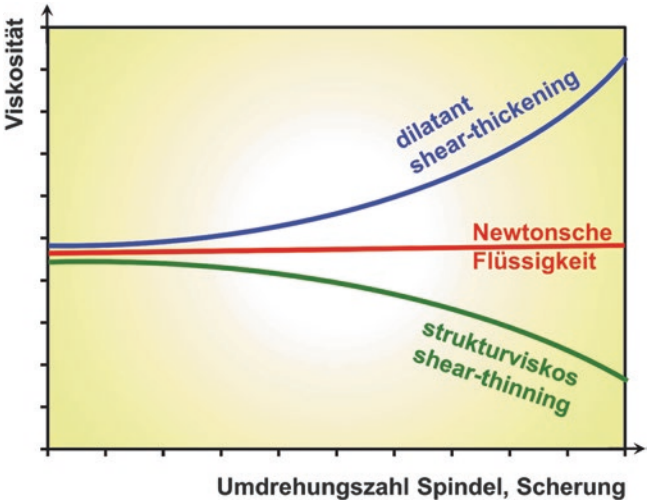


Abb. 6.19 Die Viskosität idealer (newtonscher) Flüssigkeiten ist unabhängig vom Ausmaß der Scherung

Kraft, die aufgebracht werden muss, um die Spindeldrehzahl konstant zu halten, ist ein Maß für die Viskosität der Flüssigkeit.

Ist die aufzubringende Kraft proportional zur Rotationsgeschwindigkeit der Spindel, so handelt es sich um ideale, **newtonsche Flüssigkeiten** wie z. B. Wasser, Ethanol, Aceton, etc. (Abb. 6.19). Tabelle 6.3 führt die Viskosität ausgewählter newtonscher Flüssigkeiten auf.

Nicht-newtonsche Flüssigkeiten, also Flüssigkeiten ohne linearen Zusammenhang zwischen Umdrehungszahl der Spindel und Kraftaufwand, können in drei Gruppen unterteilt werden:

- **Strukturviskose Flüssigkeiten**
  Die Viskosität nimmt mit zunehmender Umdrehungszahl der Spindel ab. Im Englischen wird dieses Verhalten treffenderweise als *shear-thinning* (scherverdünnend) bezeichnet. Polymerlösungen und nicht-tropfende Wandfarben sind Beispiele für strukturviskose Flüssigkeiten.
- **Dilatante Flüssigkeiten**
  Die Viskosität nimmt mit zunehmender Umdrehungszahl der Spindel, also zunehmender Scherenergie zu. Im

Tab. 6.3 Viskosität newtonscher Flüssigkeiten bei 20 °C

Benzin	0,4 mPas
Wasser	1,0 mPas
Ethanol	1,2 mPas
Kaffeesahne	10 mPas
Olivenöl	100 mPas
Maschinenöl	600 mPas
Glyzerin	1500 mPas
Honig	10.000 mPas
Teer	100.000 mPas
Druckfarben	10.000.000 mPas

Englischen wird dieses Verhalten als *shear-thickening* bezeichnet. Stärkebrei zeigt dilatante Eigenschaften.

- **Bingham-Flüssigkeiten**
  Diese Flüssigkeiten weisen eine Fließgrenze auf und verhalten sich ab der Fließgrenze wie eine newtonsche Flüssigkeit, unter der Fließgrenze wie ein elastischer Feststoff. Bekannte Beispiele sind Ketchup und Zahnpasta, die erst durch Schütteln oder Drücken fließfähig werden.

Wenn die Viskosität bei konstanter Umdrehungszahl der Spindel mit der Zeit abnimmt, dann spricht man von **thixotropem Verhalten**. Solches rheologisches Verhalten zeigen beispielsweise Betonitsuspensionen und Erdreich.

6

Brechungsindex (*n*)

Tritt ein Lichtstrahl in eine Flüssigkeit ein, dann ändern sich dessen Ausbreitungswinkel und Ausbreitungsgeschwindigkeit (Abb. 6.20). Der Brechungsindex (n) ist ein Maß für die Ablenkung des Lichtstrahls beim Übergang von Vakuum in eine Flüssigkeit und für die Verlangsamung der Ausbreitungsgeschwindigkeit. Der Brechungsindex für Vakuum ist definitionsgemäß 1,000, für Luft 1,0003. Für optisch dichtere Medien als Vakuum ist der Brechungsindex > 1. So ist der Brechungsindex für Wasser 1,33 und für Ethanol 1,364. Die Messung des Brechungsindexes ermöglicht eine schnelle Qualitätsprüfung von Flüssigkeiten.

$$n_{Fl} = n_L \cdot \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)}$$

n_{Fl}: Brechungsindex Flüssigkeit, °
n_L: Brechungsindex Luft, $n_L = 1{,}003$
α: Einfallswinkel Luft, °
β: Ausfallswinkel Flüssigkeit, °

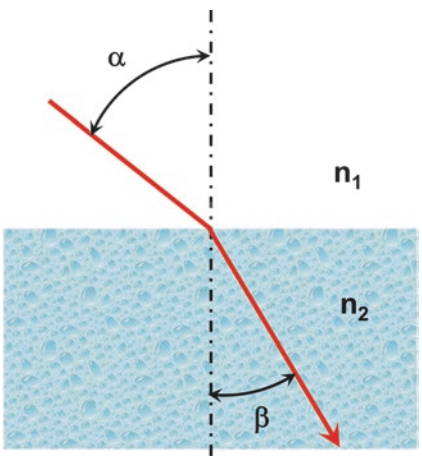


Abb. 6.20 Der Brechungsindex hängt von der Dichte des Ausbreitungsmediums ab

6.2.3 Feststoffe – Stoffe mit fester Form und festem Volumen

Werden Flüssigkeiten abgekühlt, nehmen die intermolekularen Anziehungskräfte (Kohäsionskräfte) der Teilchen zu und deren kinetische Energie ab, bis die Teilchen schließlich feste Plätze einnehmen und nur noch um ihre Ruheposition schwingen. Feststoffe sind aufgrund der hohen Kohäsionskräfte nur mit großem Kraftaufwand verform- und zerteilbar. Da die einzelnen Teilchen dicht an dicht liegen, lassen sich Feststoffe nicht komprimieren. Wenn der Abkühlvorgang einer Flüssigkeit langsam vonstatten geht, formen sich kristalline Feststoffe aus. **Kristalline Feststoffe** weisen auf Teilchenebene eine sich wiederholende Ordnung auf. Je nachdem, ob die Teilchen Ionen, Atome, Metallatome oder Moleküle sind, sprechen wir von Ionen-, Atom-, Metall- oder Molekülkristallen.

Kristalltypen

- **Ionenkristalle:** Salze (Abb. 6.21) bilden Ionenkristalle, bestehend aus positiven Kationen und negativen Anionen, die durch elektrostatische Anziehungskräfte ein dreidimensionales Kristallgitter mit Ionenbindung (▶ Abschn. 4.2) aufbauen. Da Ionenwechselwirkungen (Coulomb-Kraft) sehr stark sind, haben Salze hohe Schmelz- und Siedepunkte. Ionenverbindungen sind hart, spröde und wasserlöslich, sie leiten im gelösten Zustand den elektrischen Strom.
- **Atomkristalle:** Kohlenstoffatome bilden mit vier weiteren Kohlenstoffatomen kovalente Bindungen aus. Die resultierende tetraedrische Struktur wird als Diamantstruktur (▶ Abschn. 12.4.1.1, Abb. 12.46) bezeichnet. Aufgrund der hohen Bindungsstärke kovalenter C-C-Bindungen, ist Diamant extrem hart und hochschmelzend. Sehr ähnliche Bindungsverhältnisse weisen die Kristalle von Quarz und Zinblende auf, die als kovalente Kristalle bezeichnet werden.
- **Metallkristalle:** Metalle (Abb. 6.22) bilden Metallkristalle, bestehend aus Metallrumpfkationen, die feste Plätze einnehmen, und einem freien Elektronengas. Das Elektronengas hält das Gitter der „Metallkationen" durch elektrostatische Kräfte zusammen (Metallbindung, ▶ Abschn. 4.4). Die Elektronen sind frei beweglich, weshalb Metalle Wärme und Strom gut leiten. Da alle „Metallrumpfkationen" identisch sind, sind Metalle relativ leicht verformbar.
- **Molekülkristalle:** Der Zusammenhalt zwischen Molekülen (Abb. 6.23) erfolgt nur über Van-der-Waals- und Dipol-Dipol-Kräfte, die im Vergleich zu elektrostatischen Wechselwirkungen klein sind. Deshalb weisen Molekülkristalle verhältnismäßig niedrige

Schmelz- und Siedepunkte auf und sind sehr weich und leicht verformbar. Molekülkristalle leiten auch im gelösten Zustand den elektrischen Strom nicht.

Darüber hinaus treten in zahlreichen Kristallen unterschiedliche Wechselwirkungen auf. So wirken in Graphit in den Schichten kovalente Bindungen während zwischen den Schichten metallische Verhältnisse vorherrschen. Bei Schichtsilikaten sind die Bindungen in den SiO_4-Tetraedern kovalenter Natur, zu den Metallkationen ionischer Natur und zwischen den Schichten herrschen Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Bindungen vor.

Abb. 6.21 Natriumchloridkristalle weisen Ionenbindungen auf (© Yuriy Korzhenevskyy/Fotolia)

Abb. 6.22 Bismutkristalle werden durch Metallbindungen zusammengehalten. (© jonnysek/Fotolia)

Abb. 6.23 Schwefelkristalle bestehen aus ringförmigen Molekülen mit je 8 Schwefelatomen (© marcel/Fotolia)

Erfolgt die Abkühlung einer Flüssigkeit so schnell, dass den Teilchen nicht genügend Zeit verbleibt, um die thermodynamisch günstige Kristallposition einzunehmen, dann entstehen **amorphe Feststoffe**. Amorphe Feststoffe haben keine erkennbare regelmäßige Anordnung auf Teilchenebene. Glas als unterkühlte Schmelze ist das Paradebeispiel eines amorphen Feststoffes. Amorphe Feststoffe weisen im Unterschied zu kristallinen Feststoffen keinen exakten Schmelz- und Siedepunkt auf, sondern Phasenübergangsbereiche.

Die Anwendungen und Materialbasen von Feststoffen sind so zahlreich und heterogen, dass diese nicht annähernd aufgezählt werden können. Je nach Verwendung sind unterschiedlichste physikalische Parameter wie Form, Farbe, Oberflächenbeschaffenheit, Dichte, Verformbarkeit, Härte, Sprödigkeit, Biege-, Zug- und Druckfestigkeit, Elastizitätsmodul, elektrische und thermische Leitfähigkeit, Transparenz, Porosität, Lichtbrechung, Röntgenbeugung, etc. von entscheidender Bedeutung. Die Beschreibung der Prüfmethoden würde den Rahmen des Buches sprengen.

6.3 Phasenübergänge – Wärme entscheidet über den Aggregatzustand

Die Übergänge von einem Aggregatzustand (Tab. 6.4) in den anderen werden allgemein als Phasenübergänge bezeichnet (Abb. 6.24). Führt man Eis von –20 °C Wärme zu, so steigt dessen Temperatur kontinuierlich an und die einzelnen H_2O-Moleküle schwingen immer stärker um ihre Ruhelage (Phase 1, Abb. 6.25). Bei 0 °C (Schmelzpunkt) ist dann die kinetische Energie der H_2O-Moleküle höher als die intermolekularen Anziehungskräfte der H_2O-Moleküle, sodass die Wassermoleküle ihre Plätze tauschen können. Das Eis **schmilzt**, d. h. geht in den flüssigen Aggregatszustand über. Solange Eis vorhanden ist, steigt trotz weiterer Wärmezufuhr die Temperatur nicht an (Phase 2, Abb. 6.25). Um 1 kg Eis von 0 °C in Wasser von 0 °C überzuführen, muss 333 kJ Wärmeenergie aufgebracht werden. Wird dem Wasser anschließend weitere Wärme zugeführt, dann nimmt die Beweglichkeit der Wassermoleküle weiter zu und die Temperatur des Wassers steigt kontinuierlich an, bis der Siedepunkt erreicht wird (Phase 3). Jetzt geht flüssiges Wasser in den gasförmigen Zustand über, das Wasser

Tab. 6.4 Charakteristische Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen

	Gase	Flüssigkeiten	Feststoffe
Form und Volumen	Kein festes Volumen, füllen zur Verfügung stehenden Raum homogen aus	Festes Volumen, passen sich einer Form an, füllen diese aber nicht aus	Festes Volumen und definierte Form, passen sich einer äußeren Form nicht an
Teilchenabstand	Groß	Sehr viel kleiner als bei Gasen, jedoch größer als bei Feststoffen	Teilchen weisen oft eine dichte Kugelpackung auf
Beweglichkeit der Moleküle	Frei beweglich	Nicht ortsgebunden, tauschen Positionen aus	Ortsgebunden, schwingen um ihren Ruhepunkt
Kinetische Energie	Hoch (350 m/s)	Mittel	Gering
Zwischenmolekulare Anziehungskräfte	Gering	Mittel	Stark
Dichte	0,001–0,01 kg/l	0,5–3 kg/l	0,5–22 kg/l
Pumpbar	Ja	Ja	Nein
Komprimierbar	Volumen nimmt mit zunehmendem Druck ab	Wenig und nur mit großem Kraftaufwand	Praktisch nicht komprimierbar
Verformbarkeit	Sehr leicht verformbar und teilbar	Leicht verformbar und teilbar	Nur mit hohem Kraftaufwand form- und teilbar

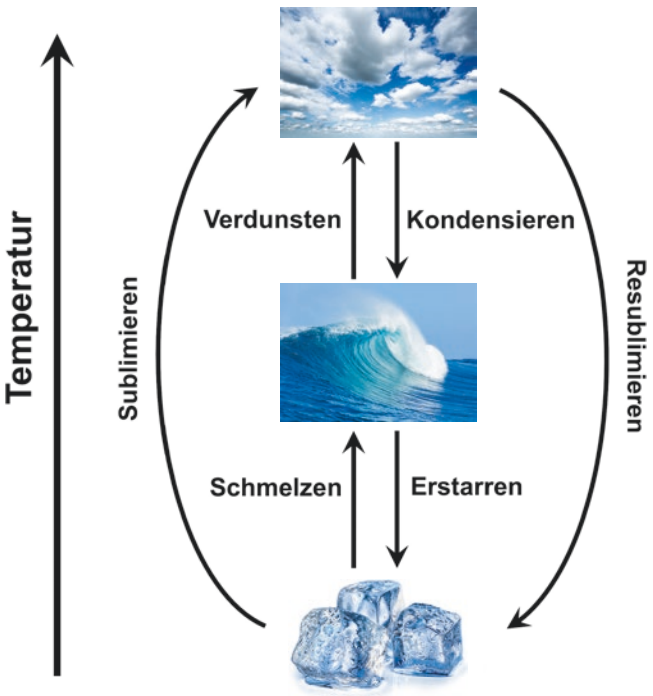


Abb. 6.24 Die Phasenübergänge fest – flüssig – gasförmig von Wasser (© Tim UR/Fotolia, EpicStockMedia/Shutterstock, Igor Mojzes/Fotolia)

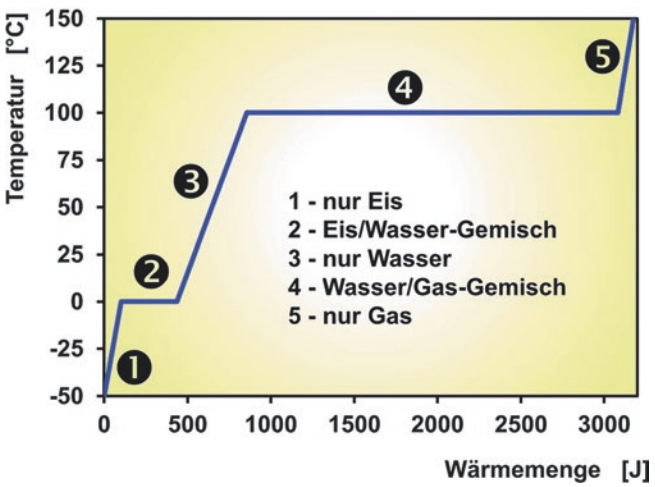


Abb. 6.25 Temperaturanstieg beim Erwärmen von ein Kilogramm Eis. Während der Phasenübergänge erfolgt trotz Wärmezufuhr kein Temperaturanstieg

siedet (Phase 4). Solange flüssiges Wasser vorhanden ist, steigt die Temperatur trotz Wärmezufuhr nicht an. Erst wenn alles Wasser verdampft ist, nimmt die Temperatur des Wasserdampfes wieder zu (Phase 5). Um ein 1 kg Wasser von 100 °C in Dampf überzuführen, muss 2.257 kJ Verdampfungswärme aufgebracht werden.

Kehrt man den Vorgang um, d. h., wird dem Wasserdampf Wärme entzogen, so **kondensiert** der Dampf bei 100 °C zu flüssigen Wasser. Weiteres Abkühlen führt bei 0 °C zur **Erstarrung** des Wassers zu Eis. Die Wechselwirkungskräfte der H_2O-Moleküle untereinander sind dann größer als die kinetische Energie, sodass die H_2O-Moleküle feste Plätze einnehmen.

Phase

Abgegrenzte Raumbereiche eines Stoffes mit gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften werden als Phasen bezeichnet. An der Grenzfläche zweier Phasen, den Phasengrenzen ändern sich die physikalischen Eigenschaften sprunghaft. Typische Beispiele für Phasen bzw. Phasengrenzen sind die unterschiedlichen Aggregatzustände von chemischen Verbindungen oder die Grenzfläche von nicht mischbaren Flüssigkeiten wie Benzin und Wasser (Abb. 7.10).

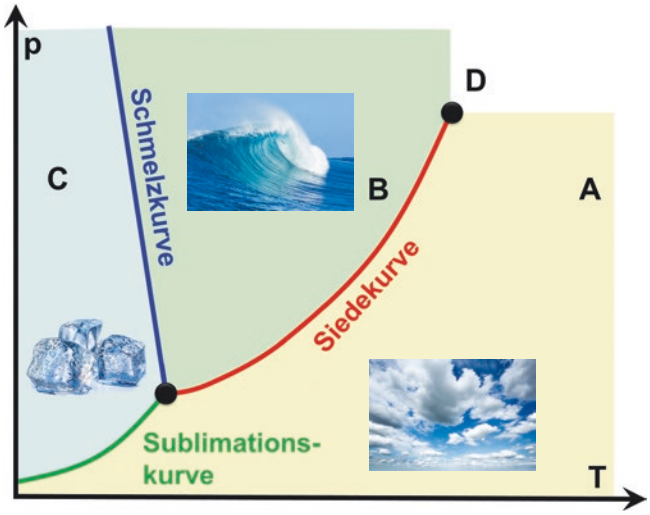


Abb. 6.26 Phasendiagramm von Wasser (© Tim UR/Fotolia, EpicStockMedia/Shutterstock, Igor Mojzes/Fotolia)

Die Abhängigkeit des Aggregatzustandes (also die Grenze zwischen den Phasen Wasser, Dampf und Eis) von Druck und Temperatur wird in einem Phasendiagramm dargestellt. Der gelbe Bereich (A) des Phasendiagramms (Abb. 6.26) repräsentiert Druck-Temperatur-Kombinationen, in denen Wasser ausschließlich als Dampf existiert. Im grünen Bereich (B) liegt Wasser nur flüssig und im blauen Bereich (C) ausschließlich fest als Eis vor.

Von besonderem Interesse sind Phasengrenzlinien und deren Kreuzungspunkte. Die Phasengrenzlinien entsprechen den Übergängen zwischen fest und flüssig (Schmelzkurve), flüssig und gasförmig (Siedekurve), fest und gasförmig (**Sublimation**skurve) und vice versa. An den Phasengrenzlinien – also definierten Druck-Temperatur-Kombinationen – liegen gleichzeitig zwei Aggregatzustände, z. B. Eis und Wasser an der Schmelzkurve, nebeneinander vor.

Am **Tripelpunkt** (T) kreuzen sich die drei Phasengrenzlinien, sodass im Falle von Wasser die drei Aggregatzustände Eis, Wasser und Dampf im Gleichgewicht miteinander stehen. Alle Phasenübergänge – erstarren, schmelzen, sieden, kondensieren, sublimieren und resublimieren – erfolgen an dieser Druck-Temperatur-Kombination gleichzeitig. Der Tripelpunkt von Wasser befindet sich bei 0,01 °C und 6 mbar.

Von Interesse ist noch der kritische Bereich D (Abb. 6.26, rechts oben, weiße Aussparung), der über den **kritischen Punkt** definiert ist. Ab einer kritischen Temperatur und einem kritischen Druck kann aufgrund gleicher Dichte von Dampf und Flüssigkeit nicht mehr zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase unterschieden werden. Eine Phasengrenze ist nicht mehr beobachtbar, es gibt nur die sogenannte kritische Phase. Verdampfen und Kondensieren ist im kritischen Bereich nicht mehr möglich. Für Wasser beträgt die kritische Temperatur 374 °C und der kritische Druck 220,6 bar. Die kritische Temperatur ist die höchste Temperatur, bei der ein Gas noch durch Druck verflüssigt werden kann. Der kritische Druck ist der Mindestdruck, der bei der kritischen Temperatur anzuwenden ist, um ein Gas noch zu verflüssigen.

Zur Phasenumwandlung zwischen gasförmigem Kohlenstoffdioxid und Trockeneis siehe ▶ Exkurs 6.3.

Exkurs 6.3

Trockeneis sublimiert bei Normaldruck

Kohlenstoffdioxid (CO_2) ist unter Normalbedingungen gasförmig. Durch Abkühlen und Komprimieren wird festes Kohlenstoffdioxid, sogenanntes Trockeneis (Abb. 6.27), mit einer Dichte von 1,5 g/cm^3 erhalten. Da der Tripelpunkt von Kohlenstoffdioxid bei −56,6 °C und 5,2 bar liegt, kann Kohlenstoffdioxid bei 1 bar nur den festen oder gasförmigen Zustand einnehmen. Bei Atmosphärendruck sublimiert deshalb Trockeneis bei −78 °C.

Trockeneis findet breite Anwendung in der Bühnentechnik für Nebeleffekte, in der Medizin für den Sensibilitätstest von Zähnen und das „Verbrennen" von Warzen, in der Industrie für das Fügen von Metallen und temporäre Verpfropfen von Rohrleitungen und im Labor als Kältemischung zum intensiven Kühlen von chemischen Ansätzen. Intensiver Hautkontakt mit Trockeneis kann zu Kälteverbrennungen führen. Bei der Verwendung von Trockeneis in geschlossenen Räumen muss auf gute Lüftung geachtet werden, da 1 kg Trockeneis ca. 500 l Kohlenstoffdioxid freisetzt. Aufgrund seines im Vergleich zu Luft höheren Gewichts reichert es sich im Bodenbereich an, was zur Bewusstlosigkeit und Tod durch Ersticken führen kann.

Abb. 6.27 Trockeneis geht bei Normalbedingungen direkt vom festen in den gasförmigen Zustand über (© Jeffrey Daly/Fotolia)

6.4 Reinstoffe und Stoffgemische

Stoffe lassen sich in Reinstoffe und Stoffgemische unterteilen (Abb. 6.28). **Reinstoffe** sind homogen zusammengesetzt und bestehen aus nur gleichen Atomen (Edelgase, Metalle), Molekülen (z. B. Wasserstoff, Wasser, Ethanol, Zucker, etc.) oder Ionenverbindungen (z. B. Natriumchlorid). Jeder Teil eines Reinstoffes weist die gleichen Eigenschaften auf. Reinstoffe können durch physikalische Parameter wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex etc. eindeutig charakterisiert und spezifiziert werden. Durch die üblichen physikalischen Trennverfahren wie Filtrieren, Destillieren, Zentrifugieren, etc. können Reinstoffe nicht weiter zerlegt werden. Elemente in Reinform sind Reinstoffe.

Stoffgemische bestehen aus mindestens zwei Reinstoffen. Bildet das Stoffgemisch eine einheitliche Phase, so liegt ein **homogenes Stoffgemisch** vor. Die Einzelkomponenten eines homogenen Stoffgemisches, wie z. B. der Atmosphäre oder einer wässrigen

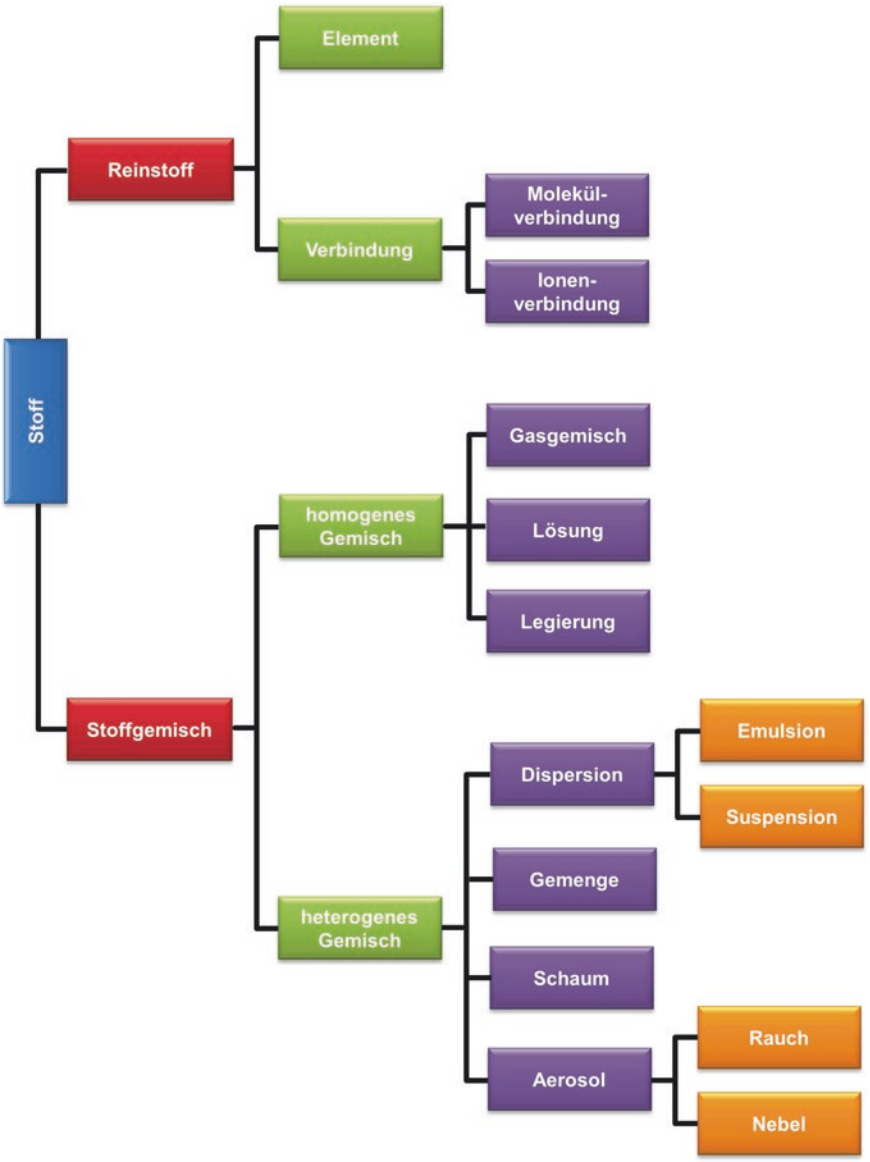


Abb. 6.28 Reinstoffe und Stoffgemische

Zuckerlösung, können selbst mit dem besten Mikroskop nicht erkannt werden. So verrät uns erst das Flaschenetikett, dass in Mineralwasser neben Wasser noch Ionen wie Natrium, Kalium, Magnesium, Chlorid, Sulfat, etc. enthalten sind. Homogene gasförmige und flüssige Gemische (z. B. gefiltertes Kristallweizenbier) sind klar und transparent.

Heterogene Gemische dagegen bestehen aus mehreren Phasen, die oft schon mit bloßem Auge (z. B. Granit) oder mit dem Mikroskop (Polymersuspension) erkannt werden. Heterogene Gas- und Flüssigkeitsgemische (z. B. naturtrübes Hefeweizenbier) sind trüb und undurchsichtig. Durch **physikalische Trennverfahren** wie Destillation, Filtration, Extraktion, etc. lassen sich die einzelnen Reinstoffe eines homogenen oder heterogenen Stoffgemisches voneinander trennen, ohne dass sich die Eigenschaften der Reinstoffe verändern (▶ Kap. 7).

Stoffgemische haben abhängig von Anteil und Aggregatzustand der beteiligten Komponenten unterschiedliche Bezeichnungen (Abb. 6.28, Tab. 6.5).

Stoffgemische

- **Emulsion**: Heterogenes Gemisch zweier nicht ineinander löslicher Flüssigkeiten. In Milch sind beispielsweise vier Prozent Fett fein in Wasser verteilt (emulgiert). Emulgatoren stabilisieren Emulsionen, sodass diese nicht entmischen. Im Falle von Milch ist Lecithin der natürliche Emulgator.
- **Gasgemische**: Homogenes Gemisch mindestens zweier Gase. Ein bekanntes Gasgemisch ist Luft (78 Vol.-% Stickstoff, 21 Vol.-% Sauerstoff, 1 Vol.-% Argon, 0,04 Vol-% Kohlenstoffdioxid).
- **Gemenge**: Heterogenes Gemisch von Feststoffen. Granit besteht aus den Mineralen Feldspat, Quarz und Glimmer, die mit bloßem Auge als Mineralbestand erkennbar sind.
- **Legierung**: Homogener metallischer Werkstoff, der aus mehreren Metallkomponenten besteht. Bekannte

Tab. 6.5 Homogene und heterogene Stoffgemische

		Feinverteilte (dispergierte) Komponente		
		Gas	**Flüssigkeit**	**Feststoff**
Matrix	**Gas**	Gasgemisch (ho) z. B. Luft	Nebel (he) z. B. Wasserdampf	Rauch (he) z. B. Zigarettenqualm
	Flüssigkeit	Lösung (ho) z. B. Erdgas in Rohöl Schaum (he) z. B. Badeschaum	Lösung (ho) z. B. Wodka, klarer Apfelsaft Emulsion (he) z. B. Milch, Hautcreme	Lösung (ho) z. B. Natronlauge Suspension (he) z. B. Blut, Hefeweizen
	Feststoff	Hartschaum (he) z. B. Styrodur®-Hartschaumplatten	Gel (he) z. B vollgesaugte Windel	Legierung (ho) z. B. Bronze, Messing Gemenge (he) z. B. Granit, Müsli

he: heterogen, ho: homogen

Legierungen sind Bronze (Kupfer und Zinn), Messing (Kupfer und Zink) und Stahl (Eisen, Kohlenstoff, weitere metallische Zuschläge).

- **Lösungen**: Homogene Stoffgemische, die aus einem flüssigen Lösemittel und darin gelöstem Feststoff, Gas oder Flüssigkeit bestehen.
- **Nebel**: Heterogenes Gemisch fein verteilter Flüssigkeitströpfchen in Luft.
- **Rauch**: Heterogenes Gemisch fein verteilter Feststoffteilchen in Luft.
- **Schaum**: Fein verteilte Gasblasen, die von flüssigen oder festen Wänden eingeschlossen sind.
- **Suspension**: Heterogenes Gemisch aus einer Flüssigkeitsmatrix und fein verteiltem Feststoff. Hefeweizenbier ist eine Suspension von fein verteilter Hefe in Bier.

6.4.1 Gehaltsangaben – Anteile und Konzentrationen einzelner Komponenten

Die wichtigsten Gehaltsangaben (Tab. 6.6) in der Chemie sind Anteile und Konzentrationen. Der Anteil einer Komponente bezieht die Masse, das Volumen oder die Stoffmenge einer einzelnen Komponente auf die Gesamtmasse, resp. das Gesamtvolumen oder die gesamte Stoffmenge (Mol) aller Komponenten. Anteile sind somit dimensionslos und nehmen einen Wert von 0 bis 1 an. Die Konzentration einer Komponente bezieht die Masse, das Volumen oder die Stoffmenge (Mole) einer einzelnen Komponente auf das Volumen der Lösung bzw. des Stoffgemischs.

6.4.1.1 Massenanteil

Massenanteile (Massenprozente, Gewichtsprozente) $\omega(A)$ geben den prozentualen Massenanteil $m(A)$ einer Komponente A an der Gesamtmasse $m(G)$ eines Stoffgemisches an.

Tab. 6.6 Die einzelnen Gehaltsangaben in der Zusammenschau

	Massenanteil	Volumenanteil	Stoffmengenanteil	Massenkonzentration	Volumenkonzentration	Stoffmengenkonzentration
Symbol	$\omega(A)$	$\varphi(A)$	$\chi(A)$	$\beta(A)$	$\varphi(A)$	$c(A)$
Zähler	$m(A)$	$V(A)$	$n(A)$	$m(A)$	$V(A)$	$n(A)$
Nenner	$m(G)$	$V(G)$	$n(G)$	$V(G)$	$V(G)$	$V(G)$
Einheit	g/g, kg/kg	ml/ml, l/l	mol/mol	g/l, kg/l	ml/ml, l/l	mol/l
Temperaturabhängig	Nein	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja

A: Komponente, G: Gesamtheit aller Komponenten inklusive Komponente A

Abb. 6.29 Mozarella mit 45 % Fett i. Tr. (© MinusL/OMIRA GmbH)

$$\omega(\mathrm{A}) = \frac{m(\mathrm{A})}{m(\mathrm{G})}$$

Beispiel

Ein Camembert (Abb. 6.29) besteht aus 44 % Trockenmasse und 56 % Wasser. Der Fettgehalt der Trockenmasse ist 45 %. Wie hoch ist der absolute Fettgehalt, Fettanteil des Camemberts?

$$\omega(\mathrm{Fett}) = \frac{0{,}45 \cdot 44\ \mathrm{g}}{44\ \mathrm{g} + 56\ \mathrm{g}} \cdot 100\ \% = 19{,}8\ \%.$$

6.4.1.2 Volumenanteil

Volumenanteile (Volumenkonzentration, Volumenprozente) $\varphi(\mathrm{A})$ geben den prozentualen Volumenanteil $V(\mathrm{A})$ einer Komponente am Gesamtvolumen $V(\mathrm{G})$ einer Lösung an.

$$\varphi(\mathrm{A}) = \frac{V(\mathrm{A})}{V(\mathrm{G})}$$

Beispiel

Weißwein mit einem Alkoholgehalt $\varphi(\mathrm{A})$ von 14 Vol.-% (Abb. 6.30). Wie viel reinen Alkohol enthält eine Flasche ($V = 0{,}75$ l)?

$$\varphi(\mathrm{Alkohol}) = \frac{V(\mathrm{Alkohol})}{V(\mathrm{Wein})} \Rightarrow V(\mathrm{Alkohol}) = \varphi(\mathrm{Alkohol}) \cdot V(\mathrm{Wein})$$
$$= 0{,}14 \cdot 0{,}75\ \mathrm{l} = 0{,}105\ \mathrm{l} \equiv 105\ \mathrm{ml}$$

Prozent (%), Promille (‰), Parts per Million (ppm), Parts per Billion (ppb)

Durch Multiplikation des Anteils mit dem Faktor 100, 1000, 1.000.000 oder 1.000.000.000 können Anteile auch in %, ‰, ppm, oder ppb ausgedrückt werden. Insbesondere in der Spurenanalytik werden sehr kleine Anteile von Stoffen wie Umweltgifte, Dotierungsmaterialien, Verunreinigungen etc. in einer Matrix bestimmt. Oft liegt das Verhältnis des Spurenmaterials zur Matrix im Bereich von Eins zu einer Million (ppm – *parts per million*) oder eins zu einer Milliarde (ppb – *parts per billion*, engl. *billion* für Milliarde). ppm und ppb können je nach Anwendung volumen- oder massebezogen sein.

Beispiele:

- Masse Kreuzfahrtschiff: 100.000 t, entspricht 100.000.000 kg,
  Masse Passagier: 100 kg, entspricht 1 ppm des Schiffes
  Masse einer Tafel Schokolade: 100 g, entspricht 1 ppb des Schiffes.

Abb. 6.30 Weinettikett mit 14,0 Vol.-% Alkohol (© Weingut Karl Lingenfelder)

- Um Produkte als glutenfrei ausloben zu können, dürfen diese maximal 20 ppm (20 mg pro 1 kg Produkt) Gluten enthalten.
- Seit Januar 2005 dürfen in der EU nur noch zementäre Werktrockenmörtel mit einem Gehalt von maximal 2 ppm Chrom(VI) in Verkehr gebracht werden. Chrom (VI) gilt als Auslöser der Chromatdermatitis – im Volksmund „Maurerkrätze" oder „Zementekzem" genannt.
- Die Grenzwerte für das Schwermetall Blei betragen für Milch 20 ppb, Fleisch 100 ppb, Fisch 200 ppb, Blattgemüse 300 ppb, Gemüse 100 ppb und Fruchtsäfte 50 ppb (EG-Verordnung Nr. 466/2001, 8. März 2001).

6.4.1.3 Stoffmengenanteil

Der Stoffmengenanteil (Molenbruch, Molprozent) $\chi(A)$ gibt das Verhältnis der gelösten Stoffmenge einer Komponente n(A) zur Gesamtstoffmenge aller Komponenten n(G) an. Die Summe der Stoffmengenanteile aller Komponenten ergibt 1 (100 Mol-%) .

$$\chi(A) = \frac{n(A)}{n(G)}$$

Mit:

$\chi(A)$: Stoffmengenanteil für Komponente A
$n(A)$: Stoffmenge Komponente A, mol
$n(G)$: Summe der Stoffmengen aller Komponenten, mol

Beispiel

Berechne die Stoffmengenanteile von Benzol, Toluol und Xylol einer BTX-Lösung bestehend aus 6 mol Benzol, 3 mol Toluol und 1 mol Xylol.

$$\chi(\text{Benzol}) = \frac{6\ \text{mol}}{6\ \text{mol} + 3\ \text{mol} + 1\ \text{mol}} = 0{,}6$$

$$\chi(\text{Toluol}) = \frac{3\ \text{mol}}{6\ \text{mol} + 3\ \text{mol} + 1\ \text{mol}} = 0{,}3$$

$$\chi(\text{Xylol}) = \frac{1\ \text{mol}}{6\ \text{mol} + 3\ \text{mol} + 1\ \text{mol}} = 0{,}1$$

Werden die Stoffmengenanteile mit 100 % multipliziert, dann werden die Stoffmengenprozente oder Molprozente der jeweiligen Komponente erhalten. In unserem Beispiel beträgt der prozentuale Stoffmengenanteil für Benzol 60 Mol-%, Toluol 30 Mol-% und Xylol 10 Mol-%.

6.4.1.4 Massenkonzentration

Die Massenkonzentration (Massenvolumen) $\beta(A)$ bezieht die Masse einer Komponente $m(A)$ auf das Volumen $V(G)$ einer Lösung (Abb. 6.31).

Abb. 6.31 Blutzuckergehalt von 95 mg auf 0,11 (dL) (© Beurer GmbH, 2016)

$$\beta(A) = \frac{m(A)}{V(G)} \quad \frac{g}{l}$$

6.4.1.5 Stoffmengenkonzentration, Molarität

Die Stoffmengenkonzentration $c(A)$, auch als Molarität oder molare Konzentration bezeichnet, bezieht die gelöste Stoffmenge einer Komponente in mol (n(A)) auf das Volumen der Lösung $V(G)$. Als Kurzschreibweise wurden für diese Konzentrationsangabe früher eckige Klammern verwendet. [NaOH] entsprach somit der molaren Konzentration an Natronlauge.

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(G)} \quad \overset{n=\frac{m}{M}}{\Longrightarrow} \quad c(A) = \frac{m(A)}{M_A \cdot V(G)} \quad \frac{\text{mol}}{l}$$

6.4.1.6 Molalität

Die Molalität b(A) bezieht die gelöste Stoffmenge in mol (n_K) auf ein Kilogramm Lösemittel $m(LM)$. Da ausschließlich Massen ins Verhältnis gesetzt werden, ist diese Konzentrationsangabe im Unterschied zur Stoffmengenkonzentration temperaturunabhängig.

$$b(A) = \frac{n(A)}{m(LM)} = \frac{m(A)}{M_A \cdot m(LM)} \quad \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Beispiele

Werden 10 g NaOH in Wasser gelöst und auf ein Liter Lösung aufgefüllt, dann wird eine 0,25-molare Lösung erhalten.

$$c(\text{NaOH}) = \frac{10\,\text{g}}{40\,\frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1{,}0\ \text{l}} = 0{,}25\,\frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0{,}25\text{-molar}$$

Werden 10 g NaOH in 0,1 kg Wasser gelöst, dann wird eine 2,5-molale Natronlaugelösung erhalten.

$$b(\text{NaOH}) = \frac{10\ \text{g}}{40\ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0{,}1\ \text{kg}} = 2{,}5\ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 2{,}5\text{-molal}$$

6.4.2 Löslichkeit – wie viel Substanz löst sich in einem Lösemittel?

Stoffe wie Zucker, Säuren, Basen, Salze, etc. lösen sich in Wasser. Lösen bedeutet, dass sich der Stoff im Lösemittel homogen und molekular verteilt. Da Moleküle um den Faktor 1000 kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts, entstehen klare, durchsichtige Lösungen. Stoffe wie Schwefelsäure mischen sich in jedem Verhältnis mit Wasser, während andere nahezu unlöslich sind. Wie viel sich von einem Stoff in einem bestimmten Lösemittel löst, hängt von der Temperatur (Abb. 6.32) und vom Stoff selbst ab.

Die Löslichkeit eines Stoffes ist die maximale Stoffmenge, die sich bei einer bestimmten Temperatur in einem definierten Volumen eines Lösemittels lösen. Bei 20 °C lösen sich beispielsweise in 100 g Wasser 197 g Haushaltszucker (Saccharose), 36 g Natriumchlorid (NaCl), 112 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3), 0,17 g Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$), 0,014 g Calciumcarbonat ($CaCO_3$) oder 20,3 g Kupfersulfat ($CuSO_4$).

6.4.2.1 Gesättigte Lösungen

Eine gesättigte Lösung enthält die maximal lösbare Menge eines Stoffes. Dabei steht der gelöste Stoff (z. B. NaCl) mit ungelöstem Bodensatz des Stoffes (ungelöstes NaCl) im Gleichgewicht. Genau betrachtet stellt sich zwischen dem Bodenkörper und der gesättigten Lösung ein dynamisches Gleichgewicht ein. Im Gleichgewichtszustand gehen genauso viele Ionen aus dem Bodenkörper pro Zeiteinheit in Lösung wie Ionen aus der gesättigten Lösung auskristallisieren. Dadurch bleibt der Gehalt der gesättigten Lösung konstant. Der Lösevorgang ist ein dynamisches Gleichgewicht und kann deshalb über das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschrieben werden (▶ Abschn. 8.4). Die Gleichgewichtskonstante K des Löslichkeitsgleichgewichts und das Löslichkeitsprodukt (L) z. B. für Natriumchlorid errechnen sich somit zu:

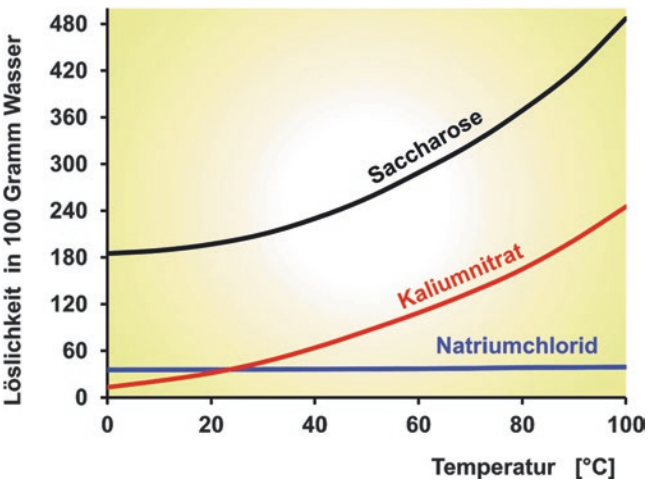


Abb. 6.32 Die Löslichkeit der meisten Stoffe ist temperaturabhängig

$$\text{NaCl (f)} \rightleftarrows \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$$

$$K(\text{NaCl})_T = \frac{c(\text{Na}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{NaCl})} = \frac{L(\text{NaCl})}{c(\text{NaCl})}$$

$$L(\text{NaCl})_T = c(\text{Na}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

Mit:

- $K(\text{NaCl})_T$: Löslichkeitsgleichgewichtskonstante NaCl bei der Temperatur T, mol/l
- $L(\text{NaCl})_T$: Löslichkeitsprodukt NaCl bei der Temperatur T, mol^2/l^2
- $c(\text{Na}^+)$: Stoffmengenkonzentration Natriumkationen, mol/l
- $c(\text{Cl}^-)$: Stoffmengenkonzentration Chloridanionen, mol/l

Das Löslichkeitsprodukt (L_T) ist eine stoffspezifische Konstante und errechnet sich aus dem Produkt der Stoffmengenkonzentrationen der Ionen in der gesättigten Lösung unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten. Für die meisten Salze ist das Löslichkeitsprodukt in Wasser bekannt und tabellarisiert. Mithilfe des Löslichkeitsproduktes lässt sich die maximal lösliche Menge eines Stoffes bei einer bestimmten Temperatur berechnen. Für Natriumchlorid beträgt das Löslichkeitsprodukt bei 20 °C: $L(\text{NaCl})_{20} = 0{,}379\ \text{mol}^2/\text{l}^2$.

Allgemein berechnet sich für ein Salz K_kA_a als Löslichkeitsprodukt:

$$L(\text{K}_k\text{A}_a)_T = c(\text{K})^k \cdot c(\text{A})^a$$

Das Löslichkeitsprodukt von Bleichlorid ($PbCl_2$) errechnet sich somit wie folgt:

$$\text{PbCl}_2\text{(f)} \rightleftarrows \text{Pb}^{2+} + 2\ \text{Cl}^-$$

$$L(\text{PbCl}_2)_T = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot [c(\text{Cl}^-)]^2$$

Beispiel

Wie viel Bleichlorid ($PbCl_2$) löst sich bei 20 °C in einem Liter Wasser? Das Löslichkeitsprodukt von Bleichlorid in Wasser beträgt $L(\text{PbCl}_2)_{20} = 2 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}^3/\text{l}^3$.

$$L = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot [c(\text{Cl}^-)]^2$$

Mit $c(\text{Pb}^{2+}) = x$ und $c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot x$ folgt:

$$L = x \cdot (2 \cdot x)^2 = 4 \cdot x^3 = 2 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}^3/\text{l}^3 \rightarrow x = \sqrt[3]{\frac{L}{4}}$$
$$= \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-5}}{4} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}} = 0{,}017\ \text{mol/l}$$

Die molare Masse von Bleichlorid beträgt 278,1 g/mol. Somit lösen sich bei 20 °C: 0,017 mol/l · 278,1 g/mol = 4,76 g Bleichlorid in einem Liter Wasser.

6.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Stoff, Aggregatzustand, Phase, Teilchenmodell für Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe, ideales Gas, reales Gas, universelles Gasgesetz, Phasenübergänge, Phasendiagramm, Tripelpunkt, Reinstoff, Stoffgemisch, Löslichkeitsprodukt, hydrostatischer Druck, Dampfdruck, Dichte, Viskosität, Brechungsindex.

Verständnisfragen

Übung 1
Erklären Sie die wesentlichen Wesensmerkmale von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen mithilfe des Teilchenmodells.

Übung 2
Wie unterscheiden sich ideale Gase von realen Gasen? Welches Volumen nimmt ein Mol eines idealen Gases bei Normalbedingungen ein? Was sind Standardbedingungen?

Übung 3
Berechnen Sie die molare Masse eines idealen Gases, wenn 7,0 kg davon bei 30 °C in einer 50-Liter-Stahlflasche einen Druck von 111 bar aufbauen.

Übung 4
Für eine Operation werden 6 l (1,013 bar, 37 °C) des Narkosemittels Xenon benötigt. 1 g Xenon kostet 10 Euro. Was kostet eine Narkose mit Xenon?

Übung 5
Warum hängt der hydrostatische Druck nur von der Höhe, aber nicht von der Querschnittsfläche einer Wassersäule ab?

Übung 6
Perlentaucher tauchen bis 35 m Wassertiefe. Welche Kraft wirkt auf das 1 cm^2 große Trommelfell des Tauchers in dieser Tiefe?

Übung 7
Erklären Sie den Unterschied zwischen Reinstoff und Stoffgemisch. Was wird als Suspension, Dispersion und Emulsion bezeichnet? Geben Sie je ein Beispiel an.

Übung 8
In einer gesättigten Flussspatlösung befinden sich 8,6 mg Calcium pro Liter Lösung. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Flussspat (CaF_2).

Übung 9
Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid (AgCl) beträgt $2 \cdot 10^{-10}\ \text{mol}^2/\text{l}^2$. Durch Kochsalzzugabe wird die Chloridionenkonzentration auf 0,2 mol/l erhöht. Wie viel Silber kann eine solche Lösung pro Liter aufnehmen?

Übung 10
Wie hoch wäre der Promillegehalt eines Autofahrers, wenn sämtlicher Alkohol einer Flasche Bier (0,5 l, 5 Vol.-%) in den Blutkreislauf (5 l) übergehen würde?

Trennen von Stoffgemischen

7.1 Thermische Trennverfahren – 90
7.1.1 Destillieren – Auftrennen von Stoffen unterschiedlicher Siedepunkte – 90
7.1.2 Sublimieren – direkter Übergang vom Fest- in den Gaszustand – 93
7.1.3 Extrahieren – Löslichkeit als entscheidender Parameter – 94

7.2 Mechanische Trennverfahren – 96
7.2.1 Sedimentieren – Feststoffpartikel sinken zu Boden – 96
7.2.2 Zentrifugieren – Zentrifugalkräfte beschleunigen den Sedimentationsprozess – 97
7.2.3 Filtrieren – Filtermedium trennt Feststoffpartikel und Flüssigkeit – 97
7.2.4 Sieben – Auftrennen eines Feststoffgemisches nach der Korngröße – 99
7.2.5 Windsichten – Luftströmung trennt kleine von großen Feststoffteilchen – 100
7.2.6 Umkehrosmose – Semipermeable Membran filtert Ionen aus Wasser – 101
7.2.7 Flotieren – Auftrennen von Mineralen mithilfe von Luftblasen – 101
7.2.8 Magnettrennung – eisenhaltige Werkstoffe werden separiert – 102

7.3 Chemische Austauschreaktion – Ionenaustauscher sorgen für entkalktes Wasser – 103
7.3.1 Funktionsweise – 103
7.3.2 Regeneration – Umkehrung des Ionenaustauschvorgangs – 104
7.3.3 Verwendung – Deionisiertes Wasser für Industrie und Haushalte – 104

7.4 Lernkontrolle – 104

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_7

Bei chemischen Reaktionen entstehen oft Stoffgemische. So fällt beispielsweise bei der Herstellung eines pharmazeutischen Wirkstoffs auch noch ein Salz als Nebenprodukt an. Da dieses physiologische Nebenwirkungen aufweisen kann, muss es entfernt werden. Die Abtrennung eines Nebenproduktes bzw. die Reinigung des Hauptproduktes kann sehr zeitaufwendig und kostenintensiv sein. Für die ökonomische Entfernung von Nebenprodukten bei industriellen Großverfahren bedarf es Experten-Know-how und Erfahrung. Darüber hinaus muss für das „Abfallprodukt" eine Verwendung gefunden werden, da dessen Entsorgung unwirtschaftlich wäre.

Dem Chemiker stehen zahlreiche Verfahren zur Trennung homogener (z. B. Pflanzenextrakte) und heterogener Stoffgemische (z. B. Minerale in Erzen) in ihre Einzelkomponenten zur Verfügung. Die einzelnen Trennmethoden machen sich dafür unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften der zu trennenden Stoffe, wie Siedepunkt, Löslichkeit, Korngröße, Dichte, Magnetisierbarkeit etc., zunutze. Tabelle 7.1 fasst alle Trennverfahren zusammen.

7

7.1 Thermische Trennverfahren

Thermische Trennverfahren nutzen Phasengleichgewichte und damit einhergehende Konzentrationsunterschiede von Stoffen aus. So stellt sich z. B. bei der Destillation ein Gleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigkeitsphase ein, bei unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung der beiden Phasen.

7.1.1 Destillieren – Auftrennen von Stoffen unterschiedlicher Siedepunkte

Die Destillation erlaubt das Auftrennen von Flüssigkeitsgemischen oder die Abtrennung einer Flüssigkeit von einem gelösten Feststoff. Je größer der Unterschied zwischen den Siedepunkten der einzelnen Komponenten, umso leichter deren destillative Trennung.

Beim Erwärmen eines Gemisches zweier Flüssigkeiten entweicht zuerst bevorzugt die tiefer siedende Komponente, sodass sich diese in der Gasphase anreichert. D. h., die Gasphase weist eine andere Zusammensetzung auf als das Flüssigkeitsgemisch im Destillationskolben (Abb. 7.1).

Das McCabe-Thiele-Diagramm korreliert die Zusammensetzung der Flüssigkeitsphase mit derjenigen im Gasraum. Wird z. B. ein Flüssigkeitsgemisch aus 40 Mol-% Hexan und 60 Mol-% Octan zum Sieden erhitzt, dann enthält der resultierende Dampf 79 % Hexan und 21 % Octan. Hexan (Sdp. 69 °C) ist flüchtiger als Octan (Sdp. 125 °C) und reichert sich deshalb im Dampfraum um 39 % an.

7.1.1.1 Einfache Destillation

Einfache Destillationen (Abb. 7.2) eignen sich zur Auftrennung von Flüssigkeiten mit einer Siedepunktdifferenz von mindestens 80 °C. Dagegen kann eine wässrige 10 %ige Alkoholllösung durch einfache Destillation nur auf ca. 40 % angereichert werden, da die Siedepunkte von Wasser und Alkohol lediglich um 22 °C

Tab. 7.1 Übersicht Trennverfahren mit typischen Anwendungen

Bezeichnung	Verfahren	Trennparameter	Anwendung
Destillation	Thermisch	– Siedepunkt – Dampfdruck	Fraktionierung von Erdöl in Benzin, Diesel, Kerosin, Schweröl etc. in Raffinerien
Sublimation	Thermisch	– Sublimationstemperatur – Dampfdruck	Schonende Trocknung von Lebensmitteln wie Milch und Instantkaffee
Extraktion	Thermisch	– Löslichkeit – Verteilungsgleichgewicht	Zur Gewinnung pflanzlicher Extrakte z. B. aus Kamille, Hopfen, Ölfrüchten etc.
Sedimentation	Mechanisch	– Dichteunterschied – Schwerkraft	Zur Klärung von Wasser in Absetzbecken oder Ölen nach der Pressung
Zentrifugation	Mechanisch	– Dichteunterschied – Zentrifugalkraft	Abtrennung von Milchfett oder von Waschflüssigkeit
Filtration	Mechanisch	– Porengröße – Partikelgröße	Zur Trennung von Feststoffen und Flüssigkeiten, z. B. Kaffee
Sieben	Mechanisch	– Korngröße – Maschenweite	Zum Klassieren von Feststoffgemischen oder zur Entfernung von Überkorn
Windsichten	Mechanisch	– Dichte – Partikelgröße	Trennen von Spreu und Weizen oder von Mahlgut und Grobkorn
Umkehrosmose	Mechanisch	– Molekülgröße – osmotischer Druck	Herstellung von Trinkwasser aus Meerwasser
Flotation	Mechanisch	– Oberflächenbenetzbarkeit mit Wasser bzw. Luftblasen	Aufkonzentration von Blei-, Zink- und Kupfererzen, Deinking von Papierfasern
Ionenaustausch	Chemisch	– elektrostatische Wechselwirkung	Herstellung von vollentsalztem Wasser, Entkalkung von Spülmaschinenwasser

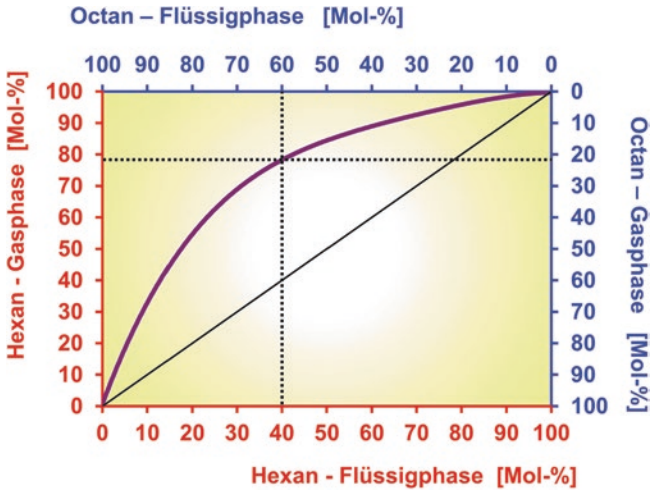


Abb. 7.1 McCabe-Thiele-Diagramm für das Flüssigkeitsgemisch Hexan/Octan

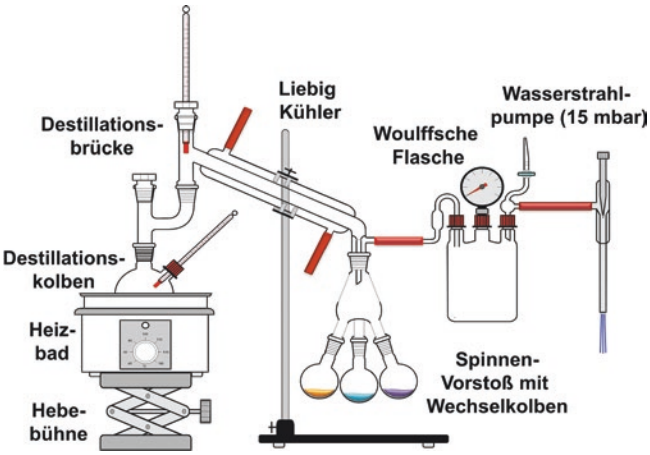


Abb. 7.3 Fraktionierte Destillation unter Wasserstrahlpumpenvakuum (© Josef Felixberger, Grafik erstellt mit dem Labor- und Formelmaker, Ernst Klett Verlag, Stuttgart)

differieren. Zwar verdampft beim Erwärmen der Ethanol-Wasser-Lösung bevorzugt Alkohol (Sdp. 78 °C), jedoch weist Wasser (Sdp. 100 °C) ebenfalls einen erheblichen Dampfdruck (► Abschn. 6.2.2) auf. Das heiße Alkohol-Wasserdampf-Gemisch steigt vom **Destillierkolben** nach oben und kriecht in Richtung des wassergekühlten Kühlers. Dort kondensiert das Dampfgemisch aus und tropft als **Destillat** in den Vorlagebehälter. Die Zusammensetzung des Destillats beträgt ca. 40 % Alkohol und 60 % Wasser.

Die Destillationsapparatur muss stets offen sein, da sonst durch die Erwärmung und Verdampfung von Flüssigkeit Überdruck aufgebaut würde, der die Apparatur zerstören würde.

7.1.1.2 Vakuumdestillation

Flüssigkeiten sieden, wenn der Dampfdruck dem Umgebungsdruck entspricht (► Abschn. 6.2.2). Manche Flüssigkeiten weisen jedoch einen so hohen Siedepunkt auf, dass sie sich vor Erreichen des Siedepunktes zersetzen. Durch Anlegen von Unterdruck wird der Luftdruck über der Flüssigkeitsphase kleiner, wodurch sich der Siedepunkt der einzelnen Flüssigkeitskomponenten erniedrigt. Stoffe, die bei Normaldruck zum Zersetzen neigen, können mittels Vakuumdestillation isoliert und purifiziert werden.

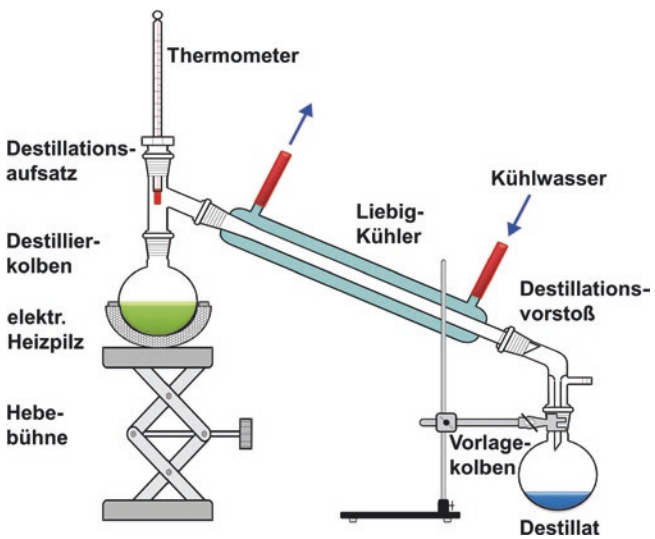


Abb. 7.2 Einfache Destillationsanlage (© Josef Felixberger, Grafik erstellt mit dem Labor- und Formelmaker, Ernst Klett Verlag, Stuttgart)

Im Labor wird mit Hilfe von **Wasserstrahlpumpen** (Abb. 7.3) Vakuum von etwa 15 mbar, mit Ölpumpen von 0,01 mbar und mit Quecksilberdampfstrahlpumpen von 0,001 mbar erzeugt. Als Faustregel gilt, dass sich bei Wasserstahlpumpenvakuum der Siedepunkt eines Stoffes um ca. 100 °C erniedrigt.

Bei der Vakuumdestillation wird der Destillationskolben mit dem zu trennenden Gemisch gefüllt und anschließend die Destillationsanlage evakuiert. Erst wenn das Endvakuum erreicht ist, wird die Destillationsblase vorsichtig erwärmt, damit kein schlagartiges Verdampfen des gesamten Kolbeninhalts (Siedeverzug) auftritt. Da unter Vakuum der Vorlagekolben nicht so einfach gewechselt werden kann, erlaubt ein Drehen des Spinnenvorstoßes ein problemloses Fraktionieren unter Vakuum.

Nach Beendigung des Destillationsvorgangs wird die Heizquelle entfernt, gewartet, bis die Apparatur abgekühlt ist und erst dann die Destillationsapparatur vorsichtig belüftet. Generell sollen für die Vakuumdestillation möglichst runde, etwas dickwandigere Vorlage- und Destillationskolben verwendet werden, da ansonsten ein Zerbersten der Kolben durch den Luftdruck erfolgen könnte. Zwischen Vorlagekolben und Vakuumpumpe wird eine sog. **Woulffsche Flasche** (Sicherheitsflasche) geschaltet, um die Pumpe vor Destillat und das Destillat vor evtl. zurückschlagendem Pumpenöl oder -wasser zu schützen.

7.1.1.3 Wasserdampfdestillation

Ätherische Öle, Duftstoffe etc. sind temperaturempfindlich, sodass diese eine Destillation bei Normaldruck nicht überstehen würden. Für das Austreiben von ätherischen Ölen (Lavendel, Orange, Kamille etc.) aus Pflanzenteilen eignet sich Wasserdampf als Schleppmittel.

Bei der Wasserdampfdestillation wird heißer Wasserdampf in das mit Wasser vermengte Substanzgemisch (z. B.

zerkleinerte Mandarinenschalen) in der Destillationsblase eingeleitet (Abb. 7.4). Der Dampfdruck des Wassers und der der ätherischen Öle addieren sich, sodass der Wasserdampf diese gemäß ihrem Dampfdruck mitschleppt. Das Mandarinenöl-Wasserdampf-Gemisch kondensiert dann im Kühler und sammelt sich als Kondensat im Vorlagekolben. Je nach Dichte des Pflanzenextrakts (Mandarinenöl ca. 0,85 g/ml) separiert es sich über oder unter der Wasserphase. Da bei 100 °C der Dampfdruck ätherischer Öle nur wenige Millibar beträgt und im Vergleich zum Dampfdruck des Wassers klein ist, wird sehr viel Wasserdampf benötigt, um eine gewünschte Menge an Öl zu erhalten.

Die durch Wasserdampfdestillation überführte Menge an ätherischem Öl kann mit folgender Formel abgeschätzt werden.

$$m_{\text{Öl}} \approx \frac{m_{\text{Wasserdampf}} \cdot p_{\text{Öl}}}{100.000\,\text{Pa}} \cdot \frac{M_{\text{Öl}}}{18\,\text{g/mol}}$$

$m_{\text{Öl}}$: Menge Öl, g
$m_{\text{Wasserdampf}}$: Menge Wasserdampf, g
$p_{\text{Öl}}$: Dampfdruck Öl, Pa
$M_{\text{Öl}}$: molare Masse Öl, g/mol

Beispiel

Es soll mittels Wasserdampfdestillation Campher (Sdp. 209 °C) ausgeschleppt werden. Die molare Masse von Campher beträgt 152,2 g/mol der Dampfdruck 27 Pa bei 100 °C. Campher ist unlöslich in Wasser. Wie viel Campher kann mit 5 kg Wasserdampf ausgetrieben werden?

$$m_{\text{Campher}} \approx \frac{5000\,\text{g} \cdot 27\,\text{Pa}}{100.000\,\text{Pa}} \cdot \frac{152{,}2\,\text{g/mol}}{18\,\text{g/mol}} = 11{,}4\,\text{g}$$

Voraussetzung für die Wasserdampfdestillation ist, dass sich die ausgeschleppten Substanzen nicht in Wasser lösen. Je nach Gehalt an ätherischem Öl kann eine Wasserdampfdestillation mehrere Stunden dauern. Zum Ende der Wasserdampfdestillation, d. h., wenn kein ätherisches Öl mehr vorhanden ist, wird das Destillat klar, da es nur noch aus Wasser besteht. Anschließend wird die ölige Phase im Scheidetrichter vom Wasser getrennt.

Ein Vorteil der Wasserdampfdestillation ist, dass die ausgeschleppten Substanzen einer maximalen Temperatur von 100 °C ausgesetzt sind und der apparative Aufwand im Vergleich zu einer Vakuumdestillation gering ist. Da der Wasserdampf die Luft in der Apparatur verdrängt, ist das organische Material außerdem keinem oxidativen Stress ausgesetzt.

7.1.1.4 Rektifikation (Gegenstromdestillation)

Während eine einfache Destillation nur eine teilweise Anreicherung der leichter flüchtigen Komponente gemäß des McCabe-Thiele-Diagramms (Abb. 7.1) ermöglicht, erlaubt eine Rektifikation oder **Gegenstromdestillation** eine wesentlich höhere Anreicherung.

Bei der Rektifikation gelangt der überwiegende Teil der aufsteigenden Dampfphase als Kondensat in den Kolonnenrückfluss. Dadurch erfolgt in der **Kolonne** ein inniger Stoff- und Wärmeaustausch. Abbildung 7.5 zeigt die Auftrennung eines Flüssigkeitsgemisches mithilfe einer Glockenbodenkolonne in fünf **Fraktionen**. Der aufsteigende Dampf wird apparativ durch das am jeweiligen Boden angesammelte Kondensat geführt (▶ Abschn. 16.6.5). Das Ergebnis ist eine wesentlich größere Trennleistung im Vergleich zur einfachen Destillation. Der Siedepunkt nimmt von Fraktion 1 zu Fraktion 5 zu.

Im Prinzip ist die Rektifikation eine mehrfach hintereinander durchgeführte einfache Destillation, wobei jeder Boden einer einfachen Destillation entspricht.

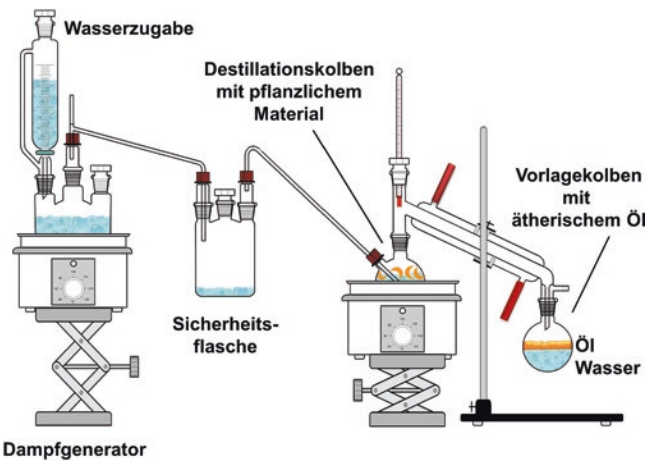


Abb. 7.4 Wasserdampfdestillation für das Ausschleppen ätherischer Pflanzenöle (© Josef Felixberger, Grafik erstellt mit dem Labor- und Formelmaker, Ernst Klett Verlag, Stuttgart)

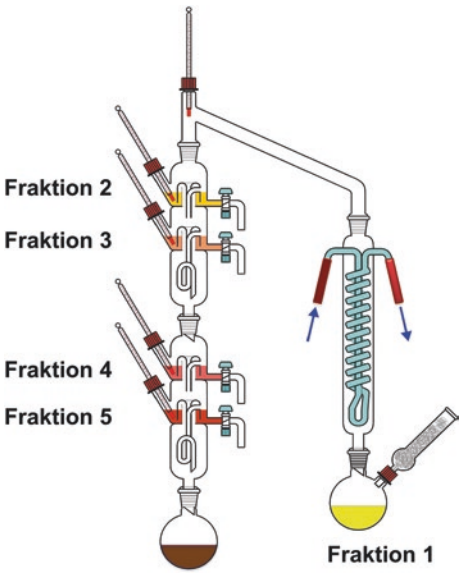


Abb. 7.5 Glockenbodenkolonne, jeder Boden entspricht einer einfachen Destillation (© Josef Felixberger, Grafik erstellt mit dem Labor- und Formelmaker, Ernst Klett Verlag, Stuttgart)

Abb. 7.6 Füllkörper erhöhen den Stoff- und Wärmeaustausch in einer Gegenstromkolonne (© Sulzer Chemtech Ltd.)

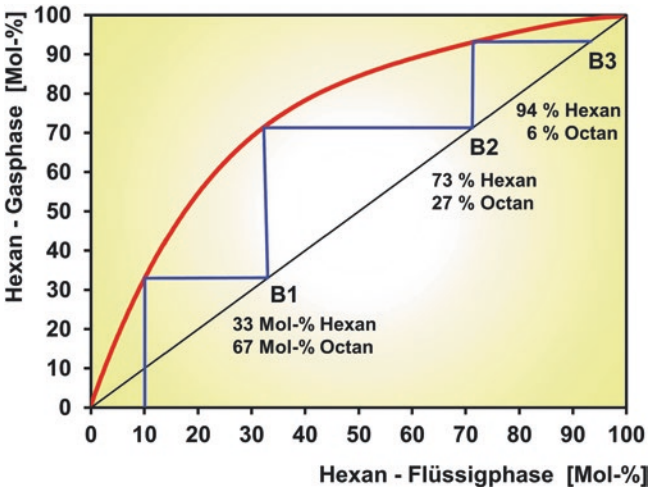


Abb. 7.7 Anreicherung von Hexan aus einem Hexan-Octan-Gemisch durch Rektifikation

Sowohl im Labor als auch im industriellen Fall werden Kolonnen (vertikales Rohr) entweder mit Füllkörpern (Abb. 7.6, z. B. Raschig-Ringe) gefüllt (Füllkörperkolonne) oder mit Glockenböden versehen, damit sich die Kontaktfläche des aufsteigenden Dampfstroms und des rückfließenden Flüssigkeitsstroms vergrößert. In der Laborpraxis gelangt oft eine sog. Vigreux-Kolonne mit Luft- oder Vakuummantel zur Vermeidung von Wärmeverlusten, gefüllt mit Raschig-Ringen (Glasringe von 5 mm Durchmesser und Länge), zum Einsatz.

Die Anreicherung der leichter flüchtigen Komponente in einer Rektifikationskolonne lässt sich anschaulich im McCabe-Thiele-Diagramm verdeutlichen. In unserem Beispiel (Abb. 7.7) besteht der Inhalt des Destillationskolbens aus 10 % Hexan und 90 % Octan. Durch einmaliges Verdampfen reichert sich in der Dampfphase Hexan auf 33 Mol-% an (vertikale blaue Linie). Die Dampfphase verflüssigt sich in einer definierten Höhe der Kolonne (waagerechte blaue Linie, Punkt B1).

Dieser Höhenabschnitt wird als theoretischer Boden bezeichnet. Durch den ständigen Wärme- und Stoffaustausch des aufsteigenden Dampfstromes und des rücklaufenden Flüssigkeitsstroms wird das Kondensat des ersten Bodens erneut verdampft, sodass Dampf und Kondensat auf Höhe des zweiten Bodens die Zusammensetzung 73 Mol-% Hexan und 27 Mol-% Octan aufweisen (Punkt B2). Da in der Rektifikationskolonne mit zunehmender Höhe eine ständige Wiederholung zwischen Kondensation und Verdampfung stattfindet, verlässt letztendlich reines Hexan den Kolonnenkopf. Für ein Flüssigkeitsgemisch der Zusammensetzung 10 % Hexan und 90 % Octan reichen fünf Böden aus, um Hexan auf über 99 % anzureichern. Zum Vergleich, eine Laborkolonne von einem Meter Länge weist mindestens 10 theoretische Böden auf.

Großtechnische Anwendungsbeispiele für Rektifikationsverfahren sind die fraktionierte Auftrennung von Erdöl in Benzin, Diesel, Kerosin, Schweröl etc. (▶ Abschn. 16.6.5) und die Zerlegung verflüssigter Luft nach dem Linde-Verfahren (▶ Abschn. 12.5.1.2).

7.1.1.5 Azeotrope Destillation

Es gibt Flüssigkeitsgemische, sog. Azeotrope, die sich durch Destillation nicht trennen lassen. Für eine bestimmte Zusammensetzung weisen beim Sieden Flüssigkeits- und Dampfphase die gleiche Zusammensetzung auf. Dies kann dazu genutzt werden, um z. B. Wasser aus einem Flüssigkeitsgemisch zu entfernen. Wird Toluol zu einem Flüssigkeitsgemisch, das Wasser enthält, gegeben, so bildet Toluol mit Wasser ein Azeotrop der Zusammensetzung 80 % Toluol und 20 % Wasser mit einem Siedepunkt von 84 °C. Durch azeotrope Destillation wird dann bei der Siedetemperatur von 84 °C solange 20 g Wasser pro 80 g Toluol aus dem Flüssigkeitsgemisch geschleppt, bis sämtliches Wasser entfernt wurde.

7.1.2 Sublimieren – direkter Übergang vom Fest- in den Gaszustand

Der direkte Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand ohne Durchlaufen der Flüssigphase wird Sublimation (Abb. 7.8) genannt. Während bei Normaldruck Eis beim Erwärmen zuerst in den flüssigen Zustand und dann in die Dampfform übergeht, sublimiert Eis im Vakuum bei 0 °C.

Die erste industrielle Anwendung der Sublimation von Eis (Gefriertrocknung, ▶ Exkurs 7.1) erfolgte in den 1940er zur Gewinnung von Penicillin.

Bei der Gefriertrocknung wird dem Trockengut unter dem Gefrierpunkt das Wasser entzogen. Prinzipiell besteht ein Gefriertrockner aus zwei Kammern, die über ein Ventil miteinander verbunden sind. Das Trockengut wird auf eine Horde der ersten Kammer gegeben und bei Normaldruck tiefgefroren. In der zweiten Kammer befindet sich der auf −80 °C gekühlte Kondensator, an dem der sublimierende Wasserdampf auskristallisiert.

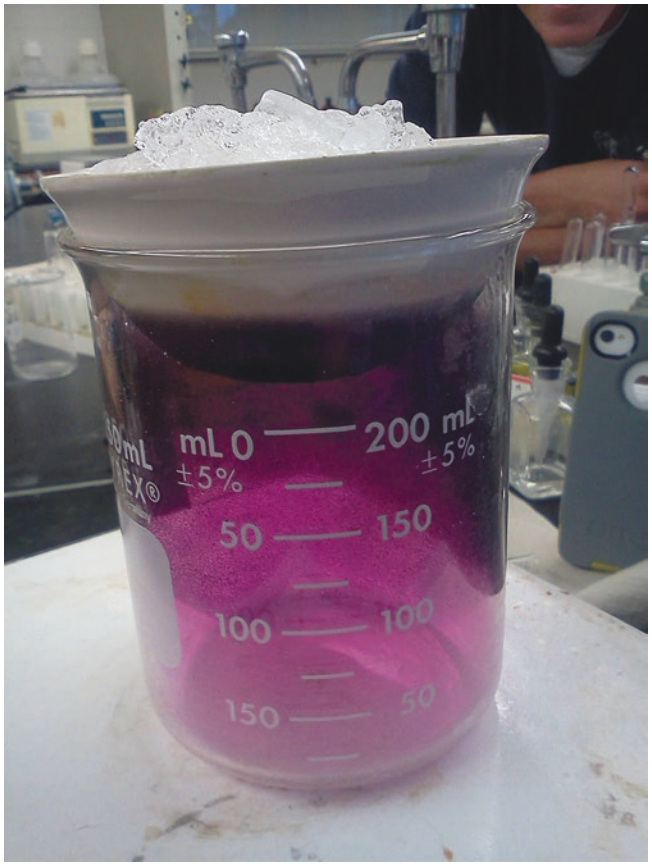


Abb. 7.8 Reinigung von Iod durch Sublimation (© David Lingner)

7.1.3 Extrahieren – Löslichkeit als entscheidender Parameter

Extrahieren ist das Herauslösen einer Substanz (**Extrakt**) aus einem festen oder flüssigen Stoffgemisch (**Trägergut**) mit Hilfe eines **Lösemittels** (**Solvens**, engl. *solvent*). Die Extraktion eines Stoffes mithilfe eines Lösemittels aus einem flüssigen Stoffgemisch wird als Lösemittelextraktion (*solvent extraction*) bezeichnet. Grundvoraussetzung ist, dass sich das Lösemittel nicht merklich im Trägergut löst. Die Extraktlösung (Extrakt + Lösemittel) wird in einem zweiten Arbeitsgang z. B. durch Destillation aufgetrennt, um reines Extrakt zu erhalten.

Da sich das Extrakt sowohl im Trägergut als auch im Lösemittel löst, stellt sich nach ausreichender Kontaktzeit ein Verteilungsgleichgewicht des Extraktes in Trägergut und Lösemittel ein. Dieses Verteilungsgleichgewicht wird über den Nernstschen Verteilungskoeffizient (K_E) quantifiziert:

$$K_E = \frac{c_{E,S}}{c_{E,T}} = \frac{c_{E,S}/V_S}{c_{E,T}/V_T}$$

Mit:

K_E: Nernstscher Verteilungskoeffizient für ein Extrakt
$c_{E,S}$: Konzentration Extrakt im Lösemittel, mol/l
$c_{E,T}$: Konzentration Extrakt im Trägergut, mol/l
$n_{E,S}$: Stoffmenge Extrakt im Lösemittel, mol
$n_{E,T}$: Stoffmenge Extrakt im Trägergut, mol
V_S: Lösemittelvolumen, l
V_T: Trägergutvolumen, l

Exkurs 7.1

Gefriertrocknung und Lebensmittel

Ein bekanntes Beispiel für ein gefriergetrocknetes Produkt ist Instantkaffee (Abb. 7.9). Dazu werden die Kaffeebohnen geröstet, gemahlen und in hoher Konzentration aufgebrüht. Das Extrakt wird auf einer Platte innerhalb Sekunden in dünnen Schichten ausgefroren. Das Gefriergut wird anschließend in kleine Stücke gebrochen und gefriergetrocknet. Das nach der Sublimation zurückbleibende Granulat ist hochporös, sodass es sich bei Wasserzugabe schnell (instant) und rückstandslos auflöst. Die Gefriertrocknung bedarf hoher Anschaffungskosten und ist zeit- und energieintensiv.
Generell wird die Gefriertrocknung für die Trocknung empfindlicher Substanzen, wie Antibiotika, Aromen, Vitamine, Lebensmittel etc., verwendet. Den Produkten wird im gefrorenen Zustand das Wasser entzogen, durch die niedrigen Trocknungstemperaturen werden die fragilen Moleküle nicht thermisch zersetzt, sodass Geschmack und physiologische Aktivität erhalten bleiben.

Abb. 7.9 Gefriergetrocknetes Kaffeegranulat braucht nur noch in heißem Wasser gelöst werden (© Africa Studio/Fotolia)

Der **Nernstsche Verteilungskoeffizient** ist für eine gegebene Temperatur eine Konstante und ausschließlich von den beteiligten Stoffen (Extrakt, Lösemittel, Trägergut) abhängig. Der Verteilungskoeffizient wird nicht von den Mengen der beteiligten Stoffe beeinflusst. Er kann nicht berechnet, sondern muss empirisch ermittelt werden. Generell gilt für $K > 1$, dass sich das Extrakt im Lösemittel anreichert, während für $K < 1$ das Extrakt sich besser im Trägergut löst.

Beispiel

In einem Liter Wasser (W) befinden sich 0,02 mol Phenol (P). Die wässrige Phenollösung wird einem Liter Benzol (B) ausgeschüttelt. Wie hoch ist danach die Phenolmenge in der Wasser- und in der Benzolphase? Der Nernstsche Verteilungskoeffizient für das Verteilungsverhältnis von Phenol in Benzol und Wasser beträgt $K_{\text{Phenol}} = 2$.

$$K_{\text{Phenol}} = \frac{n_{\text{P,B}} / V_{\text{B}}}{n_{\text{P,W}} / V_{\text{W}}} = \frac{\frac{n_{\text{P,B}}}{1\,\text{l}}}{\frac{\left(0{,}02\ \text{mol/l} - n_{\text{P,B}}\right)}{1\,\text{l}}} = 2$$

$$\rightarrow n_{\text{P,B}} = 2 \cdot 1\,\text{l} \cdot \frac{\left(0{,}02\ \text{mol/l} - n_{\text{P,B}}\right)}{1\,\text{l}} = 0{,}04\ \text{mol} - 0{,}2 \cdot n_{\text{P,B}}$$

$$\rightarrow 3 \cdot n_{\text{P,B}} = 0{,}04\ \text{mol} \rightarrow n_{\text{P,B}} = 0{,}0133\ \text{mol/l} \approx 1{,}25\ \text{g/l}$$

Schüttelt man 1 l wässrige Lösung mit einem Gehalt von 0,02 mol (1,88 g) Phenol mit 100 ml Benzol aus, dann gehen 1,25 g Phenol in die Benzolphase über und 0,63 g Phenol verbleiben in der Wasserphase.

Generell ist der Extraktionsprozess umso effizienter, je

- höher der Nernstsche Verteilungskoeffizient ist, d. h. wenn das Lösemittel das Extrakt möglichst gut löst;
- höher das Konzentrationsgefälle zwischen den Phasen ist:
- inniger und länger der Kontakt zwischen Lösemittel und Extraktionsgut ist.

Wasser, Ethanol, Kohlenwasserstoffe, Aceton, Ether, Toluol sind übliche Lösemittel, die für Extraktionszwecke verwendet werden. Das optimale Lösemittel für eine Extraktionsaufgabe muss allerdings durch Laborversuche ermittelt werden.

7.1.3.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wird im Labor mithilfe eines **Scheidetrichters** (Schütteltrichters) durchgeführt (Abb. 7.10). Die Lösung mit dem zu extrahierenden Stoff wird zusammen mit dem Lösemittel (Solvens) in den Schütteltrichter gegeben. Lösemittel und Trägerlösung dürfen sich nicht miteinander mischen und sollen sich nach dem Schüttelvorgang schnell und gründlich separieren. Durch kräftiges Schütteln werden das Lösemittel und die Trägerphase in intensiven Kontakt gebracht. Um Überdruck des Lösemitteldampfes abzubauen, wird nach dem ersten Schütteln der mit dem Auslauf nach oben gehaltene Scheidetrichter entlüftet. Nach dem Schüttelvorgang wird der Trichter in einen Ring gestellt, sodass sich die beiden Phasen trennen können. Anschließend wird das Lösemittel mit gelöstem Extrakt abgetrennt und durch Destillation das Lösemittel vom Extrakt abdestilliert, sodass reines Extrakt zurückbleibt.

Abb. 7.10 Trennen von organischer Phase (gelb) und Wasserphase im Scheidetrichter (© Logos2012/Fotolia)

7.1.3.2 Fest-Flüssig-Extraktion

Das Herauslösen eines Extrakts aus einem Feststoff mithilfe eines Lösemittels wird als Fest-Flüssig-Extraktion bezeichnet. Mit diesem Verfahren werden beispielsweise Zucker aus Zuckerrüben oder Öle, Aromen, Duftstoffe aus Ölfrüchten, Pflanzen etc. extrahiert.

Im Labor wird die Fest-Flüssig-Extraktion mithilfe einer **Soxhlet-Apparatur** (Abb. 7.11) durchgeführt. Das zerkleinerte, feste Extraktionsgut wird in eine oben offene, für das Lösemittel und den Extrakt durchlässige Extraktionshülse aus Cellulose gegeben und in der Soxhlet-Apparatur platziert. Das Lösemittel im Rundkolben wird zum Sieden erhitzt. Dadurch steigt der Lösemitteldampf über das Dampfrohr bis zum Rückflusskühler nach oben, wo der Lösemitteldampf kondensiert und als Flüssigkeit in die Extraktionshülse tropft. Das warme Lösemittel löst den Extrakt

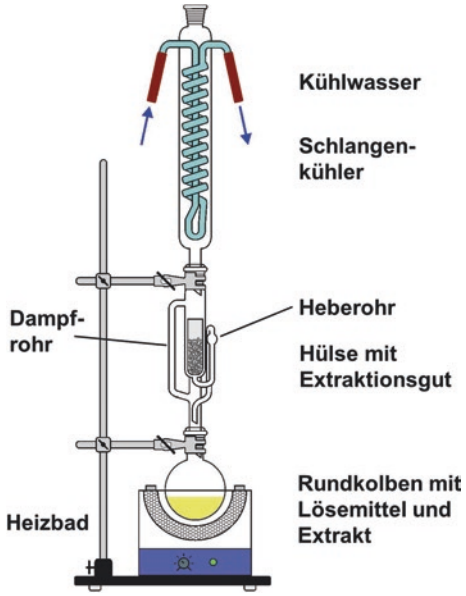


Abb. 7.11 Fest-Flüssig-Extraktion mithilfe einer Soxhlet-Apparatur (© Josef Felixberger, Grafik erstellt mit dem Labor- und Formelmaker, Ernst Klett Verlag, Stuttgart)

aus dem Extraktionsgut in der Extraktionshülse. Mit zunehmender Zeit steigt das Niveau der Extraktionslösung, bis die obere Höhe des Heberohres erreicht wird. In diesem Moment fließt die gesamte Extraktlösung über das Heberohr in den Rundkolben ab. Da frisches Lösemittel nachdestilliert, wird das Extraktionsgut ständig mit frischem Lösemittel extrahiert. Das Extrakt reichert sich im Rundkolben an. Wenn das Gros des Extraktes sich im Rundkolben befindet, wird das Lösemittel vom Rundkolben abdestilliert und es bleibt reines Extrakt zurück.

7.1.3.3 Mazerieren und Digerieren

Mazerieren ist das Auslaugen von Aromen, Duftstoffen, Farbstoffen, Drogen etc. durch Ziehenlassen von Pflanzenteilen in Wasser oder Alkohol bei Normaltemperatur oder tiefen Temperaturen. In der Pharmazie wird die resultierende Extraktlösung als **kalter Aufguss** bezeichnet. Auf das Mazerieren von Parfümessenzen wird beispielsweise im Roman *Parfum* von Patrick Süskind (► *Kap. 37, „Im April mazerierten sie Ginster und Orangenblüte, im Mai ein Meer von Rosen, deren Duft die Stadt für einen ganzen Monat in einen cremigsüßen unsichtbaren Nebel tauchte.*“) an mehreren Stellen eingegangen.

Wird während des Ziehenlassens erwärmt, dann bezeichnet man den Prozess als digerieren. Nach dem Mazerieren oder Digerieren wird die Extraktlösung abdekantiert (siehe unten), filtriert und evtl. das Lösemittel abdestilliert.

7.2 Mechanische Trennverfahren

7.2.1 Sedimentieren – Feststoffpartikel sinken zu Boden

Sedimentation ist das Absetzen eines fein verteilten, unlöslichen Feststoffes in einer flüssigen Phase aufgrund der Schwerkraft. Damit Sedimentation erfolgen kann, muss die Dichte des Feststoffes größer sein als die Dichte der Flüssigkeit. Ist der Feststoff zu fein, wird er nicht sedimentieren, da er durch die Brownsche Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle in Schwebe gehalten wird. Nach erfolgter Sedimentation werden ein Bodensatz und eine überstehende klare Lösung erhalten. Die Flüssigkeit kann dann vorsichtig abdekantiert (lat. für abgießen) werden. Durch das **Dekantieren** wird das Dekantat vom Sediment (Bodensatz) getrennt (siehe auch ► Exkurs 7.2).

Die Sinkgeschwindigkeit eines Feststoffpartikels in einer ruhenden Flüssigkeit ergibt sich nach folgender Formel:

$$v_S = \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_F - \rho_{Fl})}{18 \cdot \eta}$$

v_s: Sinkgeschwindigkeit Feststoffteilchen, m/s
g: Erdbeschleunigung, Naturkonstante, m/s^2
d: Durchmesser Feststoffteilchen, m
ρ_F: Dichte Feststoff, kg/m^3
ρ_{Fl}: Dichte Flüssigkeit, kg/m^3
η: Viskosität Flüssigkeit, kg/(m · s)

Der Sedimentationsprozess verläuft umso schneller, je größer die Feststoffpartikel sind, je größer die Dichtedifferenz zwischen Feststoffteilchen und Flüssigkeit und je geringviskoser die Flüssigphase ist.

Sedimentation und Dekantieren sind sehr effiziente Trennmethoden. Ein technisches Anwendungsbeispiel ist das Klären von Abwässern in Absetzbecken von Kläranlagen.

Sedimentationsvorgänge können aber auch von Nachteil sein. So sondert ein fertig gemischter und eingebrachter Beton bis zum Beginn der Erhärtung Wasser ab, weil Zement und Zuschläge eine etwa dreimal größere Dichte aufweisen als Wasser. Als Folge bildet sich an der Betonoberfläche eine überwässerte, feinteilige Schicht geringer Härte, die leicht absandet. Zusatz von Wasserrückhaltemittel kann bei sonst gleichem Betondesign das „Bluten“ des Betons verhindert werden.

Exkurs 7.2

Dekantieren/Karaffieren von Wein

In manchen Rotweinen setzen sich über die Zeit Trübstoffe ab. Um Wein vom Bodensatz (Depot) und Weinstein zu trennen, wird dieser vorsichtig aus der Weinflasche in eine bauchige Karaffe dekantiert. Damit insbesondere Barriquewein sein Aroma entfalten kann, wird dieser langsam in ein bauchiges Glasgefäß über die Innenseite umgefüllt (Abb. 7.12). Aufgrund der großen Oberfläche des Glasgefäßes atmet der Wein Luft und entwickelt so sein Bouquet. Umgangssprachlich wird dafür fälschlicherweise der Ausdruck dekantieren verwandt, obwohl der Wein dafür nur umgegossen, aber nicht von einem Feststoff abgegossen wird. Sommeliers verwenden deshalb für das „atmosphärische Reifen" des Rotweins den Ausdruck *karaffieren* statt *dekantieren*.

Abb. 7.12 Rotwein – Karraffieren entwickelt das Bouquet, Dekantieren trennt Flüssigkeit von Weinstein (© Africa Studio/Fotolia)

7.2.2 Zentrifugieren – Zentrifugalkräfte beschleunigen den Sedimentationsprozess

Das Sedimentieren von Feststoffen bzw. allgemein das Separieren eines Stoffgemisches (Suspension, Emulsion, Gasgemische) verläuft im Zentrifugalfeld schneller als im Gravitationsfeld der Erde. Moderne Zentrifugen erzeugen Fliehkräfte, die 100.000mal größer sind als die Erdanziehungskraft.

Eine Zentrifuge besteht aus einem drehenden Rotor (Abb. 7.13) mit Drehfrequenzen (n) bis 100.000 Umdrehungen pro Minute (UpM). Zum Vergleich, die Schleuder einer Waschmaschine dreht mit einer Frequenz von lediglich 1400 UpM. Der Rotor verfügt über Kammern, Hülsen, etc., die z. B. mit dickwandigen Reagenzgläsern, befüllt mit dem zu trennenden Stoffgemisch, beladen werden können. Beim Rotieren neigen sich die beweglich aufgehängten Hülsen nach außen.

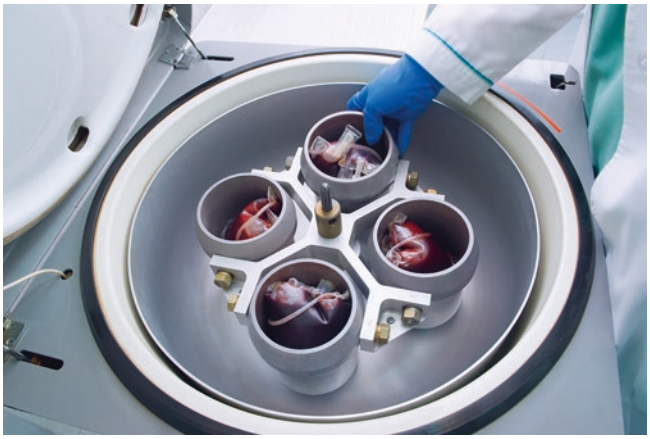


Abb. 7.13 Zentrifugenrotor mit vier Aufnahmebechern für Blutbeutel, $n = 4000$ UpM (© Max Tactic/Fotolia)

Die zur Erdbeschleunigung relative Zentrifugalbeschleunigung (RZB) einer Zentrifuge errechnet sich zu:

$$\mathrm{RZB} = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot r \cdot n^2}{\mathrm{g}} \approx 4 \cdot r \cdot n^2$$

RZB: relative Zentrifugalbeschleunigung
r: Abstand des Zentrifugenbehälter von der Rotationsachse, m
n: Rotationsfrequenz Zentrifugenrotor, 1/s
g: Erdbeschleunigung, Naturkonstante, m/s^2

Die Zentrifugalbeschleunigung ist umso größer, je größer die Drehfrequenz (n) des Rotors und je größer der Abstand (r) der Zentrifugenbehältnisse von der Drehachse des Rotors ist.

Durch die hohen Zentrifugalkräfte trennen sich die Bestandteile eines Stoffgemisches entsprechend ihrer Dichte auf. Der Stoff mit der größten Dichte setzt sich am Boden der Zentrifugenbehälter ab, die Bestandteile geringerer Dichte positionieren sich näher zur Rotordrehachse. Nach Beendigung des Zentrifugiervorgangs wird z. B. die klare Lösung von festem Bodensatz abdekantiert.

Mittels Zentrifugen können nicht nur Suspensionen, sondern auch Emulsionen und Gasgemische (▶ Abschn. 15.4.1) in ihre Bestandteile aufgetrennt werden. In der Lebensmittelindustrie werden mit Großzentrifugen z. B. Zucker von Sirup und Fett von Milch abgetrennt. Im Haushalt werden Wäsche- und Salatschleudern zum Abtrennen von Wasser eingesetzt.

Von den hohen Drehfrequenzen der Zentrifugen können Gefahren ausgehe. Deshalb muss der Rotor symmetrisch mit austarierten Probegefäßen beladen werden, um Unwucht zu vermeiden.

7.2.3 Filtrieren – Filtermedium trennt Feststoffpartikel und Flüssigkeit

Filtrationsverfahren werden zum Trennen von Suspensionen in Feststoff (**Filterkuchen**) und Flüssigkeit (**Filtrat**) verwendet. Die

Auftrennung erfolgt über ein poröses Filtermedium, das umgangssprachlich als Filter bezeichnet wird. Die zahlreichen Filtrationsmethoden werden nach

- den Filtrationsmechanismen in Oberflächenfiltration und Tiefenfiltration,
- der Flüssigkeitsführung in Dead-End-Filtration und Cross-Flow-Filtration,
- und nach der Porengröße des Filtermediums differenziert.

7.2.3.1 Oberflächenfiltration (Porendurchmesser kleiner als Partikeldurchmesser)

Die Oberflächenfiltration ist letztendlich ein Siebeffekt. Bei der Oberflächenfiltration, auch Kuchen- oder Siebfiltration genannt, bildet sich ein sogenannter Filterkuchen auf dem Filtermedium (Abb. 7.14a). Die Flüssigkeitsmoleküle dagegen passieren die Poren des Filtermediums und formen das Filtrat. Die Feststoffteilchen dringen nicht in die Poren des Filtermediums ein. Anfänglich werden die Feststoffteilchen durch das Filtermittel zurückgehalten bzw. abgesiebt. Der Filterkuchen wirkt mit zunehmender Höhe schließlich selbst als Filtermedium und filtert auch Teilchen aus der Suspension, die kleiner sind als der Porendurchmesser des eigentlichen Filtermediums. Da mit zunehmender Filterkuchenhöhe der Widerstand zunimmt, wird dieser in regelmäßigen Abständen entfernt.

Die Oberflächenfiltration ist wirtschaftlich für Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt, da nur wenig Filtrat abgetrennt werden muss. Für Suspensionen mit niedrigem Feststoffgehalt ist die Tiefenfiltration ökonomischer.

7.2.3.2 Tiefenfiltration (Porendurchmesser größer als Partikeldurchmesser)

Bei der Tiefenfiltration passiert die Suspension eine dickere Schicht Filtermittel, z. B. ein Sandbett, eine Kiesschüttung oder Kieselgur (Abb. 7.14b). Die abzufiltrierenden Feststoffteilchen der Suspension durchlaufen ein dreidimensionales gewundenes Zwischenraumlabyrinth und lagern sich an den Wänden dieses Labyrinths des Filtermittels ab. Es baut sich kein Filterkuchen auf dem Filtermittel auf. Mit der Zeit lagert sich immer mehr Feststoff ab und es kommt zu einer Verengung der Zwischenräume des Filtermittels, sodass der Filtratstrom stark abnimmt. Tiefenfiltration funktioniert nur, wenn der Durchmesser der Feststoffpartikel kleiner ist als der Porendurchmesser des Filtermediumlabyrinths, ansonsten findet Oberflächenfiltration statt.

Die Regeneration des Filtermediums erfolgt durch Rückspülung oder chemisches Auflösen oder thermisches Zersetzen des abgefilterten Feststoffes. Anwendungsgebiete der Tiefenfiltration sind in der pharmazeutischen Industrie z. B. die Abtrennung von Zellen von der Fermentationsbrühe, die Filtration kosmetischer Öle und Kräuterextrakte, das Abfiltern von Schwebeteilchen aus Schwimmbadwasser, die Klärung von Bier, Wein, Fruchtsäften und Olivenölen oder von Kraftstoffen, Motoren- und Hydraulikölen.

7.2.3.3 Dead-End-Filtration (statisch)

Bei der Dead-End-Filtration (Abb. 7.15a) wird die komplette Suspension diskontinuierlich (Batchbetrieb) senkrecht durch das poröse Filtermedium gedrückt oder gesaugt. Da mit der Zeit die Höhe des Filterkuchens anwächst, nimmt der Filterwiderstand zu und der Filtratfluss ab. Um eine hohe Filterleistung aufrechtzuerhalten, muss entweder für Überdruck auf der Aufgabeseite oder Unterdruck auf der Filtratseite gesorgt werden.

7.2.3.4 Cross-Flow-Filtration (dynamisch)

Bei der Cross-Flow-Filtration (Abb. 7.15) strömt kontinuierlich die Suspension parallel am Filtermedium vorbei. Da die Strömungsgeschwindigkeit der Suspension mit ca. 10 km/h relativ zum Filtermedium sehr hoch ist, wird der Filterkuchen ständig weggespült, sodass sich so gut wie kein Filterkuchen ausbildet. Da Filtrat das Filtermedium passiert, konzentriert sich die tangential strömende Suspension stetig auf. Der Filtrationsvorgang wird abgebrochen, wenn die Suspension so hoch angereichert ist, dass sie nicht mehr pumpbar ist. Im Vergleich zur Dead-End-Filtration ist die Cross-Flow-Filtration aufgrund der kontinuierlichen Zirkulation der Suspension wesentlich energieintensiver.

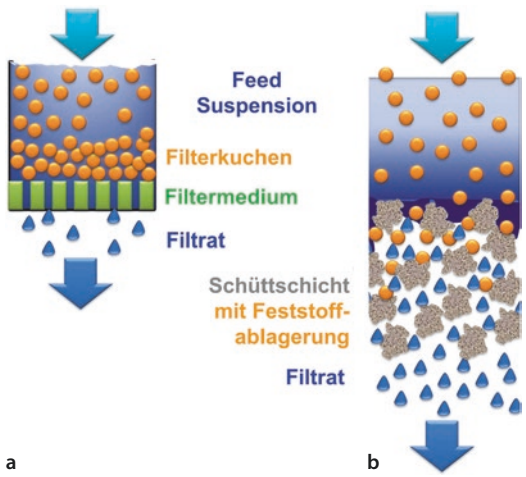


Abb. 7.14 Oberflächenfiltration (**a**) versus Tiefenfiltration (**b**)

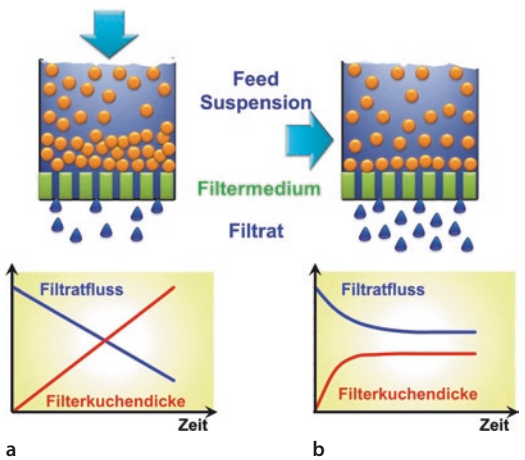


Abb. 7.15 Dead-End-Filtration (**a**) versus Cross-Flow-Filtration (**b**)

Tab. 7.2 Einteilung der Filtrationsverfahren nach Porengröße des Filtermediums

Bezeichnung	Filtermedium Porengröße	Typischer Filtrationsdruck	Beispiele
Grobfiltration	> 10 µm	0–1 bar	– Kaffeefilter – Produktabtrennung in der chemischen Industrie – Klärung von Abwässern
Mikrofiltration	0,1–10 µm	1–2 bar	– Klärung von Säften – Entwässerung von Kunststoffdispersionen – Separation biologischer Zellkulturen
Ultrafiltration	0,005 – 0,1 µm	1–10 bar	– Abfiltern von Proteinmolekülen – Abwasserreinigung in der Metallurgie – Trinkwasseraufbereitung aus Oberflächenwasser
Umkehrosmose	< 0,005 µm	10–100 bar	– Trinkwassergewinnung durch Wasserentsalzung – Herstellung hochreinen Wassers

7.2.3.5 Porendurchmesser

Filtrationsverfahren werden auch nach dem Porendurchmesser des Filtermediums klassifiziert (Tab. 7.2). Mit abnehmender Porengröße des Filtermediums muss zunehmend mehr Druck aufgewendet werden, damit das Filtrat das Filtermedium passiert. Für die Grobfiltration kann entweder Druck auf der Feed-Seite oder Unterdruck bzw. Vakuum auf der Filtrat-Seite aufgewendet werden. Filter, die mit Druck arbeiten, werden als Druckfilter bezeichnet. Filter, die mit Unterdruck betrieben werden, heißen Saug- oder Vakuumfilter (Abb. 7.16). Filter, die mit dem hydrostatischen Druck der Suspension „auskommen", werden hydrostatische Filter genannt.

7.2.3.6 Filtermedium

Da das Filtermedium einer mechanischen und chemischen Beanspruchung ausgesetzt ist, muss es über ausreichende Festigkeit und Beständigkeit gegenüber Säuren, Basen, Oxidationsmittel, Lösemittel etc. aufweisen.

Die Materialien, aus denen Filtermedien hergestellt werden, sind vielfältig. Papier, Textilien, Kunststoffe, Keramik, Glas, Kies, Sand, Bentonit etc. in unterschiedlichster Form und Porosität gelangen zur Anwendung.

Gewebe aus natürlichen Fasern wie Baumwolle, Kunstfasern wie Nylon®, Glasfasern oder Metalldrähten werden für grobmaschige Filtermedien genutzt.

Für die Abtrennung von Stoffen kleiner 10 µm werden poröse Filtermembranen durch Presssintern aus feinkörnigem Ton-/Silikatpulvern hergestellt. Sintermembranen weisen deutlich geringere Porengrößen als Gewebe auf.

Schüttungen aus Sand, Kies, Kohle etc. werden als Tiefenfilterschichten für die Tiefenfiltration eingesetzt.

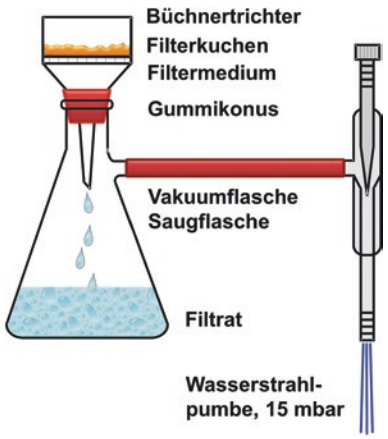


Abb. 7.16 Vakuumfiltration mit Büchnerfilter und Saugflasche (© Josef Felixberger, Grafik erstellt mit dem Lab – und Formelmaker, Ernst Klett Verlag, Stuttgart)

7.2.4 Sieben – Auftrennen eines Feststoffgemisches nach der Korngröße

Sieben ist das Auftrennen von Feststoffgemengen nach der Korngröße. Ein Sieb (Abb. 7.17) besteht aus einem Siebboden und einen Siebrahmen. Der Siebboden enthält Öffnungen definierter Maschenweite, durch die kleinere Partikel passieren können (**Siebdurchgang, Unterkorn**), während Teilchen mit größerem Durchmesser als die Maschenweite auf dem Siebboden zurückbleiben (**Siebrückstand, Überkorn**). Körner mit der Größe der Sieböffnungen werden als Grenzkorn bezeichnet und sind problematisch, da diese die Maschen des Siebbodens verstopfen können.

Die lichte Maschenweite von Sieben wird in Millimeter oder Mikrometer bzw. in USA in Mesh (*mesh*, engl. für Maschen) angegeben. Ein Sieb von 10 Mesh weist pro Zoll (= 25,4 mm) 10 Maschen auf. Berücksichtigt man noch die Dicke der Maschendrähte von z. B. 0,5 mm, dann beträgt die lichte Maschenweite ca. 2 mm. Je größer der Mesh-Wert, desto kleiner die Maschenweite.

Zur Durchführung einer **Siebanalyse** werden in einem **Siebturm** (Abb. 7.18) mehrere Analysensiebe übereinandergestapelt, wobei die Maschenweite der Siebe von oben (Siebnummer i = 1) nach unten abnimmt.

Die Siebaufgabe (Gesamtmenge) des zu analysierenden Sandes wird auf das oberste Sieb gegeben und dann der komplette Siebturm durch die Siebmaschine in horizontale exzentrische Schwingungen versetzt. Abschließend werden die Siebrückstände (R_i) auf den einzelnen Sieben gewogen. Aus den Siebrückständen lässt sich

Abb. 7.17 Siebe mit unterschiedlichen Maschenweiten (© Endecotts Ltd)

der kumulierte Siebdurchgang (D_n) errechnen und die Durchgangskennlinie (Abb. 7.18b) graphisch darstellen. Es gelten folgende Gesetzmäßigkeiten:

$$R_i = \frac{\text{Masse Siebgut auf Sieb i}}{\text{Gesamtmasse Siebaufgabe}} \cdot 100\ \%$$

$$D_n = \frac{\text{Masse Siebut, das Sieb n passiert}}{\text{Gesamtmasse Siebaufgabe}} \cdot 100\ \%$$

$$D_n = 100\ \% - \sum_{i=1}^{n} R_i$$

i: Siebnummer, mit i=1 für d_i = maximal
d_i: Lichte Maschenweite des Siebes i
R_i: Siebrückstand auf Sieb i, %
D_n: Kumulierter Siebdurchgang des Siebes i, %

Siebanalysen werden beispielsweise zur Qualitätskontrolle der Korngrößenverteilung von Sand- und Kiesmischungen zur Herstellung hochqualitativer Mörtel und Betone eingesetzt. Durch Vorschalten von Sieben vor der Rohstoffaufgabe werden in Produktionslinien Fertigungssmaschinen vor schädlichem Überkorn geschützt. Manchmal werden auch Fertigprodukte vor dem Abfüllen nochmals gesiebt, um Überkorn im Endprodukt zu vermeiden.

7.2.5 Windsichten – Luftströmung trennt kleine von großen Feststoffteilchen

Windsichten (Abb. 7.19) ist das Trennen von Feststoffgemischen im Luftstrom mithilfe der Schwerkraft. Es ist eine Sonderform der Sedimentation, statt ruhender Flüssigkeit dient beim Windsichten strömende Luft als Trennmedium. Ein Standardwindsichter besteht aus einem vertikalen Trennrohr, das von unten nach oben mit Luft durchströmt wird. In der Mitte des Trennrohres wird das zu sichtende Feststoffgemisch, z. B. Getreide und Kleie, aufgegeben. Der aufsteigende Luftstrom wirkt der Gravitationskraft des Aufgabeguts entgegen, sodass die leichtere Kleie (Feingut) nach oben transportiert wird, während das schwerere Getreide (Grobgut) zu Boden fällt. Die Sinkgeschwindigkeit von Feststoffteilchen nimmt generell mit steigender Feststoffdichte, steigendem Korndurchmesser und abnehmender Strömungsgeschwindigkeit des Luftstroms zu. Bei einer idealen Trennung sammelt sich sämtliches Grobgut unten als Untergut und sämtliches Feingut oben als Obergut. Das Obergut wird mit einem Filter oder einem Luftzyklon von der Luft abgetrennt.

Nicht-kugelförmige Teilchen und uneinheitliches Luftströmungsprofil über den Trennrohrquerschnitt sind dafür verantwortlich, dass Grobgut auch in das Obergut und Feingut in das Untergut gelangt.

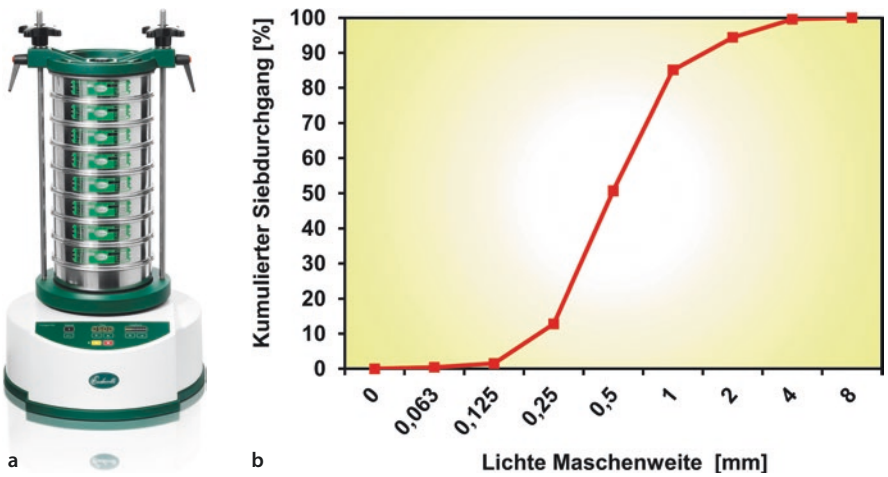


Abb. 7.18 Siebturm (links) und graphische Darstellung einer Siebanalyse (Foto: © Endecotts Ltd)

Abb. 7.19 Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Windsichters

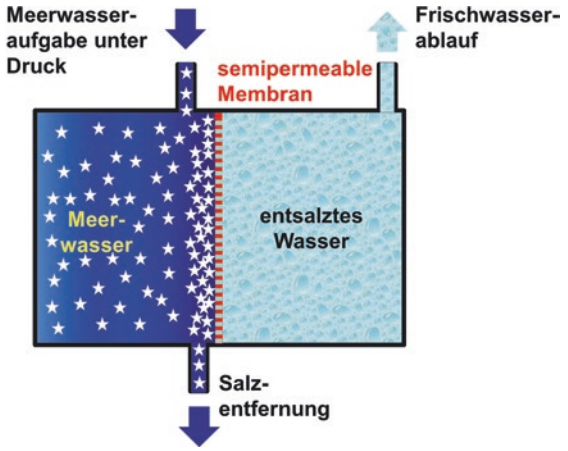


Abb. 7.20 Frischwassergewinnung aus Meersalz durch Umkehrosmose

Mühlen werden oft in Kombination mit einem Windsichter betrieben. Das Mahlgut wird in den Windsichter gefahren, der dann das ausreichend feingemahlene Mahlgut als Produkt austrägt und das Grobgut wieder der Mühle zuführt.

Bei der Granulation von Feststoffen wie Kunstdünger, Pharmazeutika oder Lebensmittel dient das Windsichten zum Säubern des Granulats von Feinstaub. Bei der Abfallaufbereitung werden Papier- Textil- und Kunststoffabfälle durch Windsichten vom restlichen, schwereren Müll abgetrennt.

7.2.6 Umkehrosmose – Semipermeable Membran filtert Ionen aus Wasser

Die Umkehrosmose ist ein Filtrationsverfahren, das die Abtrennung von Stoffen auf molekularer Ebene ermöglicht. Als Filtermedium dient eine semipermeable (halbdurchlässige) Membran mit Poren von lediglich 5 nm (Nanometer) Durchmesser, die für Wassermoleküle durchlässig sind, während Salze, Bakterien etc. abfiltriert werden. Die Umkehrosmose gelangt im großen Stil bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Meerwasser zur Anwendung.

Da sich Salzlösungen aus Entropiegründen (▶ Abschn. 8.2) verdünnen wollen, würde das Wasser von der Kammer des entsalzten Wassers (Abb. 7.20, rechte Kammer) in Richtung Meerwasserkammer strömen und in der Meerwasserkammer den sogenannten osmotischen Druck aufbauen.

Damit das Wasser von der Meerwasserkammer durch die semipermeable Membran in Richtung der entsalzten Wasserkammer, also gegen den osmotischen Druck, fließt, muss der aufgebrachte Meerwasserkammerdruck den osmotischen Druck übersteigen.

Der osmotische Druck einer Salzlösung errechnet sich zu:

$$\pi = c_S \cdot f \cdot R \cdot T$$

Mit:

π: osmotischer Druck, N/m², Pa
c_S: Salzkonzentration, mol/m³
R: allg. Gaskonstante, Nm/K · mol
T: absolute Temperatur, K
f: Anzahl Ionen, in die ein Salz zerfällt

Beispiel

Meersalz enthält ca. 3.5 % Natriumchlorid (NaCl). Welchen osmotischen Druck baut Meersalzlösung überschlagmäßig auf? Die Dichte des Meerwassers kann mit 1 kg/l angenommen werden.
Der Gehalt an Salz beträgt 35 kg pro 1000 Liter Meerwasser. Die Stoffmenge von $m_S = 35\,kg$ entspricht einer Stoffmenge Salz von $n_S = m_S/M_S = 35.000g/58,44g/mol = 599$ mol. Somit ist die Salzkonzentration $c_S = 599$ mol/m³.
Der osmotische Druck errechnet sich somit zu:

$$\pi = 599\,\frac{mol}{m^3}\; 2 \cdot 8,3143\,\frac{N \cdot m}{K \cdot mol} \cdot 293\ K = 2 \cdot 922.804\,\frac{N}{m^2} = 29,2\ bar$$

Mit zunehmender Zeit würde die Salzkonzentration auf der Meerwasserseite der Umkehrosmosezelle stetig ansteigen, wodurch der Filterdruck ebenfalls ständig erhöht werden müsste. Um Meersalz von der Membran wegzuspülen und die Salzkonzentration in der Meerwasserkammer niedrig zu halten, wird kontinuierlich frisches Meerwasser parallel zur Membran gepumpt (Cross-Flow-Verfahren, ▶ Abschn. 7.2.3.4). Da das so gewonnene Süßwasser (Abb. 7.20, rechte Kammer) kaum Elektrolyte enthält, ist es korrosiv und für den Genuss ungeeignet. Um es als Trinkwasser verwenden zu können, werden gezielt Mineralstoffe zugesetzt. Der Energieaufwand zur Gewinnung von einem Kubikmeter Trinkwasser per Umkehrosmose beträgt ca. 4 kWh.

7.2.7 Flotieren – Auftrennen von Mineralen mithilfe von Luftblasen

Flotation (Abb. 7.21) ist ein häufig bei der Aufbereitung von Erzen verwendetes Trennverfahren, dass die unterschiedliche Oberflächenbenetzbarkeit von Mineralen und Gangart mit Luft

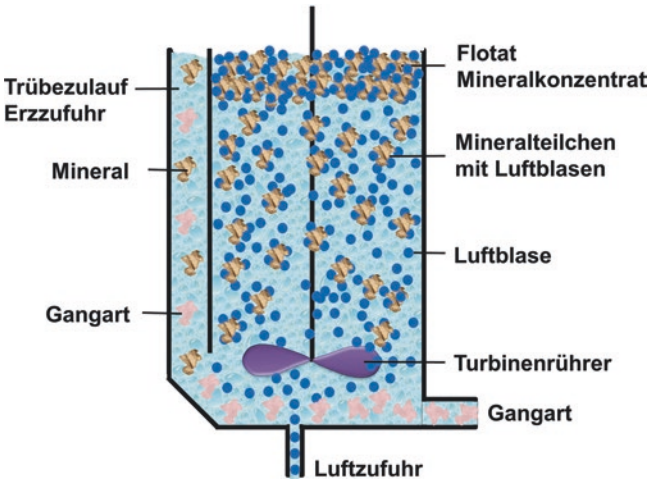


Abb. 7.21 Flotation – Luftblasen tragen Feststoffteilchen an die Oberfläche

resp. Wasser ausnutzt. Mit Schnellrührern und Druckluft werden in einer wässrigen Suspension kleine Luftblasen generiert, die sich an hydrophobe (wasserabweisende) Feststoffteilchen anheften, die dadurch an der Oberfläche aufschwimmen. Mit der Zeit entsteht an der Wasseroberfläche eine Schaumschicht (Flotat) mit dem angereicherten Feststoff. Das Flotat wird mit einer Räumereinrichtung abgezogen und dann in einer Filterpresse vom Wasser befreit. Minerale, die eine hydrophile (wasserfreundliche) Oberfläche aufweisen, werden von einem Wasserfilm umgeben, sodass sie in der Trübe verbleiben und nicht aufschwimmen. Damit die gewünschten Mineralerzteilchen effizient mit Luft benetzen und die Gangart in der Trübe verbleibt, werden Flotationshilfstoffe zugegeben, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

7.2.7.1 Sammler

Da Roherze (z. B. Kupfersulfid mit sog. Gangart, d. h. unbrauchbaren Mineralen) für die Flotation auf eine Teilchengröße kleiner 0,3 mm nassvermahlen werden, sind die Feststoffteilchen hydrophil. Um das anzureichende Mineral (Kupfersulfid) der Flotation zugänglich zu machen, werden sogenannte Sammler eingesetzt. Sammlermoleküle heften sich an die zu flotierenden Kupfererzteilchen und verleihen diesen hydrophobe Oberflächeneigenschaften, sodass sich Luftblasen anlagern können. Die hydrophilen Gangartteilchen, die nicht aufschwimmen sollen, gehen keine Wechselwirkung mit Sammlern ein. Typische Sammler sind Alkylsulfonate, Carboxylate und Xanthogenate. Die Einsatzmengen betragen pro Tonne Erz lediglich 100 g, somit 0,1 ‰ bezogen auf die Erzmenge.

7.2.7.2 Aktivatoren

Manche Minerale resp. Gangarten müssen aktiviert werden, damit sie Sammlermoleküle adsorbieren können. Zusatz von zweifach positiven Eisensalzen aktiviert beispielsweise Quarzteilchen. Die Eisenmoleküle heften sich an das Quarzkorn. An die jetzt positiv geladene Oberfläche der Quarzkörner heften sich dann die anionischen Sammlermoleküle, sodass eine stark hydrophobe Oberfläche entsteht. Luftblasen können schließlich die „umgepolten" Quarzteilchen flotieren.

7.2.7.3 Drücker

Das Aufschwimmen nicht erwünschter Feststoffteilchen kann durch Zugabe von Drückerchemikalien verhindert werden. Anionische Chemikalien heften sich an diese Feststoffe, wodurch diese hydrophil werden, sodass Luftblasen diese nicht benetzen können und die Feststoffteilchen zu Boden sinken. Beispielsweise verhindern Phosphate und Chromate das Aufschwimmen von Galenit (Bleiglanz, PbS).

7.2.7.4 Schäumer

Um ein Platzen der Luftblasen an der Schaumoberfläche zu verhindern, müssen die Luftblasen sehr klein und stabil sein. Schäumer unterstützen die feine Verteilung der Luftblasen in der Trübe und erzeugen einen stabilen Oberflächenschaum. Als Schäumer kommen insbesondere Fettalkohole zum Einsatz.

7.2.7.5 Anwendung

Flotationsverfahren werden beispielsweise zur Anreicherung von Blei-, Zink- und Kupfererzen eingesetzt. So werden beispielsweise Kupfererze mit einem Kupfergehalt von 2 % (Mineral Chalkopyrit, Kupferkies, $CuFeS_2$) fein zermahlen (<0,3 mm), in Wasser suspendiert und durch Flotation von der silicatischen Gangart getrennt. Das aufschwimmende Kupferkonzentrat weist dann einen Kupfergehalt von 20–30 % auf. Nach weiteren Reinigungsschritten einschließlich elektrolytischer Raffination wird elementares Kupfer in 99,99 % Reinheit erhalten (▶ Abschn. 14.10.1).

Mithilfe der Flotation wird beim Papierrecycling die Druckfarbe von der Cellulosefaser abgetrennt (Deinking), sodass sich der Weißgrad des Papiers erhöht. Druckfarben sind hydrophob, werden von Wasser nicht benetzt und können somit mit Luft flotiert werden. Der Farbstoffschaum wird abgezogen und der Deinkingprozess solange wiederholt, bis der Weißgrad der hydrophilen Papierfaser den Erwartungen entspricht.

7.2.8 Magnettrennung – eisenhaltige Werkstoffe werden separiert

Die Magnettrennung (Abb. 7.22 und 7.23) beruht auf den ferromagnetischen Eigenschaften (▶ Abschn. 14.1.4) von Eisen, Cobalt und Nickel und deren Legierungen wie V2A-Stahl und Gusseisen. Auf diese Werkstoffe üben Magnete Kräfte aus, sodass diese von nicht-ferromagnetischen Bestandteilen wie Kunststoffen, Glas, Papier, Textilien, Aluminium, Kupfer etc. einfach separiert werden können.

Abb. 7.22 Elektromagnet an einem Kran versetzt Eisenschrott (© petaran/Fotolia)

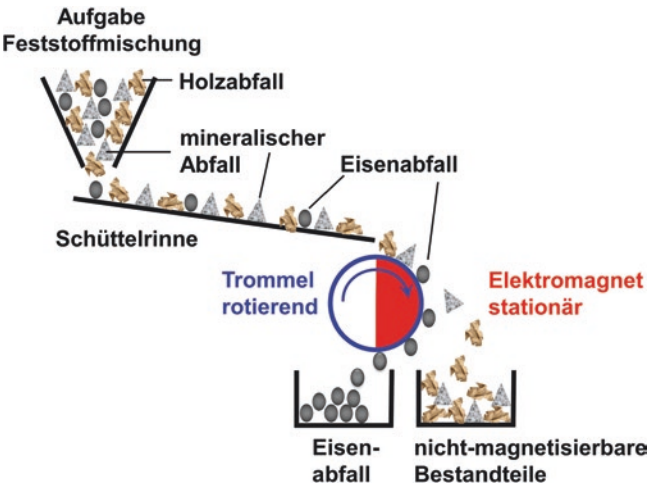


Abb. 7.23 Abtrennung von Eisenabfall durch eine Magnettrommel

In der Praxis wird das zu trennende Gut über einem Trichter auf eine Schüttelrinne aufgegeben. Diese transportiert die zu trennende Feststoffmischung zu einer rotierenden Trommel, die einen stationären Elektromagneten enthält. Durch den feststehenden Elektromagneten wird nur ein definierter Kreissektor der Trommel magnetisiert (Abb. 7.23, roter Halbkreis).

Auf die nicht-magnetischen Bestandteile (Papier, Kunststoff, Buntmetalle, Holz, Glas, Steine etc.) der Feststoffmischung übt das Magnetfeld keinerlei Kräfte aus, sodass diese in den rechten Sammelbehälter fallen. Eisenhaltige Stoffe wie Weißblech, Konservendosen, Büroklammern, Heftklammern, Schrauben etc. haften so lange an der Trommel, bis durch Rotation der Trommelabschnitt den Einflussbereich des Elektromagneten verlässt, und fallen dann in den linken Sammelbehälter.

7.3 Chemische Austauschreaktion – Ionenaustauscher sorgen für entkalktes Wasser

Im Gegensatz zu destilliertem Wasser enthält Trinkwasser geringe Mengen an Salzen. Diese verleihen dem Trinkwasser nicht nur seinen spezifischen Geschmack, sondern machen es auch erst physiologisch unbedenklich. Bei industriellen Anwendungen können jedoch Calciumsalze die Ursache für Kesselstein sein, einer Abscheidung von Kalkstein ($CaCO_3$ Abb. 7.24), was zur Verstopfung von Rohrleitungen oder zur Zerstörung von Heizkesseln führen kann. Da die Salze im Wasser gelöst sind, können sie nicht abfiltriert, sedimentiert oder flotiert werden. Eine Abtrennung durch Destillation oder Umkehrosmose wäre zu kosten- bzw. zeitaufwendig. Die Methode der Wahl zur Enthärtung von Wasser, d. h, zur Entfernung von löslichen Calciumsalzen, ist der Ionenaustauschprozess.

7.3.1 Funktionsweise – Vernetzte Reaktionsharze binden Calcium

Ionenaustauscher bestehen aus Säulen, die mit Ionenaustauscherkugeln gefüllt sind. Die Kugeln bestehen aus Polymerharz und weisen einen Durchmesser von weniger als einen Millimeter auf. Aufgrund ihrer hohen Porosität werden sie vom zu behandelnden Wasser durchströmt. Die Harze (Abb. 7.25) bestehen aus einem vernetzten Polymergerüst mit fest verankerten Ionen, (SO_3^-, NR_3^+) die integraler Bestandteil der Harzstruktur sind.

Abb. 7.24 Kalkablagerung an einem Heizstab (© trozolga/Fotolia)

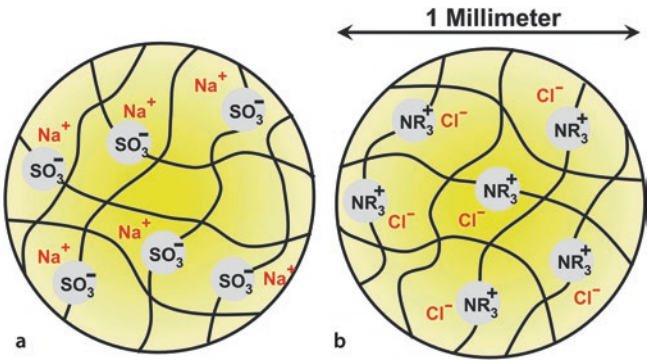


Abb. 7.25 Ionenaustauscherkugeln mit Ankerionen (grau) und mobilen Ionen (rot), Beispiel für Kationenaustauscher (**a**) und Anionenaustauscher (**b**)

Die Ladung der Ankerionen (Abb. 7.25, grau hinterlegt) wird von beweglichen Gegenionen (Abb. 7.25, rote Elementsymbole) elektrisch neutralisiert. Die Gegenionen, z. B. Natriumionen, werden durch im Wasser gelöste, positiv geladene Ionen wie z. B. Calciumionen (Ca^{2+}) freigesetzt. Die auszutauschenden Calciumionen gehen aufgrund ihrer zweifach positiven Ladung eine stärkere Bindung zu den Ankerionen (SO_3^-) ein als die einfach positiv geladenen Natriumionen und setzen pro Calciumion zwei Natriumionen frei (Abb. 7.26).

Abhängig von der Ladung der ausgetauschten Ionen liegt ein Kationenaustauscher bzw. Anionenaustauscher vor. Im Falle eines Kationenaustauschers werden z. B. Calciumionen (Ca^{2+}) gegen Natriumionen (Na^+), im Falle eines Anionenaustauscher werden z. B. Sulfationen (SO_4^{2-}) gegen Chloridionen (Cl^-) ausgetauscht. Generell gilt, dass Ionen umso leichter ausgetauscht werden, je höher ihre Ladung und je kleiner ihr Ionenradius ist. Al^{3+} verdrängt Ca^{2+} und dieses wiederum Na^+, da das Ladungs-Ionenradius-Verhältnis und damit die Bindungsstärke der Kationen zum Ankeranion in dieser Reihenfolge abnimmt.

Ein gleichzeitiger Austausch von Kationen und Anionen durch eine Ionenaustauschersäule ist nicht möglich, da sich Kationen und Anionen gegenseitig neutralisieren würden.

Im Labor kommen mit Ionenaustauschharz gefüllte Säulen aus Glas oder Kunststoff zur Anwendung, in kommerziellen Anlagen bevorzugt gummierte Stahlbehälter. Für eine kontinuierliche Entkalkung werden mindestens zwei komplette Ionenaustauschereinheiten benötigt, da während des Betriebes des einen Systems das andere regeneriert wird.

7.3.2 Regeneration – Umkehrung des Ionenaustauschvorgangs

Mit der Zeit verbrauchen sich Ionenaustauscher, da sämtliche Ankerstellen mit den auszutauschenden Ionen belegt sind (Abb. 7.26b). Deshalb ist von Zeit zu Zeit eine Regeneration der Ionenaustauschereinheiten notwendig. Da die Ionenbindung an die Ankerionen eine Gleichgewichtsreaktion ist, können durch einen großen Überschuss an z. B. Natriumionen die Calciumionen von den Ankerstellen verdrängt werden. Soll der Kationenaustauscher mit Natriumionen aufgeladen werden, verwendet man eine 10 %ige Kochsalzlösung. Falls eine Aufladung mit Protonen (H^+) erfolgen soll, wird der Kationenaustauscher mit Salzsäure (HCl) regeneriert. Anionenaustauscher werden entsprechend mit Kochsalzlösung (NaCl) regeneriert. Für eine Beladung mit Hydroxidionen (OH^-) erfolgt die Regeneration mit Natronlauge.

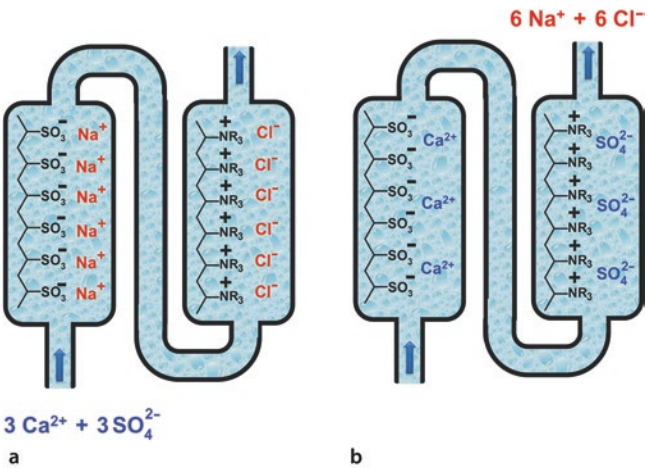


Abb. 7.26 Wasserenthärtung durch Calcium- und Sulfataustausch, Austauscher im regenerierten Zustand (**a**) und im erschöpften Zustand (**b**)

7.3.3 Verwendung – Deionisiertes Wasser für Industrie und Haushalt

Ionenaustauscher arbeiten ökonomisch bei Wässern mit niedrigen Salzgehalten, da nur dann aufgrund der begrenzten Ionenaustauschkapazität deren Standzeit lang genug ist. Bei Wässern mit einem Salzgehalt über 0,5 % wird die Standzeit zu kurz, sodass Umkehrosmose und Destillation meist wirtschaftlicher sind.

Ionentauscher finden nicht nur zur Entkalkung von Wasser wie z. B. in Geschirrspülmaschinen Anwendung, sondern auch zum kompletten Entsalzen von Wasser. Dazu wird das Wasser zuerst über einen mit Protonen (H^+) beladenen Kationenaustauscher geleitet, wodurch alle Kationen gegen Protonen ausgetauscht werden. Im anschließenden Anionenaustauscher werden sämtliche Anionen gegen Hydroxid-Ionen (OH^-) ausgetauscht, die sich mit den Protonen zu Wasser verbinden.

7.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Destillation, McCabe-Thiele-Diagramm, Vakuumdestillation, Wasserdampfdestillation, Rektifikation, Azeotrop, Sublimieren, Gefriertrocknung, Extrahieren, Nernstscher Verteilungskoeffizient, Soxhlet-Apparatur, Sedimentieren, Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren, Filterkuchen, Filtrat, Oberflächenfiltration, Tiefenfiltration, Dead-End-Filtration, Cross-Flow-Filtration, Sieben, Siebrückstand, Siebdurchgang, Windsichten, Umkehrosmose, Flotieren, Magnettrennung, Ionenaustauscher, Ankerionen.

Verständnisfragen

Übung 1

Erläutern Sie das McCabe-Thiele-Diagramm. Warum ist dieser Zusammenhang für die Destillation von so großer Bedeutung?

Warum sieden Stoffe unter Vakuum bei niedrigeren Temperaturen als bei Normaldruck?

Übung 2

Für die Auftrennung eines Flüssigkeitsgemisches mit eng zusammenliegenden Siedepunkten werden Füllkörperkolonnen (Gegenstromkolonnen) verwendet. Erklären Sie den Rektifikationsprozess mithilfe eines McCabe-Thiele-Diagramms. Welche Aufgabe haben Füllkörper und Glockenböden? Nutzen Sie das Internet zur Recherche.

Übung 3
Instantkaffee wird durch Gefriertrocknung hergestellt. Beschreiben Sie den Vorgang des Gefriertrocknens. Was ist der große Vorteil des Gefriertrocknens?

Übung 4
0,004 mol Iod sind in 0,2 l Wasser gelöst. Durch Ausschütteln mit Pentan soll das Iod aus dem Wasser entfernt werden. Was ist effektiver? Ausschütteln mit 0,2 l Pentan oder fünfmaliges Ausschütteln mit jeweils 40 ml Pentan? Der Nernstsche Koeffizient für die Verteilung von Iod in Pentan und Wasser beträgt $K = 5$.

Übung 5
Beschreiben Sie qualitativ, welche Faktoren die Sinkgeschwindigkeit von Feststoffteilchen in einer ruhenden Suspension beeinflussen. Warum verläuft die Sedimentation in einer Zentrifuge schneller?

Übung 6
Erklären Sie die Begriffe Filtermedium, Filtrat und Filterkuchen. Worin unterscheidet sich eine Oberflächen- von einer Tiefenfiltration?

Übung 7
Was ist eine Siebanalyse? Was versteht man unter kumuliertem und differentiellem Siebdurchgang? Wie wird die Korngrößenverteilung grafisch dargestellt?

Übung 8
Ihre Waschmaschine schleudert die Wäsche bei 1400 UpM. Der Durchmesser der Wäschetrommel beträgt 50 cm. Wie viel Mal höher sind die Zentrifugalkräfte im Vergleich zur Erdanziehungskraft?

Übung 9
Flotation ist ein günstiges Verfahren zur Anreicherung von Erzen wie Blei- (PbS), Zink- (ZnS) und Kupfersufid (Cu_2S). Auf welchem physikalischen Prinzip basiert diese Trennmethode?

Übung 10
Für chemische und physiologische Experimente wird vollentsalztes Wasser benötigt. Mithilfe eines Ionenaustauschers kann ultrareines Wasser hergestellt werden. Wie funktionieren Ionenaustauscher? Wie müssen Ionenaustauscher regeneriert werden, damit eine Vollentsalzung des Wassers erfolgt? Nutzen Sie für die Beantwortung dieser Frage auch das Internet.

Thermodynamik – chemische Reaktionen gehen mit Energieumwandlung einher

8.1 Enthalpie – Maß für Reaktionswärme – 108
8.1.1 Kalorimeter – Messung von Reaktionsenthalpien – 109
8.1.2 Hess'scher Wärmesatz – 110

8.2 Entropie *S* – ein Teil der Wärme geht irreversibel verloren – 110

8.3 Gibbs-Energie – Enthalpie und Entropie werden zu einer Kennzahl verknüpft – 112

8.4 Massenwirkungsgesetz – reversible Reaktionen im Gleichgewichtszustand – 112

8.5 Lage des chemischen Gleichgewichts – das Prinzip von Le Chatelier – 116
8.5.1 Druckänderung – 116
8.5.2 Stoffmengenänderung – 116
8.5.3 Temperaturänderung – 117

8.6 Lernkontrolle – 117

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_8

Tab. 8.1 Thermodynamische Systeme in der Übersicht

System	Austausch mit der Umgebung		Beispiele chemischer Systeme
	Stoffe/ Materie	Energie/Arbeit	
Isoliertes System	Nein	Nein	Dewargefäß, Auflösen von Salz
Geschlossenes System	Nein	Ja	Autoklav, Vulkanisieren von Autoreifen
Offenes System	Ja	Ja	Hochofen, Gewinnung von Roheisen

Abb. 8.1 Doppelwandiges, verspiegeltes Dewargefäß (© Nadine90 – Dewargefäß, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Small_laboratory_Dewar_1.jpg)

8

Die chemische Thermodynamik (Wärmelehre) befasst sich mit den Gesetzmäßigkeiten von Energieumwandlungsvorgängen bei chemischen Reaktionen. Da dabei die Wärme eine entscheidende Rolle spielt, ist es das vorrangige Ziel der chemischen Thermodynamik, quantitative Zusammenhänge zwischen Stoff- und Wärmeumsatz herzustellen.

Die Thermodynamik basiert auf sogenannten Systemen (Tab. 8.1). Bei chemischen Reaktionen besteht ein System aus dem Reaktionsgefäß und der Reaktionslösung (Ausgangsstoffe, Lösemittel, Reaktionsprodukte, Katalysator etc.). Für die Wechselwirkung eines chemischen Systems mit der Umgebung sind drei Szenarien vorstellbar: isolierte, geschlossene und offene Systeme.

Isolierte, geschlossene und offene Systeme

Isoliertes System: Bei einem isolierten System erfolgt kein Stoff- und kein Energieaustausch zwischen System und Umgebung. Ein solcher Zustand liegt vor, wenn z. B. Calciumchlorid ($CaCl_2$) in einem Dewargefäß (verspiegeltes, doppelwandiges, evakuiertes Glas- oder Edelstahlgefäß, vergleichbar mit einer Thermosflasche, Abb. 8.1) in Wasser gelöst wird.

Geschlossenes System: Ein geschlossenes System tauscht mit der Umgebung Energie in Form von Wärme oder mechanischer Arbeit (Volumenänderung), aber keine Masse (Stoff) aus. Das Aushärten von Reaktionsharzen im Autoklav (gasdicht verschließbarer Druckbehälter) entspricht einem geschlossenen System.

Offenes System: Ein offenes System tauscht sowohl Stoffe und Energie mit der Umgebung aus. Das Abbrennen von Koks (C) mit Luftsauerstoff (O_2) zu gasförmigen Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder die „Entgiftung" von Motorabgasen beim Durchströmen des Autokatalysators sind Beispiele für offene Systeme. Selbst der Mensch ist aus thermodynamischer Sicht ein offenes System, da er täglich Nahrung zuführen und Stoffwechselprodukte ausscheiden muss, um seine Funktionalität aufrechtzuerhalten.

Chemische Reaktionssysteme werden durch physikalische – messbare und variable – Größen wie Druck (p), Temperatur (T), Volumen (V), Stoffmenge (n), Innere Energie (U) Enthalpie (H), Entropie (S) und Gibbs-Energie (G) beschrieben. Da diese Größen die Eigenschaften des Zustandes beschreiben, unabhängig davon, wie dieser erreicht wurde, werden solche Parameter auch als Zustandsgrößen oder Zustandsvariablen bezeichnet.

8.1 Enthalpie – Maß für Reaktionswärme

Jede chemische Reaktion korreliert mit einem inneren Energiezustand. Die innere Energie (U) steckt in den Teilchen als Rotations-, Schwingungsenergie und als chemische Bindungsenergie zwischen den Atomen. Der **innere Energiezustand** (U) eines chemischen Systems ändert sich, wenn es Wärme (Q) oder mechanische Arbeit (W) mit der Umgebung austauscht. Zuführung von Wärme und/oder Volumenarbeit (Abnahme des Reaktionsvolumens) führt zur Erhöhung, Wärmeabfuhr oder Verrichtung von Volumenarbeit (Zunahme des Reaktionsvolumens) führt zur Abnahme der inneren Energie. Absolutbeträge der inneren Energie lassen sich nicht messen oder berechnen. Da zu- oder abgeführte Wärme (Q) und Volumenarbeit (W) gemessen werden können, lässt sich jedoch die Änderung der inneren Energie (ΔU) bestimmen.

Chemische Reaktionen verlaufen unter Wärmeänderung (Q) und/oder Volumenarbeit (W) ab, sodass die Änderung der inneren Energie chemischer Reaktionen mit folgender Formel erfasst wird:

$$\Delta U = Q + W$$

Chemische Reaktionen laufen häufig in einem offenen Reaktionsgefäß, also bei konstantem Druck (p = const., $\Delta p = 0$), d. h. isobar ab. Die benötigte oder freigesetzte Reaktionswärme einer

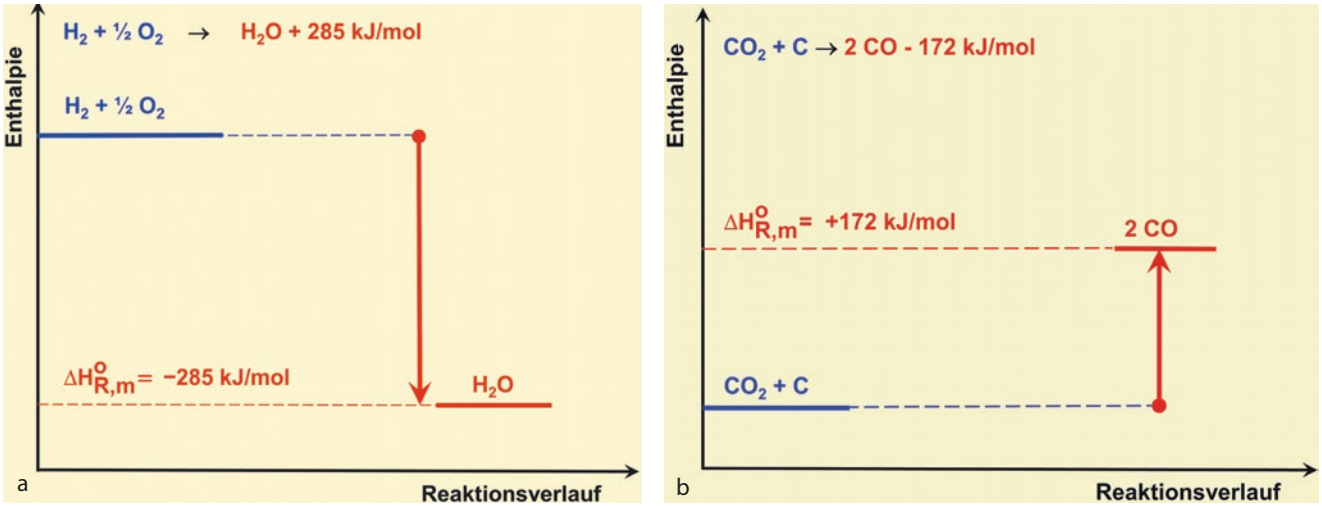


Abb. 8.2 Exotherme Reaktionen geben Reaktionswärme an die Umgebung ab (**a**), bei endothermen Reaktionen muss aus der Umgebung Energie zugeführt werden (**b**)

isobaren Reaktion wird in der Literatur als **Reaktionsenthalpie** (ΔH_R) bezeichnet. Mechanische Arbeit (W) fällt bei chemischen Reaktionen gewöhnlich als Volumenarbeit (Änderung des Reaktionsvolumens) gegen den konstanten Umgebungsdruck an. Volumenarbeit entspricht bei isobaren Reaktionsbedingungen ($\Delta p = 0$) dem Produkt aus Umgebungsdruck (p) und der Änderung des Reaktionsvolumens ($W = p \cdot \Delta V$). Volumenarbeit wird entweder von der Umgebung am System geleistet ($W > 0$, *positives Vorzeichen*), wodurch sich das Reaktionsvolumen verkleinert ($\Delta V < 0$, z. B. gasförmiges Ethen wird zu festem Polyethylen polymerisiert) oder das System leistet sie an der Umgebung ($W < 0$, *negatives Vorzeichen*), wenn z. B. durch Gasentwicklung das Reaktionsvolumen zunimmt ($\Delta V > 0$, z. B. Brennen von Kalkstein: $CaCO_3(f) \rightarrow CaO(f) + CO_2(g)$). Da in der Thermodynamik Energieumsätze aus Sicht des chemischen Systems und nicht umgebungsbezogen betrachtet werden, geht die Volumenarbeit mit einem negativen Vorzeichen in die Gleichung ein. Für eine isobare Reaktion (p = const) ergibt sich:

$$\Delta U = \Delta Q_P - p \cdot \Delta V \xrightarrow{\Delta Q_P = \Delta H_R} \Delta H_R = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) entspricht bei konstantem Druck der Reaktionswärme einer chemischen Reaktion und geht im Wesentlichen auf den Unterschied der Bindungsenergien zwischen den Atomen der Produkt- und Eduktmoleküle zurück. Bei einer **exothermen Reaktion** ($\Delta H_R < 0$, Abb. 8.2a) wird Reaktionswärme freigesetzt und an die Umgebung abgegeben, bei einer **endothermen Reaktion** ($\Delta H_R > 0$, Abb. 8.2b) muss dem System Wärme aus der Umgebung zugeführt werden.

Da die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) von der umgesetzten Stoffmenge abhängt – 2 l Benzin erzeugen beim Verbrennen die doppelte Wärmemenge wie 1 l – müssten in Tabellenwerken für Reaktionsenthalpien stets die umgesetzte Stoffmenge mit angegeben werden. Deshalb wird die Reaktionsenthalpie auf die Stoffmenge 1 mol bezogen und als molare Reaktionsenthalpie ($\Delta H_{R,m}$) angegeben. Um eine noch bessere Vergleichbarkeit zu erzielen, werden molare Reaktionsenthalpien bei Standardbedingung (0 °C, 1,000 bar) als molare Standardreaktionsenthalpien ($\Delta H^0_{R,m}$) tabelliert.

8.1.1 Kalorimeter – Messung von Reaktionsenthalpien

Die Bestimmung von Reaktionsenthalpien erfolgt mit einem Kalorimeter (*calor*, lat. für Wärme). Der Reaktionsbehälter, in dem die chemische Reaktion abläuft, befindet sich in einem Wasserbad, das die freigesetzte Reaktionswärme ($\Delta H_R = Q_W$) aufnimmt bzw. dem die benötigte Reaktionswärme entzogen wird (Abb. 8.3). Durch Messung der Temperaturänderung (ΔT) des Wasserbades kann die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) berechnet werden. Gute Kalorimeter weisen einen guten Wärmeübergang zwischen Reaktionsgefäß

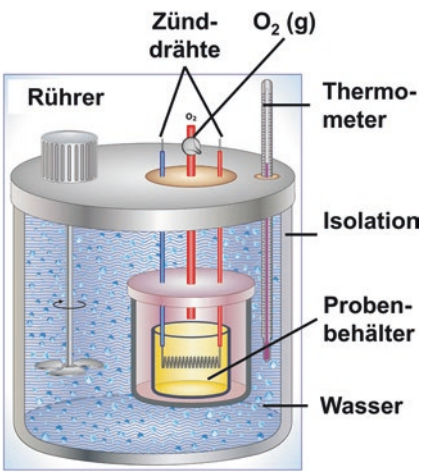


Abb. 8.3 Aufbau eines Kalorimeters (© Fouad A. Saad/Shutterstock)

und Wärmespeicher (Wasserbad) auf und verhindern durch gute thermische Isolation einen Wärmeaustausch mit der „Außenwelt".

Die Reaktionswärme entspricht dann der vom Wasserbad aufgenommenen Wärmemenge und errechnet sich nach folgender Formel:

$$\Delta H_R = \Delta Q_W = -m_W \cdot C_W \cdot \Delta T_W \rightarrow \Delta H_{R,m} = \frac{\Delta H_{R,m}}{n} = -\frac{M_p \cdot m_W \cdot C_W \cdot \Delta T_W}{m_P}$$

Mit:

ΔH_R: Reaktionsenthalpie, kJ
ΔQ_W: Wärme des Wasserbads, kJ
m_W: Masse Wasserbad, kg
C_W: spezifische Wärmekapazität Wasser, kJ/(K · kg)
M_P: molare Masse Probe, g/mol
m_P: Probenmasse, g
ΔT_W: Temperaturänderung Wasserbad, °C

8

Beispiel

In einem Kalorimeter werden 1,2 g Graphit mit 3,2 g Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Das Wärmebad (1,0 l Wasser) erwärmt sich dabei um 9,43 °C. Gesucht wird die molare Reaktionsenthalpie der Reaktion.

$$\Delta H_R = Q_W = -m_W \cdot c_W \cdot \Delta T_W = -1{,}0\ \text{kg} \cdot 4{,}18 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \cdot 9{,}43\ \text{K} = -39{,}4\ \text{kJ}$$

Würde ein Mol Graphit, d. h. 12 g, verbrannt werden, so würde die zehnfache Reaktionswärme, also 394 kJ entstehen. Da diese Reaktionswärme vom chemischen System an die Umgebung, d. h. das Wasserbad abgegeben wird, handelt es sich um eine exotherme Reaktion (Minuszeichen). Die molare Reaktionsenthalpie für die Verbrennung von Graphit zu Kohlenstoffdioxid beträgt somit $\Delta H_{R,m} = -394$ kJ/mol.

8.1.2 Hess'scher Wärmesatz

Die Reaktionswärme von Kohlenstoffmonoxid (CO) ist experimentell nicht bestimmbar, da bei der Verbrennung von Graphit (C) neben Kohlenstoffmonoxid stets auch Kohlenstoffdioxid (CO_2) entsteht. Trotzdem kann die molare Standardreaktionsenthalpie für Kohlenstoffmonoxid mithilfe des Hess'schen Wärmesatzes ermittelt werden.

Der Satz nach Hess besagt, dass molare Reaktionsenthalpien ($\Delta H_{R,m}$) unabhängig vom Reaktionsweg und von der Anzahl der Zwischenstufen sind, sondern ausschließlich vom energetischen Anfangs- und Endzustand der Edukte und Produkte abhängen. Vergleichbar ist dies mit flussabwärts fließendem Wasser. Egal wie das Flussbett verläuft, die maximal nutzbare Wasserkraft wird ausschließlich vom Höhenunterschied bestimmt.

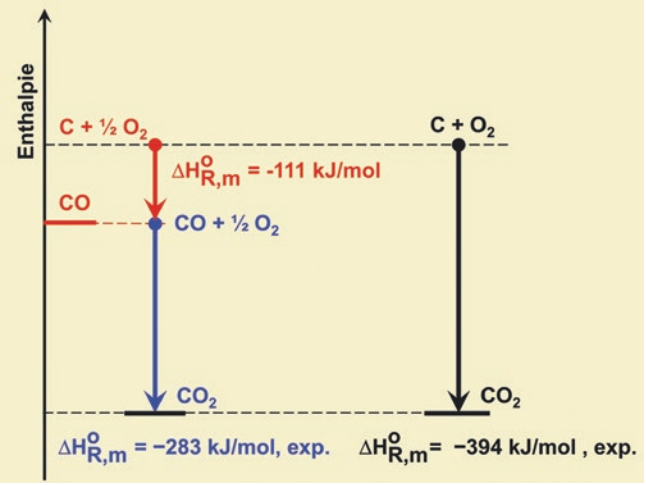


Abb. 8.4 Ermittlung der molaren Standardreaktionsenthalpie für die Reaktion von Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid mithilfe des Hess'schen Wärmesatzes

Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid aus Graphit

Graphit wird mit Sauerstoff (O_2) komplett zu Kohlenstoffdioxid verbrannt und die resultierende Reaktionsenthalpie für diese Reaktion im Kalorimeter gemessen:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta H^o_{R,m} = -394\ \text{kJ/mol}$$

Kohlenstoffmonoxid kann von Kohlenstoffdioxid separiert werden. Reines Kohlenstoffmonoxid reagiert mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid ($CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$), wobei als Standardreaktionsenthalpie $\Delta H^0_{R,m} = -283$ kJ/mol gemessen wird.

Gemäß dem Satz von Hess kann aus der Differenz der Totaloxidation von Graphit zu Kohlenstoffdioxid und der Teiloxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid die fiktive molare Standardreaktionsenthalpie für die Oxidation von Graphit zu Kohlenstoffmonoxid berechnet werden: $\Delta H^o_{R,m} = -394\ \text{kJ/mol} - (-283\ \text{kJ/mol}) = -111\ \text{kJ/mol}$ (Abb. 8.4).

8.2 Entropie *S* – ein Teil der Wärme geht irreversibel verloren

Die Kenntnis, ob eine chemische Reaktion exotherm ($\Delta H_R < 0$) oder endotherm ($\Delta H_R > 0$) ist, lässt keine Aussage darüber zu, ob diese auch freiwillig abläuft. Es gibt exotherme Reaktionen, die erzwungen werden müssen und endotherme Reaktionen, die „freiwillig" ablaufen. So setzt die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff (Knallgas) zwar große Mengen an Energie frei (exotherme Reaktion, ΔH_R = -242 kJ/mol), aber erst wenn sie mit einer Initialzündung gestartet wird. Festes Ammoniumchlorid löst sich ohne äußeres Zutun in Wasser

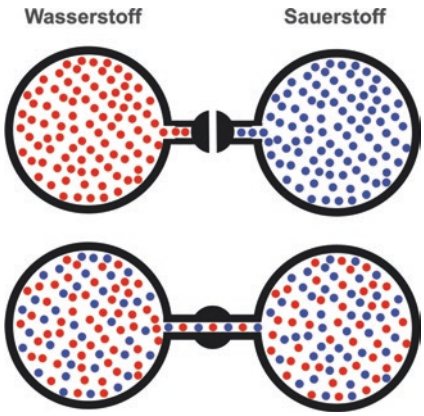


Abb. 8.5 Entropiezunahme durch Spontandiffusion von Wasserstoff und Sauerstoff

unter Abkühlung (endotherme Reaktion, $\Delta H_R = +15$ kJ/mol) auf. Weitere Beispiele für freiwillig ablaufende endotherme Prozesse sind:

- das Lösen eines Stück Würfelzuckers in Kaffee.
- Vermischen zweier getrennter Gase miteinander, sobald die einzelnen Gasbehälter miteinander verbunden werden (Abb. 8.5).

Neben der Reaktionsenthalpie muss es noch eine weitere Triebkraft geben, die chemische bzw. physikalische Vorgänge in eine Richtung treibt. Bei genauer Betrachtung der freiwillig ablaufenden Phänomene fällt auf, dass auf Teilchenebene der Abstand, die „Unordnung" zunimmt. So lag vor dem Auflösen Ammoniumchlorid im hochgeordneten, kristallinen Zustand vor, während danach freibewegliche Ammonium- und Chloridionen in wässriger Lösung vorhanden sind.

In der Thermodynamik wird das molekulare Unordnungspotential, d. h. die Anzahl an Möglichkeiten eines Systems sich anordnen zu können (Beliebigkeit), durch die sogenannte Entropie (*S*) ausgedrückt. Wenn größtmögliche Ordnung vorherrscht, dann ist die Entropie null. Die Entropie (*S*) ist wie die Enthalpie (*H*) und die innere Energie (*U*) eine Zustandsgröße und ihre Änderung somit nur vom Anfangs- und Endzustand des chemischen Systems abhängig. Absolutwerte für die Entropie (*S*) können nicht bestimmt werden, lediglich Entropiedifferenzen (ΔS).

Entropie und Wärme sind untrennbar miteinander verknüpft. Im geschlossenen System lässt sich Entropie weder vernichten noch umkehren, somit ist die Wärmeenergie ($\Delta Q = T \cdot \Delta S$), die für die Entropiezunahme verbraucht wurde, in regellose, irreversible Molekularbewegung (Reibungswärme, Wärmebewegung) übergegangen und steht als nutzbare Energie z.B. für mechanische Arbeit nicht mehr zur Verfügung. Die Einheit der Entropie ist Joule pro K (J/K).

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \rightarrow \Delta Q = T \cdot \Delta S$$

ΔS: Entropieänderung, J/K
ΔQ: Wärme, J
T: absolute Temperatur, K

Die Formel ist plausibel, da die Entropieänderung zur übertragenen Wärme (Zunahme der Beliebigkeit des Systems) proportional ist und andererseits sich zur Temperatur invers verhält. Größtmögliche Ordnung ist im perfekten Kristall am absoluten Nullpunkt (T = −273, 15 °C = 0 K) gegeben. Jedes Atom nimmt seinen ihm zugedachten Platz ein, sodass die molare Entropie (S_m) aller Stoffe am absoluten Nullpunkt 0 J/(mol · K) beträgt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Entropie durch Erwärmung zu. Die Entropie nimmt insbesondere bei den Phasenübergängen von fest zu flüssig und von flüssig zu gasförmig sprunghaft zu, da die Teilchen dabei wesentlich mobiler werden und sich mehr und mehr Möglichkeiten von wechselseitigen Molekülanordnungen ergeben. Das spiegelt sich im Vergleich der molaren Entropien von Eis, Wasser und Wasserdampf (Abb. 8.6) wieder. So erhöht sich die molare Entropie beim Übergang von Eis zu Wasser bei 0°C um 22 J/(mol · K) und beim Verdunsten flüssigen Wassers von 100°C zu Wasserdampf von 100°C um 109 J/(mol · K). Zu Vergleichszwecken wird die molare Entropie meist stoffmengenbezogen bei Standardbedingungen (S^0_m) tabelliert.

Bei jeder chemischen Reaktion ändern sich die Zustandsmöglichkeiten (Ordnung) des Reaktionssystems (Ausgangstoffe, Produkte, Lösemittel) und damit die Entropie. So wächst die Entropie mit Zunahme der Temperatur, des Reaktionsvolumens und der Teilchenzahl an ($\Delta S_R > 0$). Letzteres ist der Fall, wenn Feststoffe in einem Lösemittel gelöst werden oder wenn die Anzahl der Moleküle durch die chemische Reaktion selbst zunimmt. Die molare Standardreaktionsentropie ($\Delta S^0_{R,m}$) einer chemischen Reaktion entspricht der Differenz der Summe der molaren Standardentropien der Produkte minus der Summe der molaren Standardentropien der Ausgangsstoffe bei Standardbedingungen unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren.

Abb. 8.6 Eis, Wasser, Wasserdampf – die Entropie nimmt mit der Beweglichkeit der Wassermoleküle zu (© Tim UR/Fotolia, EpicStockMedia/Shutterstock, Igor Mojzes/Fotolia)

Tab. 8.2 Gründe für Entropieänderungen (ΔS) in chemischen Systemen

Entropiezunahme ($\Delta S_R > 0$) eines chemischen Systems	Entropieabnahme ($\Delta S_R < 0$) eines chemischen Systems
Temperaturerhöhung, Moleküle bewegen sich schneller	Temperaturerniedrigung, Moleküle bewegen sich langsamer
Überführung eines Feststoffes in eine Flüssigkeit oder ein Gas	Kristallisation von Feststoffen aus deren Lösungen bzw. Kondensation von Gasen
Freisetzen von Gasen durch die Reaktion, z. B. Brennen von Kalkstein	Reaktion eines Feststoffes mit einem Gas, z. B. Ausfällen von Kalkmilch mit Kohlenstoffdioxid
Aufspalten eines großes Moleküls in kleinere Moleküle, z. B. Cracken von Erdöl	Verbinden vieler kleiner Moleküle zu einer einzigen Kette, z. B. Polymerisation
Lösen von Feststoffen in Lösemitteln, z. B. Auflösen von Salzen in Wasser	Einengen von Reaktionslösungen auf kleinere Volumina
Volumenvergrößerung durch Verkleinern des Reaktionsdruckes	Komprimieren des Reaktionsraumes durch Druckerhöhung

Bei chemischen Reaktionen in offenen Systemen können zwei Fälle eintreten (Tab. 8.2):

- Entropieerhöhung ($\Delta S > 0$), verbraucht einen Teil ($Q = T \cdot \Delta S$) der Reaktionswärme ΔH_R auf,
- Entropieabnahme ($\Delta S < 0$) führt dem Reaktionsgemisch Wärme zu.

Exkurs 8.1

Entropie und Leben

Lebewesen wie Pflanzen, Tiere und Mensch entsprechen hochgeordneten Strukturen geringer Entropie. Dieser energetisch ungünstige Zustand ($\Delta G > 0$, ► Abschn. 8.3) ist im Widerspruch zu der Beobachtung, dass das Universum (isoliertes System!) eine Tendenz zur Entropiemaximierung aufweist.

Der Mensch als offenes System kann seinen Zustand hoher Ordnung resp. geringer Entropie nur durch tägliche Nahrungsaufnahme mit einem physiologischen Brennwert von 2500 Kilokalorien aufrechterhalten. Dazu wird in den Zellen energiereiche aber, entropiearme Nahrung, z. B. Kohlenhydrate und Fette, unter Energiefreisetzung ($\Delta H_R < 0$) in die energiearmen Moleküle Kohlenstoffdioxid und Wasser verstoffwechselt. Diese Abfallprodukte hoher Entropie werden mittels Blutkreislauf und Gasaustausch letztendlich über die Lunge an die Umwelt abgegeben. Die in den Zellen freigesetzte Energie wird für die körperliche Mobilität, den Erhalt oder Aufbau von Zell-, Muskelstrukturen etc. genutzt. Zusammengefasst kann der Mensch als hochgeordnetes Wesen nur aufgrund regelmäßiger Energiezufuhr (Nahrung) und Entropieabgabe (Ausatmen von Kohlenstoffdioxid und Wasser) existieren. Allgemein gilt, um ein System zu ordnen ($\Delta S < 0$), muss Energie aufgebracht werden. Familien mit Kleinkindern können ein Lied davon singen.

8.3 Gibbs-Energie – Enthalpie und Entropie werden zu einer Kennzahl verknüpft

Der amerikanische Physiker Gibbs (1839–1903) verknüpfte 1875 als erster Reaktionsenthalpie und -entropie:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad \text{Gibbs-Helmholtz-Gleichung}$$

$$\Delta G^0_{R,m} = \Delta H^0_{R,m} - T \cdot \Delta S^0_{R,m}$$

ΔG_R: Gibbs-Energie, freie Reaktionsenthalpie, J
ΔH_R: Reaktionsenthalpie, J
$T \cdot \Delta S_R$: Energieänderung durch Entropieänderung, J
$\Delta G^0_{R,m}$: molare, freie Standardreaktionsenthalpie, J/mol
$\Delta H^0_{R,m}$: molare Standardreaktionsenthalpie, J/mol
$\Delta S^0_{R,m}$: molare Standardreaktionsentropie, J/mol · K

Zum besseren Verständnis der Gibbs-Helmholtz-Gleichung sei daran erinnert, dass von der Reaktionsenthalpie (ΔH_R) der Energiebetrag ($T \cdot \Delta S_R$) zwangsweise in (Reibungs-)Wärme an die Umgebung überführt wird und als nutzbare Arbeit verloren geht. Nur die freie Reaktionsenthalpie (ΔG_R) kann in jegliche andere Energieform (reversible Wärme, Volumenarbeit, elektrische Energie etc.) umgewandelt und genützt werden. Anders ausgedrückt, die Gibbs-Helmholtz Gleichung besagt, dass die tatsächlich nutzbare Energie (ΔG_R) meist kleiner ist als die Reaktionsenthalpie (ΔH_R).

Die Gibbs-Energie ist ein direktes Maß für die treibende Kraft einer chemischen Reaktion. Ob eine chemische Reaktion freiwillig abläuft, ergibt sich aus dem Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie:

$\Delta G_R < 0$ Exergonische Reaktion – kann freiwillig ablaufen.
$\Delta G_R = 0$ Reaktion befindet sich im Gleichgewicht.
$\Delta G_R > 0$ Endergonische Reaktion – läuft nicht freiwillig ab, sondern nur unter Energiezufuhr.

Da sowohl exotherme ($\Delta H_R < 0$) als auch endotherme Reaktionen ($\Delta H_R > 0$) unter Entropiezunahme ($\Delta S > 0$) oder Entropieabnahme ($\Delta S < 0$) ablaufen können, geben sich unter Berücksichtigung der absoluten Temperatur (T) sechs verschiedene Szenarien für die Gibbs-Energie.

Bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen ist für die meisten chemischen Reaktionen der Einfluss der Entropie vernachlässigbar ($\Delta G_R \approx \Delta H_R$). Das heißt exotherme Reaktionen können spontan ablaufen und endotherme Reaktionen verhalten sich meist endergonisch (Tab. 8.3). Bei sehr hohen Temperaturen verliert die Reaktionsenthalpie an Gewicht ($\Delta G_R \approx T \cdot \Delta S_R$), sodass nur noch Reaktionen mit zunehmender Entropie freiwillig ablaufen.

8.4 Massenwirkungsgesetz – reversible Reaktionen im Gleichgewichtszustand

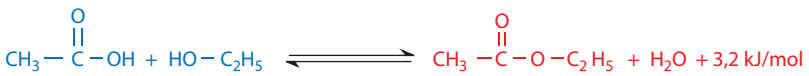
Viele chemische Reaktionen verlaufen nicht vollständig ab, sondern enden in einem Gleichgewicht zwischen Reaktionsprodukten und Ausgangsstoffen. **Gleichgewichtsreaktionen** werden

Tab. 8.3 Reaktionsenthalpie, Temperatur und Reaktionsentropie entscheiden, ob chemische Reaktionen freiwillig ablaufen

Reaktionsenthalpie ΔH_R	Reaktionsentropie ΔS_R	Absolute Temperatur T	Freie Reaktionsenthalpie ΔG_R	Reaktion verläuft	Beispiel
<0, exotherm	>0, Zunahme	Egal	<0, exergonisch	Freiwillig	$H_2 + SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2$
<0, exotherm	<0, Abnahme	Niedrig	<0, exergonisch	Freiwillig	$n\ C_2H_4 \rightleftarrows -[C_2H_4]_n-$
<0, exotherm	<0, Abnahme	Hoch	>0, endergonisch	Nicht freiwillig	$O_2 + 2\ SO_2 \rightleftarrows 2\ SO_3$
>0, endotherm	<0, Abnahme	Egal	>0, endergonisch	Nicht freiwillig	$6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightleftarrows C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$
>0, endotherm	>0, Zunahme	Niedrig	>0, endergonisch	Nicht freiwillig	
>0, endotherm	>0, Zunahme	Hoch	<0, exergonisch	Freiwillig	$C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO$

$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R$

durch einen Doppelpfeil symbolisiert. Ein Beispiel ist die Bildung des Lösemittels Essigsäureethylester aus den Edukten Essigsäure und Ethanol in Gegenwart einer katalytischen Menge Säure.



Essigsäure + Ethanol — Essigsäureethylester + Wasser

und zu den Ausgangsstoffen Essigsäure und Ethanol „verseifen" (Rückreaktion). Zu einem bestimmten Zeitpunkt tritt der Zustand ein, dass die Anzahl der sich bildenden Estermoleküle (Hinreaktion) und die Anzahl der zerfallenden Estermoleküle (Rückreaktion) sich die Waage halten, sodass sich das Verhältnis Ausgangsstoffe zu Reaktionsprodukte nicht mehr ändert. Obwohl die Reaktion von außen betrachtet zum Stillstand gelangt ist, zerfallen nach wie vor auf Molekülebene genauso viele Estermoleküle, wie neue entstehen. Es liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor. Das Gleichgewicht stellt sich unabhängig davon ein, ob die Annäherung von der Richtung Ausgangsstoffe Essigsäure und

Hinreaktion

Für die Reaktion von 1 mol Essigsäure und 1 mol Ethanol zu Essigsäureethylester ist die zeitlich zunehmende Menge an Essigsäureethylester und Wasser als rote Linie in Abb. 8.7 wiedergegeben. Nach einer Reaktionszeit von ca. 1,6 Stunden hat sich ein Gleichgewicht von 0,666 mol Reaktionsprodukten und 0,333 mol Ausgangsstoffen eingestellt (Abb. 8.8b). Selbst noch so lange Reaktionszeiten verändert die Zusammensetzung der Reaktionslösung nicht mehr.

Rückreaktion

Wird 1 mol reiner Essigsäureethylester mit 1 mol Wasser und einer katalytischen Menge Säure vermischt, so zerfällt der Ester allmählich in seine Ausgangsstoffe Essigsäure und Ethanol. Diese sogenannte Verseifungsreaktion schreitet so lange voran, bis sich wieder das Gleichgewicht von 0,666 mol Essigsäureethylester/Wasser und 0,333 mol Essigsäure/Ethanol (Abb. 8.8b) eingestellt hat.

Wie ist das zu verstehen?

Anfänglich reagieren Essigsäure und Ethanol zu Ester und Wasser (Hinreaktion). Mit fortschreitender Reaktion nehmen die Stoffmengen an Ethanol und Essigsäure mehr und mehr ab (Abb. 8.7, blaue Linie) und die Stoffmengen von Ester und Wasser stetig zu (Abb. 8.7, rote Linie). Mit zunehmender Zeit steigt dadurch die Wahrscheinlichkeit, dass Ester- und Wassermoleküle kollidieren

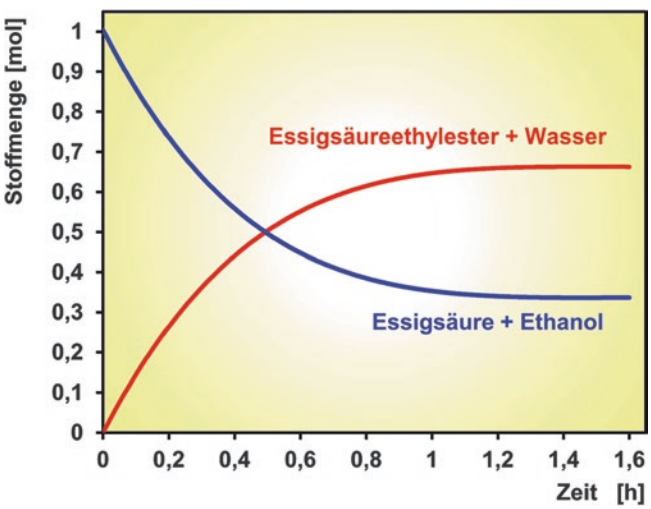


Abb. 8.7 Konzentrationsverläufe bei der Veresterung von Essigsäure mit Ethanol

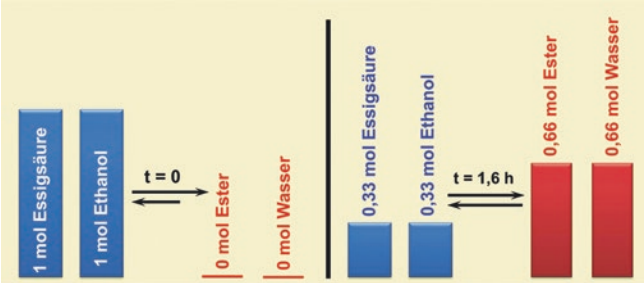


Abb. 8.8 Konzentrationsverhältnisse zu Beginn der Reaktion (**a**) und nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes (**b**)

Ethanol oder der Produktseite Ester und Wasser erfolgt. Das Gleichgewicht liegt auf Seite des Esters, da die Esterbildung (Hinreaktion) mit höherer Geschwindigkeit erfolgt als die Verseifung des Esters zu Ethanol und Essigsäure Rückreaktion, Abb. 8.9, ► Exkurs 8.2).

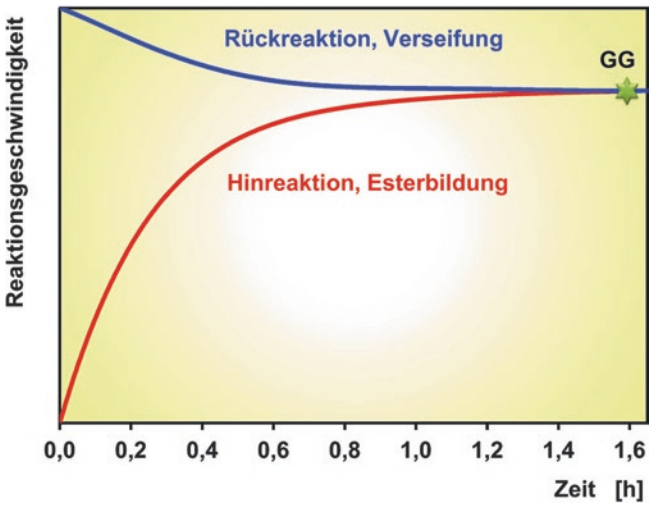


Abb. 8.9 Im Gleichgewicht (GG) verseifen pro Zeiteinheit genauso viele Estermoleküle, wie neue entstehen

Exkurs 8.2

Apfelkrieg – Beispiel für ein dynamisches Gleichgewicht

Der sogenannte Apfel-Krieg, beschrieben von Dickerson und Geis in *Chemie – eine lebendige und anschauliche Einführung*, Verlag Chemie, dient zur Verdeutlichung der Lage eines dynamischen Gleichgewichts. Ein Apfelbaum steht genau auf der Grundstückgrenze zweier Gärten. Im Herbst fallen je 20 wurmstichige Äpfel in die beiden Gärten (Abb. 8.10a). Der rechte Garten gehört einem 25-jährigen Sportler, der linke einem 75-jährigen Senior. Beide wollen die faulen Äpfel loswerden und werfen diese in Nachbars Garten. Da der Sportler wesentlich flinker ist als der Senior, nehmen mit der Zeit die Äpfel im Garten des Seniors zu. Nach einiger Zeit stellt sich jedoch ein Gleichgewicht von 32 Äpfeln im linken Garten des Seniorsund 8 Äpfeln im rechten Garten des Sportlers (Abb. 8.10b) ein, obwohl die beiden Männer nach wie vor Äpfel in den jeweils anderen Garten werfen. Da die Wege für den schnelleren Sportler aufgrund der geringeren Anzahl an Äpfeln in seinem Garten länger werden, während sie für den langsameren Senior kürzer wurden, wirft im Gleichgewicht der Senior genauso viele Äpfel pro Zeiteinheit über den Zaun wie der Sportler. Die Anzahl an Äpfeln in den einzelnen Gärten ändert sich nicht mehr. Die Gleichgewichtskonstante der Äpfel beträgt K = Äpfel Senior / Äpfel Sportler = 32/8 = 4.

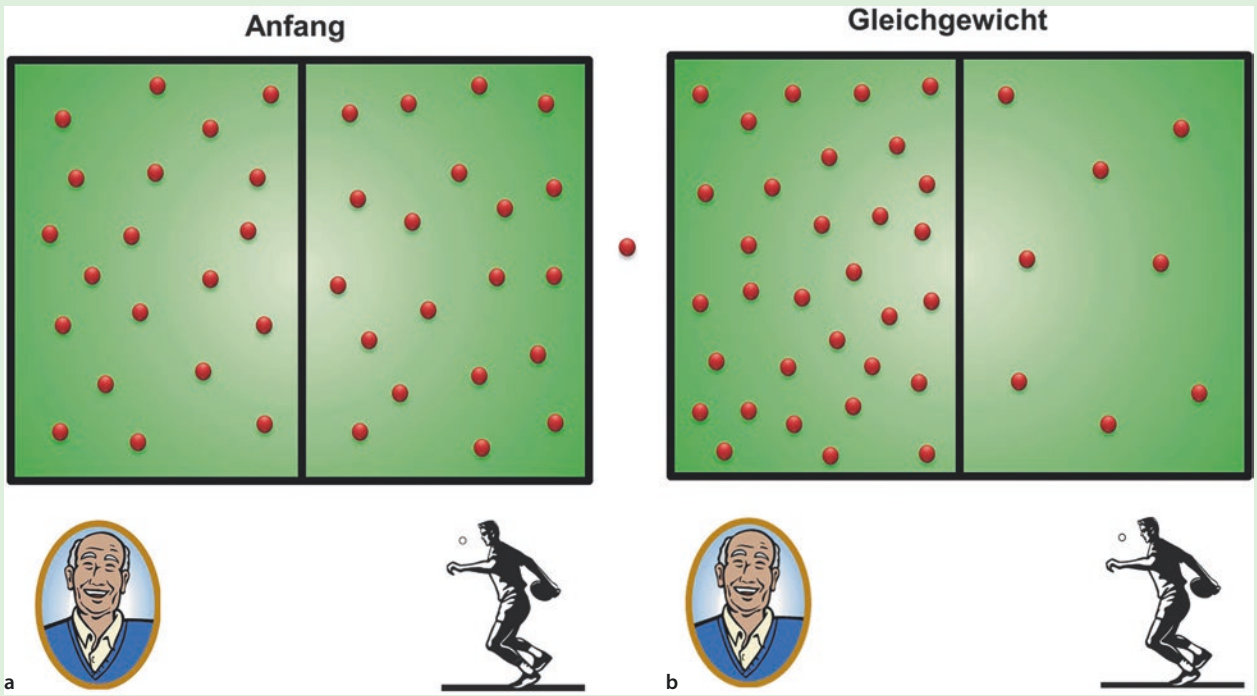


Abb. 8.10 Apfelkrieg, (**a**) Anfang, (**b**) Gleichgewicht, die Anzahl der Äpfel ist im Gleichgewichtszustand im Garten des Sportlers (rechts) kleiner als im Garten des Seniors (links)

Die Lage chemischer Gleichgewichte lässt sich durch das **Massenwirkungsgesetz** (MWG) beschreiben. Dabei werden die Konzentrationen der Reaktionsprodukte unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren (υ) als Produkt in den Zähler und die Konzentrationen der Ausgangsstoffe als Produkt in den Nenner geschrieben (siehe ► Exkurs 8.2 für ein anschauliches Beispiel). Die Konzentrationen flüssiger Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte werden in mol/l und für gasförmige Stoffe in bar angegeben. Für eine definierte Temperatur ist das MWG eine konstante Größe. Dieses konstante Verhältnis wird mit der Gleichgewichtskonstante *K* bezeichnet.

Somit ergibt sich für eine allgemeine chemische Gleichung mit den Ausgangsstoffen A und B und den Reaktionsprodukten C und D die Gleichgewichtskonstante *K* wie folgt:

$$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D \quad \Rightarrow \quad K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Für $K \gg 1$ überwiegen die Reaktionsprodukte C und D, während für $K \ll 1$ das Gleichgewicht weit auf Seite der Ausgangsstoffe A und B liegt, also kaum Umsatz zu Reaktionsprodukten stattgefunden hat.

Beispiel 1

Für die Reaktion von Ethanol und Essigsäure zu Essigsäureethylester und Wasser ergibt sich folgende Gleichung (a = b = c = d = 1):

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Essigsäure}] \cdot [\text{Ethanol}]}$$

Setzen wir die Stoffmengen im Gleichgewicht der Essigsäureethylesterreaktion (■ Abb. 8.8b) ein, dann erhalten wir als Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{0{,}666\ \text{mol} \cdot 0{,}666\ \text{mol}}{0{,}333\ \text{mol} \cdot 0{,}333\ \text{mol}} = 4$$

Beispiel 2

Bei äquimolarem Einsatz von Ethanol und Essigsäure werden 66,6 % Ester gebildet. Wieviel Ester wird gebildet, wenn durch wasserentziehende Maßnahmen der Wassergehalt auf 0,01 mol einreguliert werden kann.

$$K = \frac{x\ \text{mol} \cdot 0{,}01\ \text{mol}}{(1-x)\ \text{mol} \cdot (1-x)\ \text{mol}} = 4 \quad \rightarrow \quad 0{,}01 \cdot x = 4 \cdot (1 - 2 \cdot x + x^2)$$

Auflösen nach x^2 ergibt: $4 \cdot x^2 - 8{,}01 \cdot x + 4 = 0 \rightarrow x^2 - \frac{8{,}01}{4} \cdot x + 1 = 0$

$$x_{1,2} = \frac{8{,}01}{4 \cdot 2} \pm \sqrt{\left(-\frac{8{,}01}{4 \cdot 2}\right)^2 - 1} = 1{,}00125 \pm 0{,}0500\ \text{mol}$$

$$\Rightarrow \quad x_1 = 1{,}051\ \text{mol} \quad x_2 = 0{,}951\ \text{mol}$$

Nur die zweite Lösung ist chemisch sinnvoll. D. h. wenn es gelingt, den Wassergehalt im Gleichgewicht niedrig zu halten, werden statt 0,67 mol (Beispiel 1) 0,95 mol Ester gebildet (siehe auch ► Abschn. 8.5.2).

Sowohl die Veresterungs- als auch die Verseifungsreaktion im Beispiel verlaufen spontan, d. h. unter Freisetzung von Gibbs-Energie ($\Delta G_R < 0$, ■ Abb. 8.11). Die Gibbs-Energie erreicht für die Hin- und Rückreaktion im Gleichgewichtszustand ein Minimum ($\Delta G_R = 0$). Da bei der Esterreaktion mehr Energie freigesetzt wird als bei der Verseifungsreaktion, liegt das Gleichgewicht auf Seite des Esters (67 %, ■ Abb. 8.11).

Insgesamt wird im Gleichgewicht die molare Standard-Gibbs-Energie von

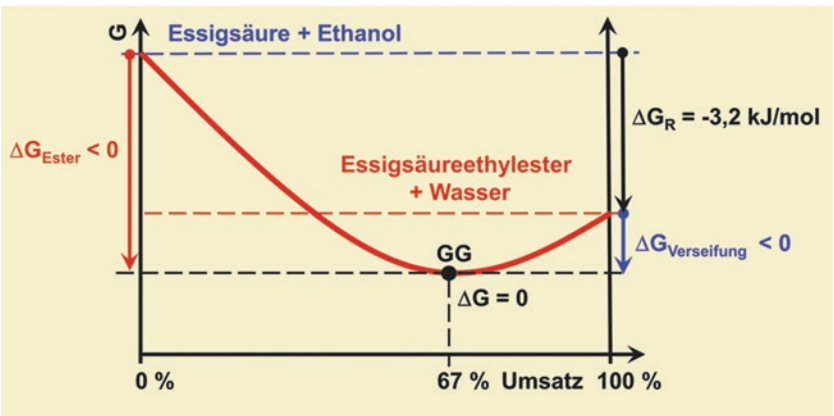
$$\Delta G^0_{R,\,m} = \Delta G^0_{\text{Ester},\,m} - \Delta G^0_{\text{Verseifung},\,m} = -3{,}2\ \text{kJ/mol}$$

freigesetzt. Zwischen der molaren Standard-Gibbs-Energie und der Gleichgewichtskonstante gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta G^0_{R,\,m} = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

ΔG^0_R: molare Standard-Gibbs-Energie, J/mol
R: allgemeine Gaskonstante, Naturkonstante, J/(mol · K)
T: absolute Temperatur, K
K: Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion

Wird die Gleichgewichtskonstante für die Essigsäureethylesterreaktion verwendet, dann errechnet sich die molare Standard-Gibbs-Energie zu:



■ **Abb. 8.11** Die Gibbs-Energie erreicht im Gleichgewicht ein Minimum

$$\Delta G_R^0 = -8{,}314\,\frac{J}{K\cdot mol}\cdot 273{,}15\ K\cdot \ln(4)$$
$$= -3.148\ J/(Kmol) = -3{,}2\ kJ/mol$$

Umgekehrt lässt sich für eine gegebene Standard-Gibbs-Energie die Lage des Gleichgewichts errechnen.

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0_{R,\,m}}{R\cdot T}}$$

8.5 Lage des chemischen Gleichgewichts – das Prinzip von Le Chatelier

Le Chatelier hat bereits im 19. Jahrhundert das **Prinzip des kleinsten Zwanges** formuliert: „*Wird auf ein chemisches Gleichgewicht Zwang durch Druck-, Stoffmengen- oder Temperaturänderung ausgeübt, dann weicht dieses dem Zwang durch Einstellen eines neuen Gleichgewichts aus.*“

8

8.5.1 Druckänderung

Während Feststoffe und Flüssigkeiten nicht komprimierbar sind, hängt das Volumen von Gasen stark vom Druck ab. Eine Verdoppelung des Druckes führt zur Halbierung des Gasvolumens (▶ Abschn. 6.2.1.1). Gleichgewichte chemischer Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, werden deshalb durch Druckerhöhung zur Seite mit dem geringeren Volumen verschoben. Das System weicht dadurch dem äußeren Zwang aus, bis sich wieder ein neues Gleichgewicht eingestellt hat.

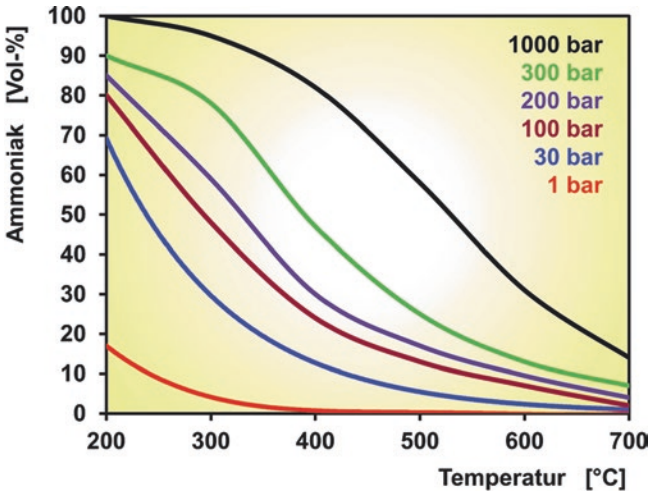
Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Synthese von Ammoniak (NH_3) aus Wasserstoff und Stickstoff nach dem Haber-Bosch-Prozess (▶ Abschn. 12.5.2). Die exotherme Reaktion erfolgt katalytisch bei 500 °C und 250 bar Druck gemäß folgender stöchiometrischen Gleichung:

$$N_2 + 3\,H_2 \underset{\text{endotherm}}{\overset{\text{exotherm}}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_3 + E$$

Da die Reaktion exotherm abläuft, liegt das Gleichgewicht bei Normalbedingungen auf Seite des Ammoniaks. Um hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen, muss die Reaktion jedoch bei 500 °C durchgeführt werden. Dadurch verlagert sich das Gleichgewicht der exothermen Reaktion zu den Ausgangsstoffen Stickstoff und Wasserstoff (■ Abb. 8.12). Durch Erhöhung des Druckes auf 250 bar wird das Gleichgewicht wieder mehr Richtung Ammoniak verschoben, da 2 mol gasförmiger Ammoniak nur die Hälfte des Volumens im Vergleich zu den 4 mol Ausgangsstoffen Stickstoff und Wasserstoff einnehmen.

8.5.2 Stoffmengenänderung

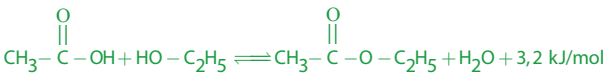
Da die Gleichgewichtskonstante (K) einer chemischen Reaktion für eine gegebene Temperatur konstant ist und nicht von den einzelnen Stoffmengen abhängt, kann die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Gleichgewicht durch Zugabe bzw. Entfernung eines Reaktionspartners verändert werden. Entfernt man beispielsweise Wasser aus dem Reaktionsgemisch der Essigsäureethylesterreaktion (▶ Abschn. 8.4), dann erfolgt keine Rückreaktion (Verseifungsreaktion) mehr, sodass die Ausgangsstoffe vollständig zu Ester abreagieren. Eine vermehrte Esterbildung kann aber auch durch eine höhere Ethanolmenge erreicht werden.



■ **Abb. 8.12** Ammoniakmenge in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Beispiel – Gleichgewichtsverschiebung durch höhere Menge Ausgangsstoffe

1 mol Essigsäure wird in 10 mol Ethanol gelöst und die Reaktion mit einer katalytischen Menge Säure gestartet. Die Gleichgewichtskonstante der Esterbildung beträgt 4.



Die Gleichgewichtskonstante beschreibt die Stoffmengen der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte im chemischen Gleichgewicht.

$$K = \frac{[\text{Ester}]\cdot[\text{Wasser}]}{[\textit{Essigsäure}]\cdot[\text{Ethanol}]} = 4$$

Da die Stoffmenge des Esters im Gleichgewicht unbekannt ist, wird der Platzhalter x eingeführt. Wenn x mol Ester gebildet werden, entstehen auch x mol Wasser, außerdem werden jeweils x mol Essigsäure und Ethanol verbraucht. Eingesetzt in das Massenwirkungsgesetz ergibt sich:

$$K = \frac{x\cdot x}{(1-x)\cdot(10-x)} = 4$$

Auflösen des Bruches und Ausmultiplizieren der Klammern ergibt:

$$x^2 = 4\cdot(1-x)\cdot(10-x) \Rightarrow x^2 = 4\cdot(10-x-10\cdot x+x^2)$$
$$\Rightarrow x^2 = 40-44\cdot x+4\cdot x^2$$

Umstellen ergibt:

$$3 \cdot x^2 - 44 \cdot x + 40 = 0 \quad \Rightarrow \quad x^2 - \frac{44}{3} \cdot x + \frac{40}{3} = 0$$

Dabei handelt es sich um eine quadratische Gleichung, mit der allgemeinen Lösung:

$$x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$$

Mit p = −44/3 und q = 40/3 folgt:

$$x_{1,2} = -\frac{-44}{2 \cdot 3} \pm \sqrt{\left(\frac{-44}{2 \cdot 3}\right)^2 - \frac{40}{3}} = \frac{44}{6} \pm \sqrt{\frac{1936}{36} - \frac{480}{36}}$$

$$\Rightarrow x_{1,2} = \frac{44}{6} \pm \frac{\sqrt{1456}}{6} = \frac{44 \pm \sqrt{1456}}{6} \Rightarrow$$

$$x_1 = 0{,}974 \text{ mol} \quad (x_2 = 13{,}693 \text{ mol})$$

Die mathematisch richtige, aber chemisch sinnlose Lösung x_2 wird verworfen, da aus 1 mol Essigsäure maximal 1 mol Ester entstehen kann. Somit liegen im Gleichgewicht 0,974 mol Ester und Wasser vor. Die Mengen der Ausgangsstoffe im Gleichgewichtszustand betragen 0,026 mol Essigsäure und 9,026 mol Ethanol (Tab. 8.4). Durch die Erhöhung der Ethanolmenge von 1 auf 10 mol erhöht sich die Ausbeute an Ester von 66,6 auf 97,4 %.
Wir können die Plausibilität des Ergebnisses überprüfen, indem wir die Stoffmengen des neuen Gleichgewichts in das Massenwirkungsgesetz einsetzen. Die Gleichgewichtskonstante muss unverändert 4 sein.

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Essigsäure}] \cdot [\text{Ethanol}]} = \frac{0{,}974 \text{ mol} \cdot 0{,}974 \text{ mol}}{0{,}026 \text{ mol} \cdot 9{,}026 \text{ mol}} = 4, \text{q. e. d.}$$

8.5.3 Temperaturänderung

Die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff verläuft exotherm, also unter Energieabgabe. Die Rückreaktion – der Zerfall von Ammoniak in die Ausgangsstoffe – ist dagegen eine endotherme Reaktion.

$$N_2 + 3\,H_2 \underset{\text{endotherm}}{\overset{\text{exotherm}}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_3 + E$$

Tab. 8.4 Stoffmengen der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte zu Reaktionsbeginn und nach Einstellen des Gleichgewichtes

	Reaktionsbeginn (mol)	Gleichgewicht (mol)
Essigsäure	1	0,026
Ethanol	10	9,026
Essigsäureethylester	0	0,974
Wasser	0	0,974

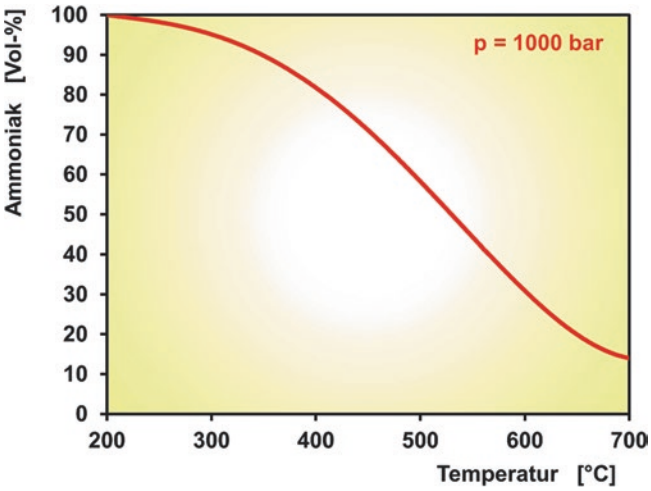


Abb. 8.13 Temperaturerhöhung verschiebt das Ammoniak-Gleichgewicht in Richtung der Ausgangsstoffe Stickstoff und Wasserstoff

Wird dem Ammoniaksystem Wärme zugeführt, gleichbedeutend mit einer Temperaturerhöhung, versucht dieses dem Zwang durch Verschiebung zur wärmeverbrauchenden, endothermen Seite hin auszuweichen (Abb. 8.13). Es stellt sich ein neues Gleichgewicht mit höheren Stoffmengen der Ausgangsstoffe Wasserstoff und Stickstoff und niedrigerer Produktmenge Ammoniak ein.

Allgemein führt eine Temperaturerhöhung zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes hin zur Seite des Wärmeverbrauchs (endotherme Reaktion), während eine Temperaturabsenkung das Gleichgewicht zur Seite der Wärmeerzeugung (exotherme Reaktion) verschiebt.

Zusammenfassend kann man feststellen,

- dass durch Druckerniedrigung die Reaktion mit einhergehender Volumenzunahme, durch Druckerhöhung die Reaktion mit einhergehender Volumenabnahme begünstigt wird.
- dass durch Stoffmengenerhöhung der Ausgangsprodukte oder Entfernung eines Reaktionsproduktes die Ausbeute an Reaktionsprodukten erhöht wird.
- dass durch Kühlung exotherme Reaktionen und durch Wärmezufuhr endotherme Reaktionen begünstigt werden.

8.6 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Thermodynamik, chemisches System, innere Energie, Reaktionsenthalpie, Kalorimeter, endotherme Reaktion, exotherme Reaktion, molare Reaktionsenthalpie, Hess'scher Wärmesatz, Entropie, Standardbedingungen, absolute Temperatur, Gibbs-Energie, Gibbs-Helmholtz-Gleichung, exergonische Reaktion, endergonische Reaktion, dynamisches Gleichgewicht, Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier.

Verständnisfragen

Übung 1

Erläutern Sie den Unterschied zwischen einem isolierten, geschlossenen und offenen chemischen System. Führen Sie je ein Beispiel aus der Chemie an.

Übung 2

Was ist unter innerer Energie eines chemischen Systems zu verstehen?
Was versteht man unter molarer Reaktionsenthalpie?

Übung 3

Was ist ein Kalorimeter? Wofür verwendet man es?
Um Eis von 0 °C in Wasser von 0 °C überzuführen, werden 334 kJ pro Kilogramm Eis benötigt. Um wie viel °C erwärmt sich die gleiche Menge Wasser, wenn nochmals 334 kJ Wärme zugeführt werden?

Übung 4

Erklären Sie für die Knallgasreaktion $H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O + E$ die Begriffe exotherme und endotherme Reaktion mithilfe einer Graphik.
Die Reaktion verläuft exergonisch mit $\Delta G^0_{R,\,m} = -228{,}6\ \text{kJ/mol}$ für Wasserdampf. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante und interpretieren Sie das Ergebnis.

Übung 5

Erklären Sie anhand eines Beispiels den Nutzen des Hess'schen Wärmesatzes. Führen sie hierfür eine Internetrecherche durch.

Übung 6

Absolute Temperatur und absoluter Nullpunkt der Temperaturskala sind innig miteinander verbunden. Drücken sie den absoluten Nullpunkt in °C aus.

Übung 7

Was versteht man unter Entropie? Wie verändert sich die Entropie beim Auflösen eines Salzes in Wasser, bei Temperaturerhöhung, bei der Ammoniaksynthese und bei der Sublimation eines Feststoffes?

Übung 8

Wie ist die Gibbs-Energie definiert und welche grundsätzliche Aussage über eine chemische Reaktion lässt sie zu? Wie sind Gibbs-Energie und Gleichgewichtskonstante (*K*) miteinander verknüpft? Erklären Sie den Begriff Gleichgewichtskonstante. Ist die Gleichgewichtskonstante von Stoffmengen und Druck abhängig? Verändert sich die Gleichgewichtskonstante bei Temperaturänderung?

Übung 9

Stickstoff und Wasserstoff stehen mit Ammoniak im Gleichgewicht.

$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3$$

Bei 300 bar und 450 °C liegen im Gleichgewicht 37 % Ammoniak vor. Geben Sie die Gleichgewichtsdrucke der einzelnen Gase an und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante $K_{300\text{bar}}$.

Übung 10

Zur Herstellung von Salpetersäure wird im ersten Schritt Ammoniak mit Sauerstoff verbrannt.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g).$$

Wie reagiert dieses Gleichgewicht auf Druckerhöhung bzw. auf Erhöhung der Ammoniakkonzentration?

Kinetik – Reaktionsgeschwindigkeit hängt von Temperatur und Konzentration ab

9.1 Chemische Reaktion – Moleküle müssen aktiviert werden – 120

9.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Reaktionsfortschritt ab – 120

9.3 Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration der Edukte ab – 121

9.3.1 Geschwindigkeitsgesetz – 122

9.4 Reaktionsordnung und Molekularität – 122

9.4.1 Reaktionsordnung – 122

9.4.2 Molekularität – 123

9.5 Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur an – 123

9.6 Arrhenius-Gleichung – Verknüpfung von Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit – 123

9.7 Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Zerteilungsgrad zu – 125

9.8 Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht – 125

9.9 Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit – 126

9.9.1 Prinzip der Katalyse – 126

9.9.2 Homogene und heterogene Katalyse – 127

9.9.3 Leistungskennzahlen – 128

9.10 Lernkontrolle – 128

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_9

Abb. 9.1 Mehlstaubexplosion – schnelle Reaktion von Mehl mit Luftsauerstoff (© Hans-Peter Scholz – Dust Explosion, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dust_explosion_03.jpg)

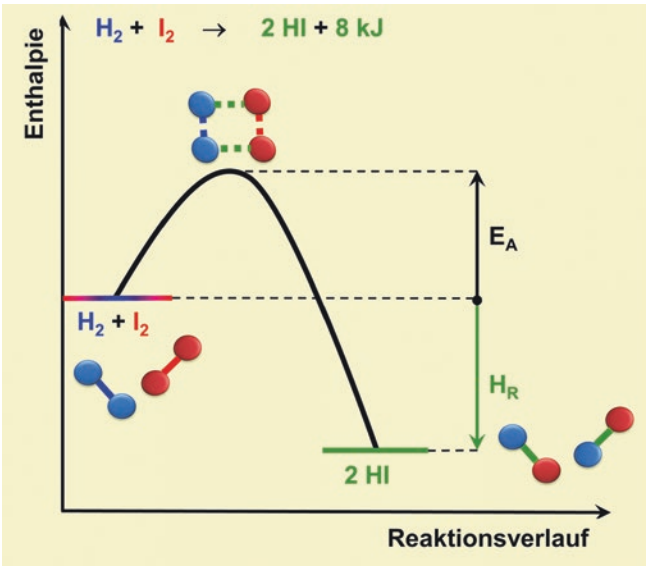


Abb. 9.2 Reaktionsverlauf für Wasserstoff mit Iod zu Iodwasserstoff

9

Das „Umkippen" von Wein und das „Ausbleichen" von Ölgemälden sind langsame über Jahre ablaufende chemische Prozesse. Dagegen erfolgt die Verbrennung von Benzin im Ottomotor, eine Mehlstaubexplosion (Abb. 9.1) oder die Detonation von Dynamit extrem schnell.

Während die Thermodynamik nur Aussagen zum Anfangs-, End- und Gleichgewichtszustand chemischer Reaktionen zulässt, ermöglicht die Reaktionskinetik Angaben zum zeitlichen Ablauf (**Reaktionsgeschwindigkeit**) und zu den Elementarschritten einer chemischen Reaktion (**Reaktionsmechanismus**).

9.1 Chemische Reaktion – Moleküle müssen aktiviert werden

Damit chemische Reaktionen ablaufen, müssen Moleküle miteinander kollidieren. Kollisionen führen aber nur dann zur gewünschten Reaktion, wenn diese mit der richtigen räumlichen Orientierung und mit genügend Energie – der **Aktivierungsenergie** (E_A) – erfolgen (Abb. 9.2). Sind die Kollisionen nicht heftig genug oder erfolgen sie im ungünstigen Winkel, stieben die Moleküle wie Billardkugeln auseinander, ohne dass eine chemische Reaktion erfolgt. Die Aktivierungsenergie wird den Edukten meist in Form von Wärme, aber auch UV-Bestrahlung (z. B. Aushärtung einer Zahnfüllung), elektrische Funken etc. zugeführt.

Als mechanisches Analogon dient eine Kugel. Sie bleibt links vom Aktivierungsberg (Abb. 9.2) liegen, selbst wenn das rechts vom Aktivierungsberg liegende Produkttal noch so tief ist, da die Kugel ja zuerst den Aktivierungsberg überwinden muss. Wird der Kugel genau die Aktivierungsenergie zugeführt, bewegt sie sich auf den Sattelpunkt (labiles Gleichgewicht) des Aktivierungsberges. Der Chemiker bezeichnet diesen als **Übergangszustand**. Weist die Kugel mindestens die Aktivierungsenergie auf, bewegt sie sich in Richtung des Produkttales (thermodynamisch günstiger), ansonsten rollt sie wieder in den Ausgangszustand zurück.

Für die Reaktion Wasserstoff (H_2, blaue Moleküle) mit gasförmigen Iod (I_2, rote Moleküle) zu Iodwasserstoff (HI, Gas) soll dies explizit erläutert werden (Abb. 9.2).

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g) + 8\ kJ/mol$$

Damit Wasserstoff und Iod miteinander reagieren, müssen diese mindestens mit der Aktivierungsenergie (E_A) und der richtigen räumlichen Orientierung kollidieren. Nur dann formen je ein Wasserstoff- und ein Iodmolekül einen quadratischen Übergangszustand (grün gestrichelte Linien) aus und übertragen wechselseitig so viel Energie, dass sich die Bindung zwischen den Ausgangsmolekülen lockert, erkennbar an der gestrichelten blauen und roten Bindung des Übergangszustands (Abb. 9.2).

Im weiteren Reaktionsverlauf geben die neu gebildeten Iodwasserstoffmoleküle durch Kollision mit anderen Molekülen oder der Reaktorwand ihren Überschuss an Energie (Aktivierungsenergie + Reaktionsenthalpie ΔH_R) an die Umgebung ab und stabilisieren sich.

9.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Reaktionsfortschritt ab

$$\text{Edukte} \xrightarrow{\text{chemische Reaktion}} \text{Produkte}$$

Chemische Reaktionen verwandeln Edukte (Ausgangsstoffe) in Produkte. Chemische Reaktionen erfolgen nicht schlagartig, sondern benötigen Zeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit (v) beschreibt die **Stoffmengenänderung** ($-\Delta n$ für Verbrauch von Edukten, $+\Delta n$ für Entstehung von Produkten) in einer definierten Zeiteinheit (Δt) und einem Reaktionsvolumen (V).

$$v = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

v: Reaktionsgeschwindigkeit, mol/l · s
Δn: Stoffmengenänderung, mol
V: Reaktionsvolumen, l
Δt: Zeitintervall, s
Δc: Änderung Stoffmengenkonzentration, mol/l

Da Edukte und Produkte über die chemische Reaktionsgleichung verknüpft sind, genügt die Aufzeichnung der Edukt- oder Produktkonzentrationen über die Zeit, um die Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln zu können.

Beispiel

Kalkstein (Calciumcarbonat, $CaCO_3$) reagiert mit Salzsäure unter Freisetzung von gasförmigem Kohlenstoffdioxid (CO_2) und gelöstem Calciumchlorid ($CaCl_2$).

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Da Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre entweicht, kann die Reaktionsgeschwindigkeit direkt durch Wägung ermittelt werden.
Abbildung 9.3 zeigt, dass der Verbrauch an Salzsäure (grüne Linie) doppelt so hoch ist wie der von Kalkstein (rote Linie). Die blaue Linie gibt die Bildung sowohl von Kohlenstoffdioxid, Wasser als auch Calciumchlorid wieder.
Die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt, wie schnell Ausgangsstoffe verbraucht ($-\Delta c$) bzw. Produkte gebildet werden ($+\Delta c$). Das Konzentrations-Zeit-Diagramm für Calciumchlorid (Abb. 9.4) zeigt, dass die Durchschnittsbildungsgeschwindigkeit für ein Zeitintervall von 100 s anfänglich hoch ist und mit der Zeit abnimmt, erkennbar an der abnehmenden Steigung der roten Sekanten mit zunehmender Zeit:

$$v\,(0-100\ s) > v\,(200-300\ s) > v\,(400-500\ s)$$

Geschwindigkeitsgesetze geben die exakte mathematische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der zeitabhängigen Konzentrationen $c(t)$ wieder. Für die Reaktion von Kalkstein mit Salzsäure definieren sich die zeitabhängigen Geschwindigkeiten wie folgt:

Produkte

$$v\,(CaCl_2) = +\frac{\Delta c(CaCl_2)}{\Delta t} = v\,(CO_2) = +\frac{\Delta c(CO_2)}{\Delta t} = v\,(H_2O) = +\frac{\Delta c(H2O)}{\Delta t}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Produktbildung weist positive Vorzeichen auf, da diese entstehen.

Edukte

$$v\,(HCl) = -\frac{\Delta c(HCl)}{\Delta t} = 2 \cdot v\,(CaCO_3) = -\frac{\Delta c(CaCO_3)}{\Delta t}$$

Da die Konzentrationen von Kalkstein und Salzsäure abnehmen, sind die Vorzeichen der Geschwindigkeitsgleichungen negativ. Die Geschwindigkeit des Salzsäureverbrauchs ist doppelt so groß wie für den Kalksteinverbrauch, da gemäß der Reaktionsgleichung 1 mol Kalkstein 2 mol Salzsäure neutralisiert. Der

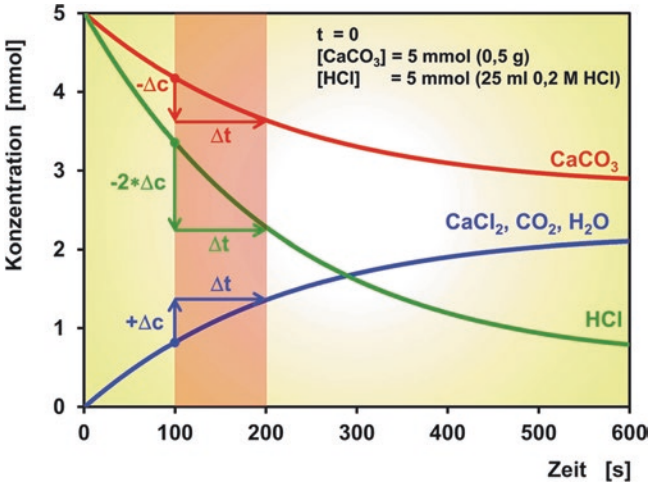


Abb. 9.3 Konzentrationsverläufe bei der Neutralisation von Kalkstein mit Salzsäure

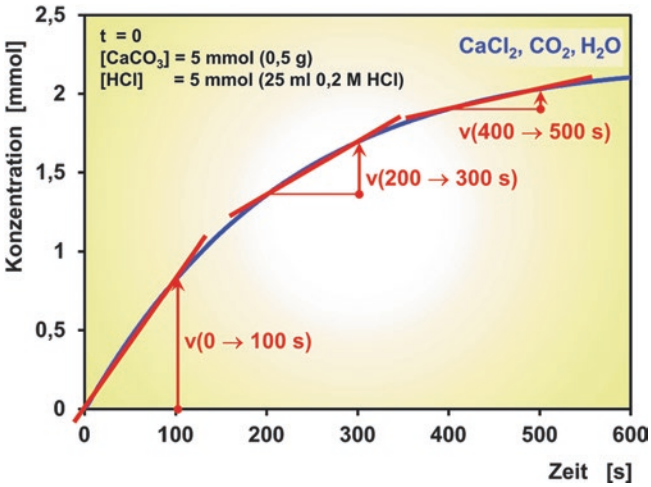


Abb. 9.4 Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Umsatz ab

molare Verbrauch an Salzsäure (grüne Linie, Abb. 9.3) ist somit in einem definierten Zeitintervall doppelt so hoch wie für Kalkstein (rote Linie). Für die Neutralisation von Kalkstein mit Salzsäure können fünf Geschwindigkeitsgesetze, zwei für die Edukte und drei für die Produkte formuliert werden. Deshalb ist es wichtig anzugeben, auf welchen Stoff sich eine Geschwindigkeitsgleichung bezieht.

9.3 Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration der Edukte ab

Die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen hängt von den Konzentrationen der Edukte ab. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit an wirksamen Kollisionen der Ausgangsmoleküle und somit der Bildung von Produkten zu.

9.3.1 Geschwindigkeitsgesetz

Das Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion stellt einen mathematischen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration der einzelnen Ausgangsstoffe her. Dazu werden irreversible Reaktionen betrachtet, also Reaktionen, die nur in einer Richtung ablaufen und keine Gleichgewichte zwischen Ausgangsstoffen und Produkten auftreten. Aber selbst Gleichgewichtsreaktionen können zu Beginn der Reaktion mit einfachen Geschwindigkeitsgesetzen beschrieben werden, da noch keine oder nur vernachlässigbar geringe Mengen an Produkt vorliegen, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn einzig und allein von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe abhängt.

Geschwindigkeitsgesetze können nicht theoretisch von Reaktionsgleichungen abgeleitet werden, sondern werden experimentell ermittelt.

Beispiel

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\ HI(g) + 8\ kJ/mol$$

Die Reaktionsgleichung sagt nur, dass Wasserstoff mit gasförmigem Iod zu gasförmigen Iodwasserstoff reagiert. Aus der Reaktionsgleichung ist jedoch nicht ablesbar, wie die Geschwindigkeit der Iodwasserstoffbildung durch die Konzentration des Wasserstoffs oder Iods beeinflusst wird.
Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass sich Iodwasserstoff doppelt bzw. dreifach so schnell bildet, wenn die Ausgangsmenge an Wasserstoff oder Iod verdoppelt bzw. verdreifacht wird.
Es gilt somit:

$$v(HI) \sim c(H_2)$$

$$v(HI) \sim c(I_2) \text{ und somit auch}$$

$$v(HI) \sim c(H_2) \cdot c(I_2)$$

Durch Einführung der Proportionalitätskonstante (k) – der Chemiker bezeichnet sie als Geschwindigkeitskonstante – ergibt sich aus der Proportionalitätsbeziehung das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Iodwasserstoff:

$$v(HI) = k \cdot c(H_2) \cdot c(I_2)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz besagt, dass die Bildung von Iodwasserstoff umso schneller erfolgt, je höher die Wasserstoff- und je höher die Iodkonzentration ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist eine reaktionsspezifische Komponente und hängt darüber hinaus von der Temperatur ab (► Abschn. 9.6). Je größer der Wert von k, desto schneller läuft eine Reaktion ab.

Abbildung 9.5 zeigt beispielsweise den Einfluß der Säurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Calciumcarbonat mit Salzsäure von der Säurekonzentration.

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Bei doppelter Salzsäurekonzentration ist nach gleicher Reaktionsdauer die Kohlenstoffdioxidbildung im Rahmen der Messgenauigkeit doppelt so hoch und bei dreifacher Säurekonzentration in etwa dreifach so hoch.

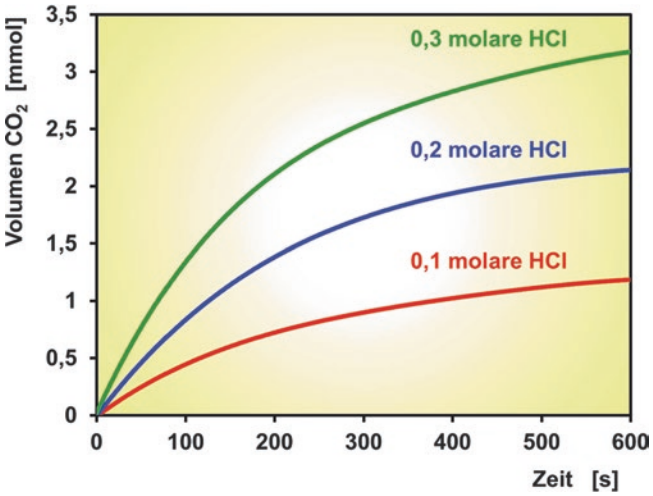


Abb. 9.5 Je höher die Salzsäurekonzentration, desto schneller die Kohlenstoffdioxidbildung

Die Neutralisation des Kalksteins verläuft somit proportional zur Salzsäurekonzentration.

9.4 Reaktionsordnung und Molekularität

Allgemein kann für die irreversible Bildung eines Produktes P aus den Ausgangsstoffen A, B, C, … folgendes Geschwindigkeitsgesetz formuliert werden:

Reaktionsgleichung:

$$A + B + C + \ldots \rightarrow P$$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v(P) = k \cdot c^x(A) \cdot c^y(B) \cdot c^z(C) \cdot \ldots$$

9.4.1 Reaktionsordnung

Dabei geben die experimentell zu bestimmenden partiellen Reaktionsordnungen (x, y, z, …) an wie die Reaktionsgeschwindigkeit $v(P)$ von den Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner (A, B, C, …) abhängt. Die Gesamtordnung der Reaktion ergibt sich aus der Summe der partiellen Reaktionsordnungen des Geschwindigkeitsgesetzes.

Reaktionsordnung (RO):

$$RO = x + y + z + \ldots$$

Beispiel 1 – Zerfall von Distickstoffpentoxid in Stickstoffdioxid und Sauerstoff

Reaktionsgleichung:

$$2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v(N_2O_5) = -\frac{1}{2} \cdot k' \cdot c(N_2O_5) = -k \cdot c^1(N_2O_5) \quad \text{mit } k = \tfrac{1}{2}k'$$

Reaktionsordnung: 1
Da die Zerfallsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Ausgangsstoffes Distickstoffpentoxid ist, liegt eine Reaktion 1. Ordnung (Exponent = 1) vor. Zerfallsreaktionen wie der radioaktive Zerfall (► Abschn. 2.9) oder der Zerfall chemischer Verbindungen sind Reaktionen 1. Ordnung.

Beispiel 2 – Reaktion von Wasserstoff mit Iod zu Iodwasserstoff

Reaktionsgleichung:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v(HI) = k \cdot c(H_2) \cdot c(I_2) = k \cdot c^1(H_2) \cdot c^1(I_2)$$

Reaktionsordnung: 1 + 1 = 2
Die Bildungsgeschwindigkeit von Iodwasserstoff ist sowohl proportional zur Konzentration des Wasserstoffs als auch der von Iod. Die Reaktion ist erster Ordnung in Bezug auf die einzelnen Eduktkonzentrationen, in Summe jedoch zweiter Ordnung. Verdoppelt man die Konzentration beider Edukte, so vervierfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Reaktionen zwischen zwei Molekülen sind oft zweiter Ordnung.

Beispiel 3 – Reaktion von Stickoxid mit Wasserstoff zu Stickstoff und Wasserdampf

Reaktionsgleichung:

$$2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v(N_2) = k \cdot c^2(NO) \cdot c(H_2) = k \cdot c^2(NO) \cdot c^1(H_2)$$

Reaktionsordnung: 2 + 1 = 3
Die Reaktion ist dritter Ordnung, da die Bildungsgeschwindigkeit des Stickstoffs sich proportional zum Quadrat der Stickoxidkonzentration und proportional zur Wasserstoffkonzentration verhält. Die Summe der Exponenten beträgt 3.

Die Beispiele belegen, dass Geschwindigkeitsgesetze nicht aus den Reaktionsgleichungen abgeleitet werden können. Reaktionsgleichungen sind Bilanzgleichungen, die beschreiben, wie viele Eduktmoleküle stoffmengenmäßig miteinander reagieren müssen, um eine bestimmte Anzahl von Produktmolekülen zu erhalten. Eine Übereinstimmung der stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsgleichung und der Reaktionsordnung des Geschwindigkeitsgesetzes, wie im Beispiel 2, ist rein zufällig.

9.4.2 Molekularität

Um chemische Reaktionen möglichst kontrolliert, schnell, gezielt und effizient durchführen zu können, ist es hilfreich deren Mechanismus zu kennen. Der Reaktionsmechanismus beschreibt die einzelnen Schritte, Elementarreaktionen, die auf molekularer Ebene bei der Umwandlung von Edukten zu Produkten durchlaufen werden. Von der Reaktionsordnung können keine Rückschlüsse auf den Mechanismus einer Reaktion gezogen werden, da diese experimentellen, makroskopischen Größen fast immer das Ergebnis mehrerer Elementarreaktionen sind. Im dritten Beispiel müssten gemäß Reaktionsgleichung vier Moleküle (2 Moleküle NO und 2 Moleküle H_2) gleichzeitig kollidieren, damit die Produkte Stickstoff und Wasser gebildet werden. Ein Viererstoß ist extrem unwahrscheinlich und somit nicht als Elementarreaktion zu formulieren.

Die Anzahl der Moleküle, die an den einzelnen Elementarreaktionen beteiligt sind, nennt man Reaktionsmolekularität. Je nachdem, ob die Elementarreaktion Folge eines einzelnen Moleküls oder durch Kollision zweier oder dreier Moleküle erfolgt, werden diese als mono-, bi- resp. trimolekulare Reaktion bezeichnet. Die Molekularität entspricht der Anzahl an Kollisionspartnern in einer Elementarreaktion.

Für die Reaktion von Brom (Br_2) mit Wasserstoff (H_2) sind nachfolgend die Elementarschritte der Reaktion aufgeführt. Die Aufklärung eines solchen Reaktionsmechanismus ist mühsam und langwierig.

Reaktionsgleichung:	$Br_2 + H_2 \rightarrow 2\,HBr$
Geschwindigkeitsgesetz:	$v(HBr) = k \cdot c^1(H_2) \cdot c^{-1/2}(Br_2)$
Reaktionsordnung:	½
Elementarreaktionen:	
$Br_2 \rightarrow \mathbf{2Br}$	monomolekular
$\mathbf{Br} + H_2 \rightarrow HBr + \mathbf{H}$	bimolekular
$\mathbf{H} + Br_2 \rightarrow HBr + \mathbf{Br}$	bimolekular
$\mathbf{Br} + \mathbf{Br} \rightarrow Br_2$	monomolekular
$\Sigma: Br_2 + H_2 \rightarrow 2\,HBr$	Nettoreaktion

Werden die instabilen Zwischenprodukte herausgekürzt, wird die stöchiometrische Gleichung erhalten. Wegen der zahlreichen interdependenten Elementarreaktionen ergibt sich eine gebrochenzahlige Gesamtreaktionsordnung. Die Ordnung von Elementarreaktionen dagegen ist immer ganzzahlig (1, 2, 3).

9.5 Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur an

Chemische Reaktionen laufen mit zunehmender Wärme schneller ab. Beispiele hierfür sind die Fermentation von Weintrauben zu Wein, das Aushärten von Reaktionsharzen oder die Leistungszunahme von Batterien und Akkumulatoren bei höheren Temperaturen.

Eine Daumenregel besagt, dass bei Raumtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der meisten chemischen Reaktionen bei einer Temperaturzunahme um 10 °C sich verdoppelt bis verdreifacht. Bei einer Temperaturerhöhung um 60 °C verläuft eine Reaktion dann $2^6 = 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 64$ mal schneller ab. Diese Regel dient nur zur Groborientierung, ist aber für viele chemische Reaktionen im Temperaturbereich von 0–200 °C gültig.

9.6 Arrhenius-Gleichung – Verknüpfung von Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit

Arrhenius (■ Abb. 9.6) erkannte, dass die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von deren Aktivierungsenergie (E_A) abhängt. Je kleiner die

Abb. 9.6 Svante Arrhenius (1859–1927), schwedischer Physiker (Nobelpreis 1903, © Photogravure Meisenbach Riffarth & Co. Leipzig – Svante Arrhenius, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Svante_Arrhenius_01.jpg)

Aktivierungsenergie, desto höher die Reaktionsgeschwindigkeit bei gegebener Temperatur. Für die Geschwindigkeitskonstante (k) einer chemischen Reaktion stellte er folgenden quantitativen Zusammenhang auf:

$$k = A \cdot \mathrm{e}^{-E_A/R \cdot T}$$

k: Geschwindigkeitskonstante, $\mathrm{mol}^{(1-RO)}/\mathrm{l}^{(1-RO)} \cdot \mathrm{s}$
RO: Reaktionsordnung
A: Frequenzfaktor, präexponentieller Faktor, $\mathrm{mol}^{(1-RO)}/\mathrm{l}^{(1-RO)} \cdot \mathrm{s}$
E_A: Aktivierungsenergie, J/mol
R: allgemeine Gaskonstante, Naturkonstante, $\mathrm{J/K \cdot mol}$
T: absolute Temperatur, K

Der Frequenzfaktor A entspricht der Anzahl der Zusammenstöße der Eduktmoleküle mit richtiger Orientierung. Da aber nur die Zusammenstöße zum Erfolg führen, die mindestens die Aktivierungsenergie (E_A) aufweisen, muss mit dem sogenannten **Boltzmannfaktor** (s. a. ▶ Exkurs 9.1)

$$\left(\mathrm{e}^{-E_A/R \cdot T}\right)$$

multipliziert werden. Nur die Moleküle mit dieser Energie „kommen" über den Aktivierungsberg und bilden Produktmoleküle (Abb. 9.2).

Beispiel

Der Zerfall von Lachgas (N_2O) in Stickstoff und Sauerstoff weist eine Aktivierungsenergie von 250 kJ/mol und einen Frequenzfaktor von $7{,}64 \cdot 10^{11}$ 1/s auf. Experimentell wurde für den Zerfall das Geschwindigkeitsgesetz $v(N_2O) = -k \cdot c(N_2O)$ gefunden. Wie sieht die Zerfallsgeschwindigkeit des Lachgases als Funktion der Temperatur aus? Da keine Lachgaskonzentration gegeben ist, führen wir die Rechnung für die Stoffmenge von 1 mol Lachgas durch. Wir setzen den Frequenzfaktor, die allgemeine Gaskonstante und die Aktivierungsenergie in das Geschwindigkeitsgesetz ein, dann ergibt sich für die Zerfallsgeschwindigkeit von Lachgas als Funktion der Temperatur:

$$v(N_2O) = -7{,}64 \cdot 10^{11}\,\mathrm{1/s} \cdot \left\{e^{\left(-250.000\ \mathrm{J \cdot K \cdot mol} / (8{,}314\ \mathrm{J \cdot K})\right)}\right\} \cdot 1\,\mathrm{mol}$$

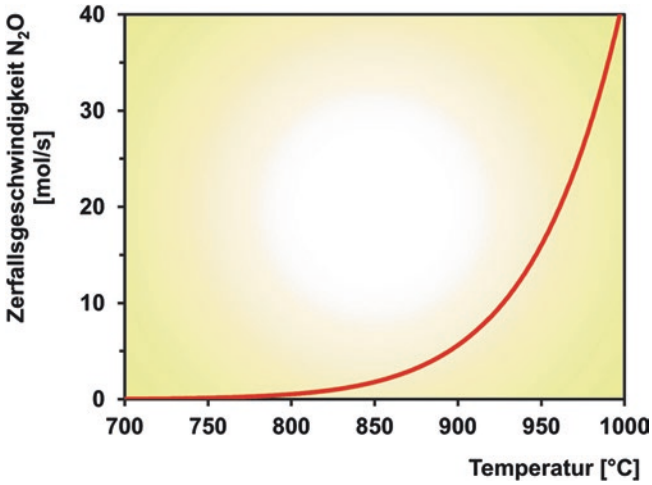


Abb. 9.7 Zerfall von Lachgas mit zunehmender Temperatur

Abbildung 9.7 zeigt, dass Lachgas bei Raumtemperatur völlig stabil ist und erst bei Temperaturen über 750 °C merkbar zerfällt. Mit weiter zunehmender Temperatur nimmt dann die Zerfallsgeschwindigkeit exponentiell zu.

Exkurs 9.1

Boltzmann-Verteilung

Moleküle weisen im gasförmigen oder flüssigen Zustand nach Studien des österreichischen Physikers Ludwig Boltzmann (1844–1906) keine konstanten, sondern unterschiedliche Geschwindigkeiten auf. Für ideale Gase (▶ Abschn. 6.2.1) konnte er für die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle einen mathematischen Zusammenhang ableiten. Abbilldung 9.8 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung von Sauerstoffmolekülen für die Temperaturen 0 °C, 100 °C und 300 °C. Die Fläche unter den einzelnen Kurven ist identisch und entspricht der Anzahl an Molekülen. Das Maximum der einzelnen Kurven, das sich mit zunehmender Temperatur zu höherer Geschwindigkeit verschiebt, entspricht der am häufigsten vorkommenden Geschwindigkeit für die jeweilige Temperatur. Mit zunehmender Temperatur flacht die Kurve ab und der prozentuale Anteil der Moleküle, die über der Aktivierungsenergie liegen, nimmt zu (Verhältnis grüner zu gelber Fläche unter den Kurven). Je größer der Anteil der Moleküle mit der Aktivierungsenergie (Mindestgeschwindigkeit), desto höher ist die Anzahl der wirksamen Kollisionen und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit (▶ Abschn. 9.1).

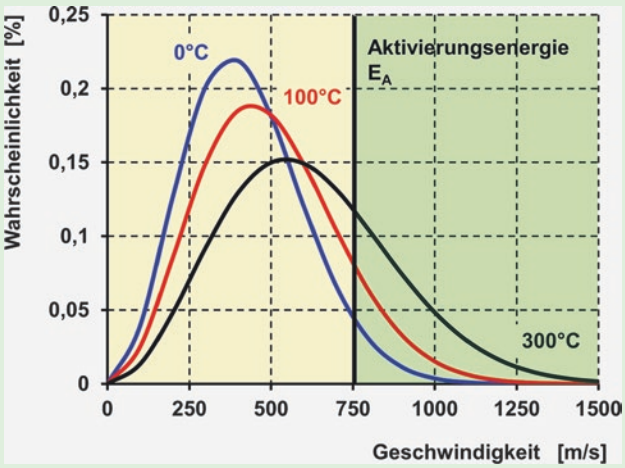


Abb. 9.8 Geschwindigkeitsverteilung von Sauerstoffmolekülen bei 0 °C, 100 °C und 300 °C

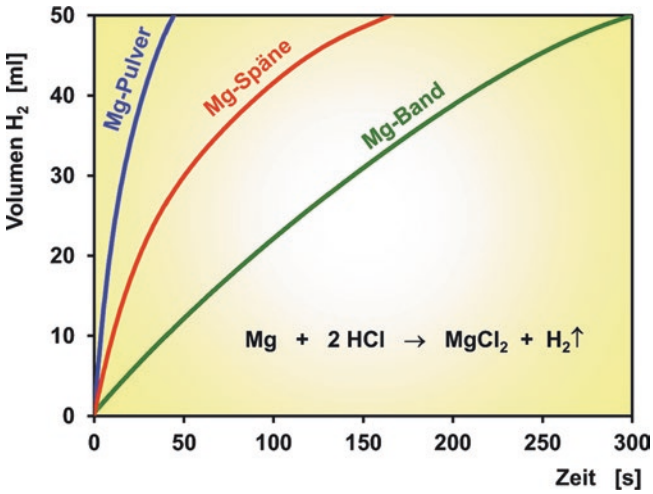


Abb. 9.9 Je kleiner zerteilt Magnesium vorliegt, desto heftiger die Reaktion mit Salzsäure

9.7 Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Zerteilungsgrad zu

Es ist Alltagserfahrung, dass Holzspäne leichter zu entzünden sind als große Holzscheite. Jeder Müller kennt die Gefahr von Mehlstaubexplosionen (Abb. 9.1). Aluminiumtöpfe können auf offener Gasflamme erhitzt werden, während Aluminiumstaub mit Luft ein entzündbares Gemisch bildet. Generell reagieren fein verteilte Feststoffe schneller als solche mit geringem Zerteilungsgrad.

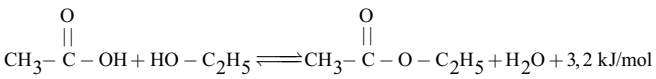
Ein Gedankenexperiment soll die Zunahme der Oberfläche eines Feststoffes mit dessen Zerteilungsgrad veranschaulichen. Ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm weist eine Oberfläche von $6 \cdot 1\ \text{cm} \cdot 1\ \text{cm} = 6\ \text{cm}^2$ auf. Zerteilt man diesen Würfel in Miniwürfel mit 1 mm Kantenlänge, dann entstehen $10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000$ Würfel mit einer Oberfläche von $1000 \cdot 6 \cdot 1\ \text{mm} \cdot 1\ \text{mm} = 6000\ \text{mm}^2 = 60\ \text{cm}^2$ Oberfläche, d. h. bei gleichem Gesamtvolumen nimmt die Oberfläche um den Faktor 10 zu.

Da bei nicht porösen Feststoffen chemische Reaktionen ausschließlich an der Oberfläche ablaufen, nimmt bei größerem Zerteilungsgrad die reaktionsbereite Feststoffoberfläche und somit die Reaktionsgeschwindigkeit zu.

Die Reaktion von 50 ml 0,5-molarer Salzsäure mit 0,05 g Magnesium verifiziert diesen Zusammenhang (Abb. 9.9). Die Wasserstoffbildung erfolgt bei Verwendung von Magnesiumpulver schneller als mit gleicher Menge Magnesiumspänen und wesentlich schneller als mit gleicher Menge Magnesiumband.

9.8 Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht

In ▶ Abschn. 8.4 wurde das Massenwirkungsgesetz (MWG) am Beispiel der Reaktion von Säure mit Alkohol zu Ester hergeleitet. Die Esterbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion, erkennbar an dem Doppelpfeil in der chemischen Gleichung.



Essigsäure + Ethanol Essigsäureethylester + Wasser

Da Hin- und Rückreaktion gleichzeitig ablaufen, werden die Ausgangsstoffe nicht völlig in Essigsäureethylester umgewandelt und somit zerfällt der Ester nicht vollständig in Essigsäure und Ethanol. Änderungen der Konzentrationen der Ausgangsprodukte und des Esters erfolgen solange, bis Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen (▶ Abschn. 8.4, ▶ Exkurs 8.2).

Experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgesetze für Hin- und Rückreaktion:

$$\text{Hinreaktion}\,(\rightarrow):\ v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c(\text{Essigsäure}) \cdot c(\text{Ethanol})$$

Reaktion 2. Ordnung

$$\text{Rückreaktion}\,(\leftarrow):\ v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c(\text{Ester}) \cdot c(\text{Wasser})$$

Reaktion 2. Ordnung

Im Gleichgewichtszustand verlaufen Hin- und Rückreaktion gleich schnell, d. h. $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$.

Einsetzen der beiden Geschwindigkeitsgesetze ergibt:

$$k_{\rightarrow} \cdot c(\text{Essigsäure}) \cdot c(\text{Ethanol}) = k_{\leftarrow} \cdot c(\text{Essigsäureethylester}) \cdot c(\text{Wasser})$$

Setzt man Hin- und Rückreaktion ins Verhältnis, dann ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante (K):

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{c(\text{Ester}) \cdot c(\text{Wasser})}{c(\text{Essigsäure}) \cdot c(\text{Ethanol})} = 4$$

Da die Veresterungsreaktion exergonisch abläuft ($\Delta G = -3{,}2$ kJ/mol), liegen die Produktmoleküle Ester und Wasser in einem energetisch etwas tieferen Tal als die Ausgangsstoffe Essigsäure und

Ethanol (Abb. 9.2 und 8.1.1). D. h., für die Rückreaktion ist die Aktivierungsenergie um 3,2 kJ/mol höher als für die Hinreaktion. Deshalb ist die Rückreaktion ($k_{\leftarrow}$) langsamer als die Hinreaktion ($k_{\rightarrow}$), sodass im Gleichgewichtszustand die Konzentration an Ester und Wasser in der Reaktionslösung überwiegt. Für obige Veresterungsreaktion ist die Hinreaktion vier Mal so schnell wie die Rückreaktion ($k_{\rightarrow} = 4 \cdot k_{\leftarrow}$) somit ist der Wert der Gleichgewichtskonstante gleich 4.

9.9 Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit

Wird ein Stück Würfelzucker in eine Flamme gehalten, so entzündet sich dieser nicht. Wird der Würfelzucker jedoch vorher in Zigarettenasche gewälzt, brennt dieser. Chemisch betrachtet wirkt Zigarettenasche katalytisch.

Ein weiteres Beispiel einer Katalyse ist die Zersetzung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in Wasser und Sauerstoff. 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung kann in lichtundurchlässigen Gefäßen bei Raumtemperatur über Monate und Jahre gelagert werden. Durch Zugabe einer geringen Menge Braunstein (MnO_2) erfolgt jedoch Spontanzersetzung des Wasserstoffperoxids bereits bei Raumtemperatur.

Die weltweite Wertschöpfung durch katalytische Prozesse wird auf 6 Billionen Euro geschätzt. Katalysatoren werden nicht nur in der chemischen Industrie zur Herstellung von großvolumigen Grundchemikalien wie Ammoniak, Schwefelsäure, Ethenetc. eingesetzt, sondern auch als Umweltkatalysatoren, wie z. B. der Dreiwegekatalyator, um Autoabgase zu entgiften. Im menschlichen Körper sorgen Enzyme als Biokatalysatoren dafür, dass Stoffwechselvorgänge im wässerigen Milieu bei Normaldruck und milden 37 °C ablaufen. Enzyme werden aber auch kommerziell genutzt, um z. B. Milch zu Joghurt und Käse zu fermentieren und um aus Trauben Wein zu gewinnen (Abb. 9.10).

Abb. 9.10 Die alkoholische Gärung – Ein enzymatischer Prozess (© flickr.com/photos/grendlkhan)

Katalysator

Wilhelm Ostwald (1853–1932), der für seine Arbeiten zur Katalyse 1909 den Nobelpreis erhielt, definierte Katalysatoren als Stoffe, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen, ohne selbst dabei verbraucht zu werden.
Katalysatoren haben keinen Einfluss auf die thermodynamische Gleichgewichtslage und die Gleichgewichtsparameter ($K, \Delta H_R$) einer chemischen Reaktion. Das bedeutet, die energetischen Zustände der Edukte und Produkte bleiben durch den Katalysator unangetastet. Katalysatoren erschließen lediglich einen neuen Reaktionspfad mit niedrigerer Aktivierungsenergie (Abb. 9.11, rote Linie) im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion (blaue Linie), sodass sich das thermodynamische Gleichgewicht, d. h. der energetische Endzustand der Produkte schneller einstellt.

9.9.1 Prinzip der Katalyse

Bei chemischen Reaktionen muss den Ausgangsstoffen zunächst die Aktivierungsenergie (E_A) zugeführt werden, damit ein hochreaktiver Übergangszustand entsteht, der letztendlich in die Produkte zerfällt (Abb. 9.11, s. a. Abb. 9.2). Je höher der Aktivierungsberg desto mehr Energie muss aufgebracht werden. Chemische Reaktionen sind kinetisch gehemmt, d. h., sie laufen nicht ab, wenn der Aktivierungsberg zu hoch ist, um durch Wärmezufuhr überwunden werden zu können. Ein Katalysator geht mit den Edukten labile Zwischenverbindungen (Abb. 9.12, rote Linie, Übergangszustand) ein, sodass sich ein Reaktionspfad mit geringerer Aktivierungsenergie, vergleichbar einem Pass durchs Gebirge, eröffnet (rote Linie).

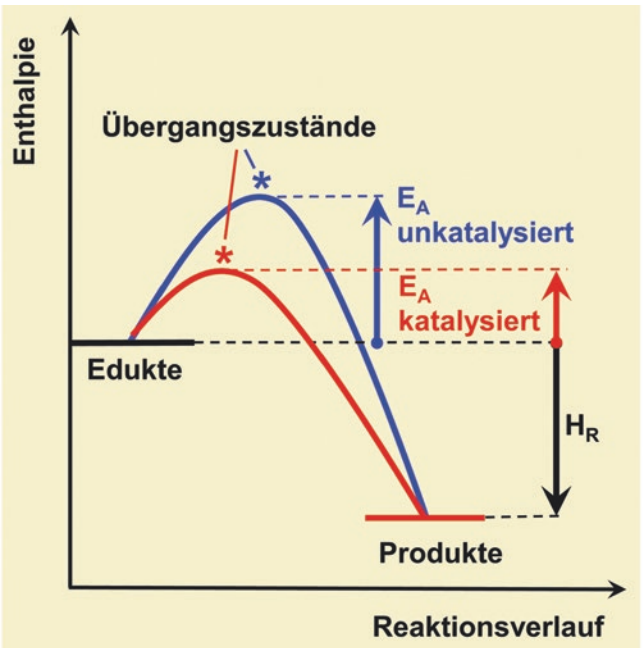


Abb. 9.11 Katalysatoren senken die Aktivierungsbarriere ab

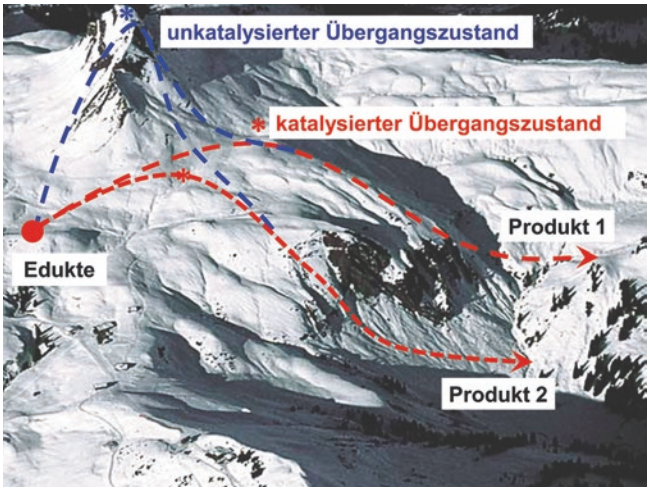


Abb. 9.12 Katalysatoren erhöhen die Selektivität

Aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie führen mehr Kollisionen von Eduktmolekülen zu Produktmolekülen, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Das einfache Bild des Passes erklärt auch, warum katalytische Reaktionen oft sehr viel spezifischer ablaufen als unkatalysierte. Erreicht man den Übergangszustand im unkatalysierten Fall, d. h. steht man auf dem Gipfel des Aktivierungsberges, dann kann der Übergangszustand evtl. unselektiv in mehrere Produkttäler übergehen. Dagegen führt der Aktivierungsberg im katalysierten Prozess (bzw. die Passhöhe) evtl. nur in ein Produkttal und ist somit höchst selektiv (Abb. 9.12).

Der Katalysator wirkt wie eine „Matrize" für die Eduktmoleküle. Durch lockere Bindung der Eduktmoleküle an den Katalysator zwängt er die Eduktmoleküle in geometrische Nachbarschaft und richtige Orientierung zueinander, wodurch leichter ein Übergangszustand gebildet wird (s. Abb. 9.14). Nach Lösen der Bindungen des Übergangskomplexes zum Katalysator zerfällt dieser in das Produkt und der Katalysator bleibt unverändert zurück. Somit wird der Katalysator in den Produktzyklus eingebunden, geht aber daraus unverändert hervor, sodass er auch nicht Teil der stöchiometrischen Gleichung wird. Da die Aktivierungsenergie für einen katalysierten Prozess kleiner ist als für einen unkatalysierten, ist dessen Reaktionsgeschwindigkeit höher. Übrigens, die chinesischen Schriftzeichen für Heiratsvermittler und Katalysator sind identisch, die Analogie ist offensichtlich.

9.9.2 Homogene und heterogene Katalyse

Bei der homogenen Katalyse (Abb. 9.13) befinden sich Katalysator, Edukte und Produkte molekular gelöst in der gleichen Phase, meist eine Flüssigkeit. Homogen katalysierte Reaktionen erfolgen bei relativ tiefen Temperaturen (20–200 °C). Die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Reaktionspartnern erfolgt auf molekularer Ebene, d. h. bei dem höchsten denkbarem Zerteilungsgrad und somit bei höchster Reaktionsgeschwindigkeit. Homogene Katalysatoren sind diskrete Moleküle, die für die zu katalysierende Reaktion synthetisch maßgeschneidert werden können. Der größte Nachteil der homogenen Katalyse ist die meist aufwendige und teure Abtrennung des Katalysators vom Produkt.

Abb. 9.13 Homogene Katalyse – Katalysator, Edukte und Produkte sind in einer Phase gelöst (© Krauter, Degussa)

Bei der heterogenen Katalyse (Abb. 9.14) strömen Fluide, also Gase oder Flüssigkeiten, an einer festen Katalysatoroberfläche vorbei, wo sie durch Oberflächenreaktion zu Produkten umgesetzt werden. Da Edukte, Produkte und Katalysatoren sich in unterschiedlichen Phasen befinden, gibt es kein Abtrennproblem. Deshalb wird der überwiegende Teil der großindustriellen chemischen Prozesse heterogen katalytisch durchgeführt.

Der Dreiwegekatalysator (Abb. 9.15) in Automobilen zur Entgiftung von Motorabgasen ist das klassische Beispiel eines Umweltkatalysators. Die hochgiftigen Abgasbestandteile Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffmonoxid (NO) und Restkohlenwasserstoffe („CH") werden durch den Katalysator zu über 90 % in ungiftiges Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasser und Stickstoff „umgewandelt". Das Herzstück des Autokatalysators ist ein monolithischer Keramikwabenkörper mit quadratischen, dreieckigen oder wabenartigen Kanälen (ca. 65 pro cm^2). Die katalytisch aktiven Metalle Platin, Rhodium und Palladium mit einer

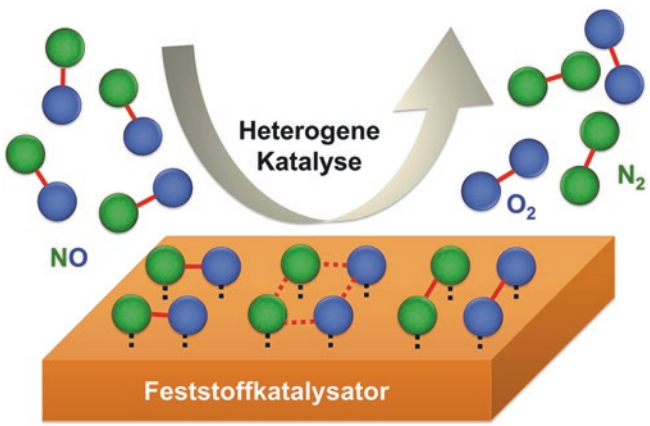


Abb. 9.14 Heterogen katalysierter Zerfall von Stickstoffoxid auf einer Palladiumoberfläche

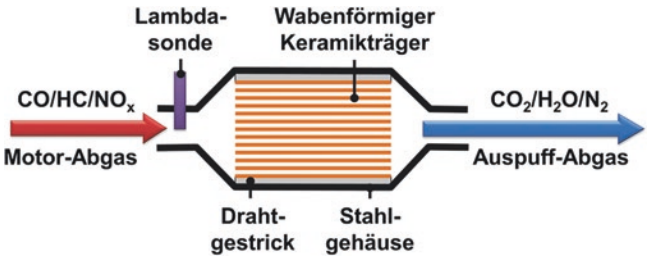


Abb. 9.15 Atomobilkatalysator – Keramikmonolith mit wabenartigen Kanälen von 1 mm Durchmesser

Gesamtmenge von ca. 2 g belegen als kleine Partikel die Oberfläche der Kanäle.

Der Katalysator ist integraler Bestandteil des Auspuffsystems, sodass die Motorabgase zwangsweise durch die Kanäle strömen müssen und dort entgiftet werden.

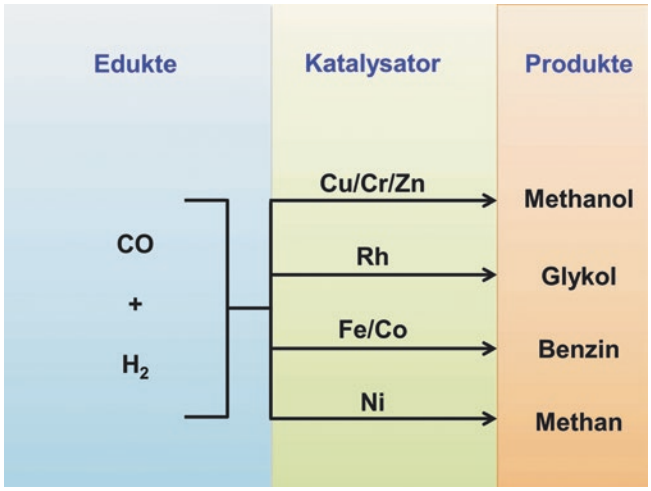


Abb. 9.16 Variation der Produktselektivität durch Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren

9.9.3 Leistungskennzahlen

Um Katalysatoren im Labor optimieren zu können, werden Kennzahlen für Ihre Lebensdauer, Aktivität und Selektivität herangezogen.

Die **Umsatzzahl** TON (für engl. *turnover number*) eines Katalysators ist das Verhältnis von generierter Produktmenge (n_P) zu dafür verwendeter Katalysatormenge (n_K). Sie ist ein Maß für die Standzeit eines Katalysators.

$$\mathrm{TON} = \frac{n_P}{n_K}$$

TON: Umsatzzahl
n_P: Stoffmenge Produkt, mol
n_K: Stoffmenge Katalysator, mol

Für teure Edelmetallkatalysatoren muss die TON größer 1000 sein, ansonsten ist das Verfahren unwirtschaftlich. D. h., mit einem Mol Katalysator können mindestens 1000 Mol Produkt hergestellt werden, anschließend muss der Katalysator erneuert werden. Für Polymerisationskatalysatoren werden Umsatzzahlen bis zu 50.000.000 erzielt.

Die **Umlauffrequenz** TOF (engl. für *turnover frequency*) ist ein Maß für die Aktivität (Geschwindigkeit) eines Katalysators. Die TOF ist die Produktivität eines Katalysors pro Zeiteinheit bzw. gibt an, wie viel Produktmenge pro Katalysatormenge und Zeiteinheit (Δt) generiert wird. In der Literatur wird sowohl die physikalische Einheit 1/s als auch 1/h verwendet.

$$\mathrm{TOF} = \frac{n_P}{n_K \cdot \Delta t} = \frac{\mathrm{TON}}{\Delta t}$$

Die Umlauffrequenz gibt an, wie viel Mol Produkt durch ein Mol Katalysator pro Sekunde resp. pro Stunde produziert werden. Die Umlauffrequenz für viele großindustrielle Prozesse bewegt sich bei einem Umlauf pro Sekunde, d. h. $\mathrm{TOF} = 1\,1/\mathrm{s}$. Wesentlich höhere Umlauffrequenzen ergeben Enzyme, die sich über hunderte von Millionen Jahren per Selektion optimiert haben. So zersetzt das Enzym Katalase in menschlichen Zellen 10.000.000 Moleküle Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in einer Sekunde zu Wasser und Sauerstoff, $\mathrm{TOF} = 10.000.000\ 1/\mathrm{s}$. Wasserstoffperoxid entsteht beim oxidativen Abbau von Fettsäuren und ist hochgiftig für den menschlichen Körper, da es DNA und Proteine angreift.

Abhängig vom Katalysatorsystem können aus den gleichen Ausgangsstoffen unterschiedliche Produkte resp. Produktgemische anfallen. So kann aus Synthesegas ($CO + H_2$) spezifisch Methanol, Glykol, Methan etc. hergestellt werden (Abb. 9.16). Die Selektivität eines Katalysators beschreibt, welcher Anteil der Ausgangsstoffe zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Durch Reihenversuche wird derjenige Katalysator ermittelt, der nur die gewünschte Reaktion beschleunigt, sodass das Produkt möglichst ohne Nebenprodukte erhalten wird.

9.10 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Reaktionskinetik, Aktivierungsenergie, Übergangszustand, Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitsgesetz, Geschwindigkeitskonstante, Reaktionsordnung, Molekularität, Arrhenius-Gleichung, präexponentieller Frequenzfaktor, Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung, Katalysator, homogene Katalyse, heterogene Katalyse.

Verständnisfragen

Übung 1
Erklären Sie den Ablauf chemischer Reaktionen unter Verwendung der Begriffe Aktivierungsenergie und Übergangszustand. Warum kann Knallgas ($H_2 + O_2$) bei Raumtemperatur problemlos gelagert werden, obwohl ein einziger Funke ausreicht, um es zur Explosion zu bringen?

Übung 2
Die Aktivierungsenergie hat Einfluss auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (Reaktionskinetik), während

die Reaktionsenthalpie maßgebend für die Lage des chemischen Gleichgewichts ist (Thermodynamik). Wie ist das zu verstehen?

Übung 3
Warum werden Geschwindigkeitsgesetze von Gleichgewichtsreaktionen direkt zu Beginn der Reaktion ermittelt?

Übung 4
Warum nimmt die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen mit zunehmender Temperatur zu (Stichwörter: Boltzmann, Aktivierungsenergie, Kollisionsfrequenz)? Wie viel Mal schneller verläuft eine Reaktion bei einer Temperaturerhöhung um 50 °C?

Übung 5
Warum reagiert eine Säure mit einem Metall heftiger, wenn dieses fein verteilt vorliegt?

Übung 6
Die Reaktion $C_4H_9Br + NaOC_2H_5 \rightarrow C_4H_9\text{-}O\text{-}C_2H_5 + NaBr$ läuft mit folgender Kinetik ab:

T	[min]	0	2,5	5	7,5	10
C_4H_9Br	[mol]	0,0505	0,0475	0,0446	0,0419	0,0398
$NaOC_2H_5$	[mol]	0,0762	0,0732	0,0703	0,0676	0,0655

Welche Reaktionsordnung weist die Reaktion bzgl. der einzelnen Ausgangsstoffe und insgesamt auf?

Übung 7
Was ist ein Katalysator? Erklären Sie, warum die chinesischen Schriftzeichen für Katalysator und Heiratsvermittler nahezu identisch sind.

Übung 8
Katalysierte Reaktionen können wesentlich selektiver ablaufen als unkatalysierte Reaktionen. Selektiv bedeutet, dass von mehreren Produktoptionen eine präferiert wird. Woran liegt das?

Übung 9
Beschreiben Sie die wesentlichen Unterschiede zwischen homogener und heterogener Katalyse.

Übung 10
Der Autokatalysator heißt auch Dreiwegekatalysator, weil er drei Schadstoffe gleichzeitig „entgiftet". Um welche Schadstoffe handelt es sich und zu welchen Endprodukten werden diese mit über 90 % umgesetzt?

Säuren und Basen – der pH-Wert macht den Unterschied

10.1 Arrhenius – Säuren/Basen geben an Wasser H^+ resp. OH^- ab – 132
10.1.1 Wertigkeit von Säuren und Basen – 133

10.2 Brønsted – Säuren/Basen als Protonendonatoren resp. Protonenakzeptoren – 133
10.2.1 Konjugierte Säure-Base-Paare – 133
10.2.2 Ampholyte – 134

10.3 Lewis – Säuren/Basen als Elektronenpaarakzeptoren resp. Elektronenpaardonatoren – 134

10.4 pH- und pK-Wert – Kennzahlen für die Stärke von Säuren und Basen – 135
10.4.1 Autoprotolyse – 135
10.4.2 pH-Wert und pK-Wert – 135
10.4.3 pH-Wert starker Säuren und Basen – 137
10.4.4 pH-Wert schwacher Säuren und Basen – 138
10.4.5 Unterschied zwischen pH- und pK_S-Wert – 139

10.5 Salze – Säuren und Basen neutralisieren sich zu Salzen – 140

10.6 Bestimmung des pH-Wertes – 141
10.6.1 Indikator – 141
10.6.2 Glaselektrode – 141

10.7 Titration – volumetrische Bestimmung des Gehalts von Säuren/Basen – 142
10.7.1 Titration einer starken Säure mit einer starken Base – 142
10.7.2 Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base – 144

10.8 Pufferlösungen – der pH-Wert bleibt konstant – 144
10.8.1 Wirkungsweise eines Puffers – 145
10.8.2 Henderson-Hasselbalch-Gleichung – 145
10.8.3 Pufferoptimum – 146
10.8.4 Pufferkapazität – 146

10.9 Lernkontrolle – 147

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_10

Abb. 10.1 (**a**) Zitronensäure in Südfrüchten, (**b**) Natronlauge für Laugengebäck und (**c**) Salz für den Geschmack (© alexlukin/Fotolia, weseetheworld/Fotolia, ekaterina_belova/Fotolia)

Säuren, Basen und Salze sind allgegenwärtig (Abb. 10.1). So würzen wir unsere Salate mit Essig (Essigsäure), schützen uns mit Vitamin C (Ascorbinsäure) aus Südfrüchten vor Erkältungen und ohne Milchsäure gäbe es keinen Joghurt. Magensäure (0,5 %ige Salzsäure) hilft nicht nur bei der Verdauung, sondern auch beim Abtöten von Krankheitserregern in der Nahrung. Ameisen, Quallen und Brennnessel schützen sich mit Ameisensäure vor allzu zudringlichen Zeitgenossen. Ohne Batteriesäure (Schwefelsäure) in Bleiakkumulatoren, kein bequemer Start von Verbrennungsmotoren. Fruchtsäuren wie Zitronensäure, Weinsäure und Apfelsäure verleihen den entsprechenden Früchten ihren einzigartigen Geschmack. Saure Kalkreiniger lösen unansehnliche Kalkflecken auf Fliesen, Armaturen und Sanitärkeramik auf und führen diese in leicht abspülbare, wasserlösliche Salze über.

In den 1970er Jahren litt die Umwelt am sauren Regen. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Heizöl, Benzin) setzte große Mengen Schwefeldioxid frei, das in der Atmosphäre Schwefelsäure bildete (▶ Abschn. 12.6.2). Da die gebildete Säure auf die Erde abregnete, resultierten Schäden an Kalksteinfassaden, Pflanzen und insbesondere Wäldern. Erst Rauchgasentschwefelungsanlagen und das Absenken des Schwefelgehaltes von Kraftstoffen in Verbindung mit dem Dreiwegekatalysator verbesserten die Situation.

Alkalische (basische) Natronlauge-Reiniger lösen Fett- und Haarrückstände in verstopften Abflussrohren auf. Bäcker tauchen Teiglinge von Croissants, Brezeln, Semmeln etc. vor dem Backen in Bäckerlauge (4 %ige Natronlauge), wodurch die typische braun glänzende Haut des Laugengebäcks erhalten wird. Kalkmilch (Calciumhydroxid) wird zum Tünchen von Häuserfassaden verwendet. Ammoniak in Glasreinigern sorgt beim Fensterputzen für schlierenfreie Durchsicht.

Kochsalz macht Suppen schmackhaft und Tausalz hilft beim Enteisen von Hauseingängen. Ammonsalpeter (Ammoniumnitrat) ist ein wichtiger Stickstoffdünger. Flussspat (Calciumfluorid) erleichtert die großtechnische Aluminiumherstellung.

Seit jeher ist bekannt, dass Säuren einen sauren Geschmack aufweisen und den Pflanzenfarbstoff Lackmus rot färben (Abb. 10.2a). Laugen, d. h. wässrige Lösungen von Basen, färben dagegen Lackmus blau, schmecken bitter und fühlen sich seifig an (Abb. 10.2b). Sowohl Säuren als auch Basen weisen ätzende Wirkung auf, können also lebendes Gewebe (Haut, Augen, Schleimhäute) zerstören, weshalb man sich vor Kontakt durch persönliche Schutzausrüstung (Schutzbrille, Handschuhe) schützen muss. Säuren und Basen müssen mit dem Gefahrensymbol für ätzende Stoffe gekennzeichnet werden (Abb. 10.2c).

10.1 Arrhenius – Säuren/Basen geben an Wasser H^+ resp. OH^- ab

Die erste brauchbare Definition für Säuren und Basen stammt von dem schwedischen Physikochemiker Svante Arrhenius aus dem Jahre 1887.

Arrhenius führte als Erster die sauren Eigenschaften von Säuren auf **H^+-Ionen (Protonen)** und die basischen Eigenschaften auf **Hydroxidanionen (OH^-)** in **wässriger Lösung** zurück. Die

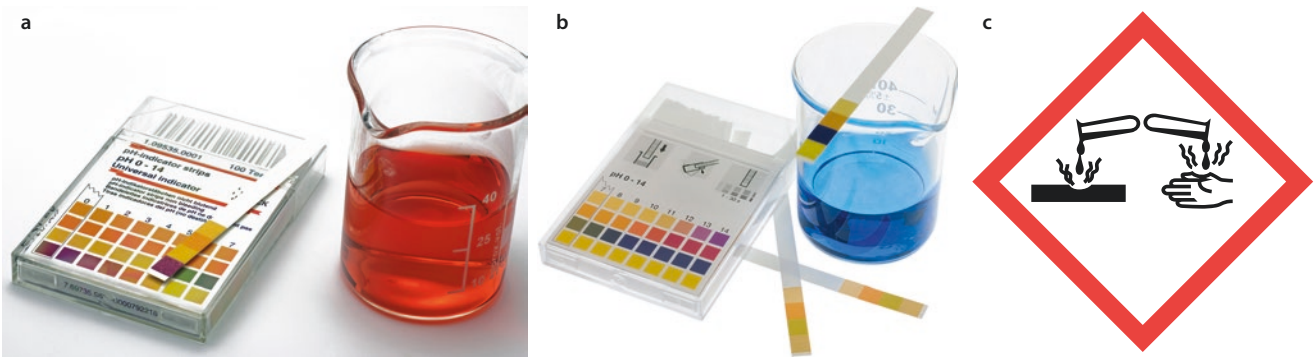


Abb. 10.2 (**a**) Säuren färben Lackmus rot (**b**) Basen dagegen blau (**c**) Gefahrensymbol ätzend (© Schlierner/Fotolia, Bamumaru/Fotolia, T. Michel/Fotolia)

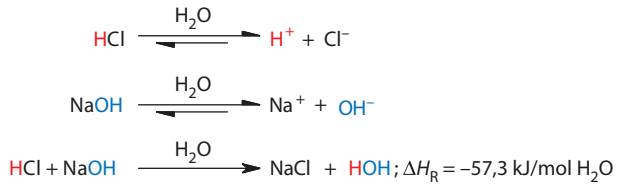


Abb. 10.3 Neutralisationsreaktion: Säuren geben Protonen ab, Basen dagegen Hydroxidanionen

Stärke von Säuren und Basen korrelierte er direkt mit der Konzentration der Protonen resp. Hydroxidanionen.

Äquimolare Mengen Säuren und Basen **neutralisieren** sich nach Arrhenius unter Energiefreisetzung in ihrer Wirkung. Die resultierende Lösung reagiert dann weder sauer noch basisch. Das Ergebnis einer Neutralisation ist stets Wasser und Salz. Im Falle von Salzsäure (HCl) und Natronlauge (NaCl) entsteht als Salz Natriumchlorid (NaCl). Das Wesen einer Neutralisation ist somit die Kombination von Protonen (H^+) und Hydroxidanionen (OH^-) zu Wasser (H_2O, Abb. 10.3, letzte Gleichung).

10.1.1 Wertigkeit von Säuren und Basen

Mehrwertige Säuren und Basen können mehrere Protonen resp. Hydroxidanionen stufenweise an Wasser abgeben. So ist Schwefelsäure (H_2SO_4) eine zweiwertige Säure (auch: zweibasige Säure, zweiprotonige Säure), da sie zwei Protonen abspalten kann (Abb. 10.4). Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) ist ein Vertreter zweiwertiger Basen. Beispiele für dreiwertige Säuren und Basen sind Phosphorsäure (H_3PO_4) und Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$). Die Abspaltung der Protonen resp. Hydroxidanionen erfolgt sukzessive, wobei die erste **Dissoziation** (Abspaltung) einfacher erfolgt als die zweite oder dritte, da aufgrund der zunehmenden elektrischen Ladung des konjugierten Partners (▶ Abschn. 10.2.1) die Abspaltung von Protonen resp. Hydroxid-Anionen immer schwieriger wird.

Zusammenfassung Arrhenius-Säuren/Basen

- **Arrhenius-Säure**: Wasserstoffverbindungen, die in Gegenwart von Wasser Protonen abspalten, z. B. HCl.
- **Arrhenius-Base**: Hydroxidverbindungen, die in Gegenwart von Wasser Hydroxidanionen abspalten, z. B. NaOH.
- **Säure-Base-Reaktion**: Reaktion von Protonen mit Hydroxidanionen zu Wasser.
- **Milieu**: Definition ist auf Wasser beschränkt.
- **Wertigkeit:** Anzahl der Protonen resp. Hydroxidanionen, die ein Säure- resp. Basenmolekül an Wasser abspalten können.

10.2 Brønsted – Säuren/Basen als Protonendonatoren resp. Protonenakzeptoren

Obwohl wässrige Lösungen von Ammoniak (NH_3) eindeutig alkalisch reagieren, ist Ammoniak nach Arrhenius keine Base, da es kein Hydroxidanion (OH^-) abspalten kann. Der dänische Chemiker Johannes Brønsted erweiterte deshalb 1923 das Säure-Base-Konzept von Arrhenius, wodurch auch Stoffe wie Ammoniak als Basen einbezogen werden.

Nach Brønsted sind Säuren Protonendonatoren, d.h. Stoffe, die Protonen (H^+) an das Wasser abgeben und sofort mit Wasser Hydroniumionen (H_3O^+) bilden. Dieser Protonenübergang wird als **Protolyse** bezeichnet. Basen sind dagegen Protonenakzeptoren, also Moleküle, die Protonen aufnehmen.

So reagiert Salzsäure sauer, da es Protonen an die Base Wasser abgeben kann (Abb. 10.5, *oben*). Das Wassermolekül fungiert dabei als Base, da es ein Proton aufnimmt. Reines Chlorwasserstoffgas (HCl) zeigt keine sauren Eigenschaften, da kein Wasser zur Hydroniumionenbildung präsent ist.

Ammoniak ist basisch, da es Protonen aufnehmen kann (Abb. 10.5, *unten*), wodurch ein Hydroxidanion entsteht. Eine Brønsted-Base muss über ein freies Elektronenpaar verfügen, um ein Proton aufnehmen zu können. In Gegenwart von Ammoniak verhält sich das Wassermolekül wie eine Säure, d. h. es gibt ein Proton an das Ammoniakmolekül ab.

Zusammenfassung Brønsted-Säuren/Basen

- **Brønsted-Säure**: Protonendonatoren (lat. für geben), Moleküle die Protonen abgeben, z. B. HCl.
- **Brønsted-Base**: Protonenakzeptoren (lat. für empfangen), Moleküle die Protonen aufnehmen, z. B. NH_3.
- **Säure-Base-Reaktion**: Protonenübertragungsreaktion, Protolysegleichgewicht konjugierter Säure-Base-Paare.
- **Milieu:** Definitionen sind nicht auf Wasser beschränkt.

10.2.1 Konjugierte Säure-Base-Paare

Säuren und Basen sind nach Brønsted komplementär, sodass stets zwei konjugierte Säure-Base-Paare vorliegen (Abb. 10.6). Aus Ammoniak (Protonenakzeptor) entsteht durch Protonenaufnahme ein Ammoniumkation (Protonendonator). Ammoniumkationen können unter Bildung von Ammoniak (NH_3) Protonen abgeben, sind somit Brønsted-Säuren. Das durch Protonenaufnahme „automatisch" resultierende Teilchen (NH_4^+) wird als konjugierte (lat. für verbundene) Säure bezeichnet. NH_4^+ (Säure) und NH_3 (Base) konkurrieren letztendlich um das Proton und bilden

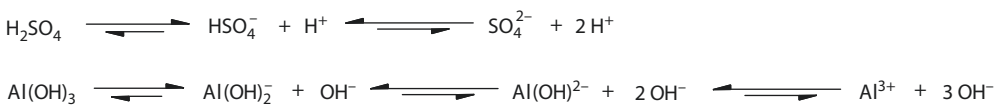


Abb. 10.4 Schwefelsäure als zweiwertige Säure und Aluminiumhydroxid als dreiwertige Base

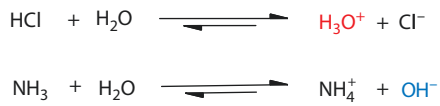


Abb. 10.5 Brønsted-Säuren als Protonendonatoren (oben) und Brønsted-Basen als Protonenakzeptoren

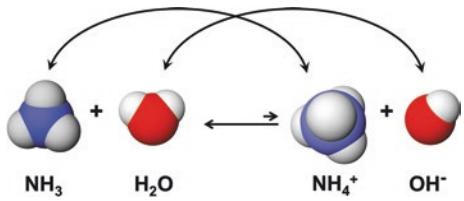


Abb. 10.6 Ammoniak als Brønsted-Base und Wasser als Brønsted-Säure bilden jeweils konjugierte Paare

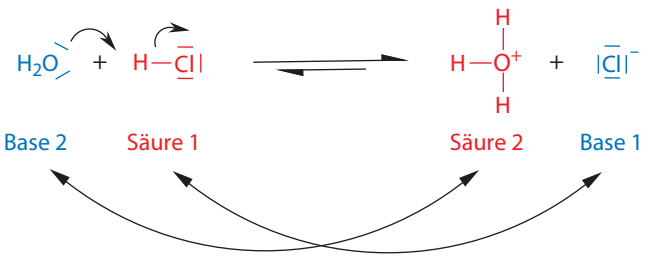


Abb. 10.7 Protonenaustausch über konjugierte Säure-Base-Paare

somit ein konjugiertes Säure-Base-Paar. Wasser (H_2O) verhält sich in Gegenwart von Ammoniak wie eine Säure (Protonendonator) und das konjugierte Hydroxidanion wie eine Brønsted-Base (Protonenakzeptor). Somit sind an einer Brønsted-Säure-Base-Reaktion stets zwei konjugierte Säure-Base-Paare involviert, die sich nur in einem Proton unterscheiden (Abb. 10.6).

So kann Chlorwasserstoff nur sauer wirken, wenn die Base Wasser über die freien Elektronenpaare des im Vergleich zu Chlor elektronegativeren Sauerstoffs ein Proton aufnimmt. Das entstehende protonierte Wassermolekül, auch als Hydroniumion (H_3O^+) bezeichnet, kann ebenfalls sauer wirken und ein Proton auf die zur Salzsäure konjugierten Base Cl^- übertragen (Abb. 10.7). Letztendlich stehen wieder zwei konjugierte Säure-Base-Paare miteinander im Gleichgewicht.

Summa summarum steht die Säure-Base-Definition nach Brønsted nicht im Widerspruch zur Arrhenius-Definition, sondern ergänzt diese um folgende Aspekte:

- Arrhenius-Säuren und Arrhenius-Basen sind auch Brønsted-Säuren resp. Basen.
- Die Brønsted-Basen-Definition ist im Gegensatz zur Arrhenius-Definition nicht auf Metallhydroxide beschränkt, sondern umfasst auch Stoffe, die keine Hydroxidgruppen enthalten, aber freie Elektronenpaare aufweisen und deshalb Protonen aufnehmen können, wie z. B. Ammoniak (NH_3) und Wasser (H_2O).

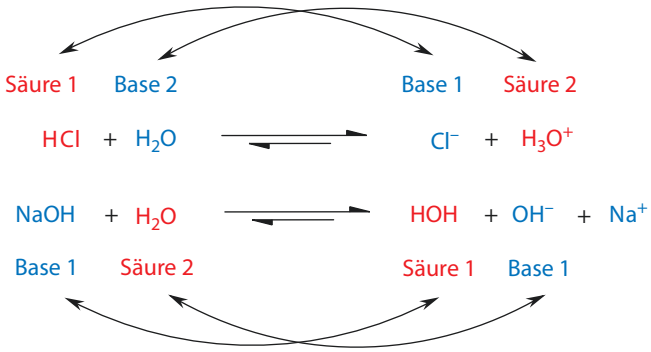


Abb. 10.8 Wasser ist ein Ampholyt, sodass es als Brønsted-Base (oben) oder als Brønsted-Säure wirken kann

- Auch Ionen wie Ammonium (NH_4^+) oder Chloridanionen (Cl^-) können nach Brønsted saure resp. basische Eigenschaften aufweisen.

10.2.2 Ampholyte

Ampholyte (griech. für beidseitig) sind Moleküle, die abhängig vom Milieu sowohl als Brønsted-Säure als auch als Brønsted-Base fungieren können. So verhält sich Wasser gegenüber Salzsäure als Base (Protonenakzeptor), gegenüber Natriumhydroxid als Säure, d. h. als Protonendonator. Der Reaktionspartner entscheidet letztendlich, ob Wasser sich als Säure oder Base verhält (Abb. 10.8).

Die Säure-Base-Definition nach Brønsted dient als Grundlage für fast alle weiteren Ausführungen zu Säuren, Basen, Salzen und Neutralisationsreaktionen in diesem Kapitel.

10.3 Lewis – Säuren/Basen als Elektronenpaarakzeptoren resp. Elektronenpaardonatoren

Brønsted-Basen wie NH_3 wirken als Protonenakzeptoren, da sie über freie Elektronenpaare verfügen, die mit Protonen (H^+) kovalente Bindungen ausformen können (Abb. 10.7). Aber auch die Brønsted-Definition weist Limitationen auf. So müssen nach Brønsted Säuren Wasserstoffverbindungen sein und Säure-Base-Reaktionen stets mit einer Protonenübertragung einhergehen. Das kollidiert mit der Beobachtung, dass Salze wie Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) ebenfalls über sauren Charakter verfügen.

Gilbert Lewis, ein amerikanischer Chemiker, führte deshalb ein noch allgemeineres Säure-Base-Konzept ein. Nach Lewis sind Basen Elektronenpaardonatoren und Säuren Elektronenpaarakzeptoren (Abb. 10.9). Bei einer Base-Säure-Reaktion nach Lewis stellt die Lewis-Base ein freies Elektronenpaar der Lewis-Säure unter Ausbildung einer Bindung zur „Verfügung". Um das Lewis-Säure-Base-Konzept verstehen zu können, müssen die Lewis-Formeln der einzelnen Verbindungen bekannt sein.

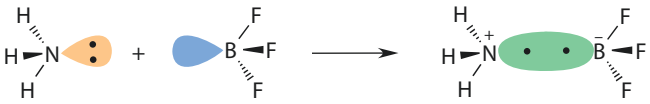


Abb. 10.9 Neutralisation der Lewis-Base NH_3 mit der Lewis-Säure BF_3

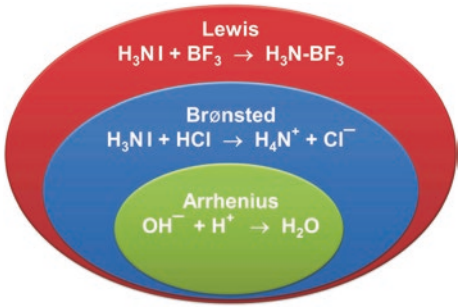


Abb. 10.10 Die Säure-Base-Definition von Lewis schließt alle Brønsted-Säuren/Basen ein

Zusammenfassung Lewis-Säuren/Basen

- **Lewis-Säuren:** Elektronenpaarakzeptoren, z. B. H^+, BF_3, $AlCl_3$, Metallkationen. Die Säuredefinition von Lewis ist somit umfassender als die von Brønsted (nur H^+).
- **Lewis-Basen:** Elektronenpaardonatoren, z. B. NH_3, H_2O, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, allgemein Anionen. Alle Brønsted-Basen sind Lewis-Basen und *vice versa*.
- **Säure-Base-Reaktion:** Ausbildung einer Bindung durch ein gemeinsames Elektronenpaar.
- **Milieu:** Definitionen sind unabhängig vom Lösemittel.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Lewis-Definition für Säuren und Basen die Definition nach Brønsted und diese wiederum die Definition nach Arrhenius einschließt. Anders ausgedrückt Arrhenius-Säuren/Basen sind eine Teilmenge von Brønsted-Säuren/Basen und diese wiederum eine Teilmenge von Lewis-Säuren/Basen (Abb. 10.10).

10.4 pH- und pK-Wert – Kennzahlen für die Stärke von Säuren und Basen

10.4.1 Autoprotolyse

Selbst destilliertes Wasser (H_2O) zeigt eine äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit. Tatsächlich zerfallen 0,000.000.1 mol Wasser (mathematische Schreibweise $1 \cdot 10^{-7}$ mol, erst an der siebten Stelle nach dem Komma steht die eins) pro Liter Wasser in Protonen und Hydroxidanionen. Man bezeichnet dies als Autoprotolyse des Wassers. Das Gleichgewicht der Autoprotolyse liegt weit auf der linken Seite (Abb. 10.11).

Mathematisch lässt sich das Gleichgewicht durch das Massenwirkungsgesetz (▶ Abschn. 8.4) ausdrücken. Die Konzentrationen sind in mol/l anzugeben, was durch die eckigen Klammern symbolisiert wird.

Abb. 10.11 Autoprotolyse des Wassers – Das Gleichgewicht liegt weit auf der linken Seite

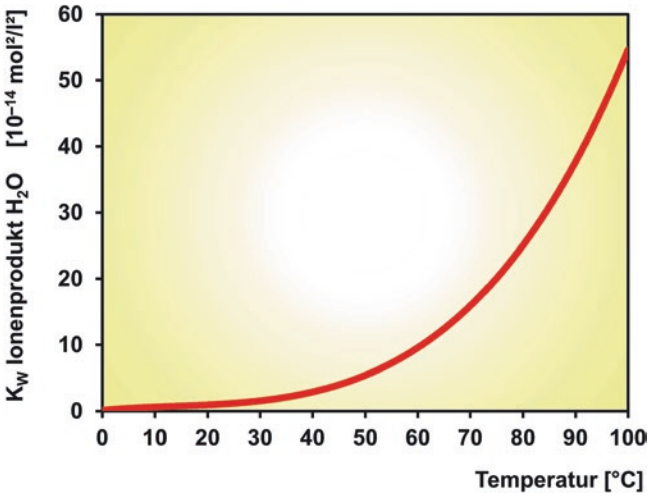


Abb. 10.12 Das Ionenprodukt des Wassers nimmt mit steigender Temperatur zu

$$K = \frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]^2} \rightarrow K\cdot[H_2O]^2 = [H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_W$$

$$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}\ \text{mol}^2/\text{l}^2$$

Da der Anteil der zerfallenen Wassermoleküle in einem Liter Wasser sehr klein und der Anteil der nicht zerfallenen Wassermoleküle in Relation dazu sehr groß ist, kann die Konzentration der nicht dissoziierten (lat. für getrennt vorliegend) Wassermoleküle als konstant angesehen werden, sodass die Wasserkonzentration mit der Konstante des Massenwirkungsgesetzes K zu der neuen Konstante K_W zusammengefasst werden kann. Die Wasserkonzentration in einem Liter Wasser beträgt 55,5 mol/l (1000 g/l / 18,02 g/mol = 55,5 mol/l), oder anders ausgedrückt, ein Liter Wasser entspricht einer Stoffmenge von 55,5 mol (▶ Abschn. 5.2) Wasser.

Die Konstante K_W wird als Ionenprodukt des Wassers bezeichnet und hat, da von einem Mol Wasser 10^{-7} mol Wasser in je 10^{-7} mol (H_3O^+) und OH^- zerfallen, den Wert 10^{-14} mol²/l². Generell errechnen sich Ionenprodukte aus den Stoffmengenkonzentrationen der Ionen unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten (▶ Abschn. 6.4.2.1).

Das Ionenprodukt des Wassers K_W ist temperaturabhängig. Mit zunehmender Temperatur zerfällt mehr Wasser, sodass das Ionenprodukt des Wassers K_W von 0 °C ($0{,}13 \cdot 10^{-14}$ mol²/l²) über 25 °C ($1 \cdot 10^{-14}$ mol²/l²), 50 °C ($6 \cdot 10^{-14}$ mol²/l²) bis 100 °C ($54 \cdot 10^{-14}$ mol²/l²) ansteigt (Abb. 10.12). In der Praxis lässt sich der K_W-Wert über Leitfähigkeitsmessungen ermitteln.

10.4.2 pH-Wert und pK-Wert

Reines Wasser als Referenzpunkt weist bei 25 °C sowohl eine Hydroniumionenkonzentration als auch eine Hydroxidionenkonzentration von $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/l (=0,000.000.1 mol/l) auf, sodass es neutral

ist und das Ionenprodukt des Wassers bei 25 °C den Wert 10^{-14} mol^2/l^2 aufweist.

Je höher die Hydroniumionenkonzentration $[H_3O^+]$, desto saurer ist die Lösung, da aufgrund der Konstanz des Ionenprodukts dann die Hydroxidionenkonzentration abnimmt. Beträgt beispielsweise nach Säurezugabe zu Wasser die Hydroniumionenkonzentration 10^{-3} mol/l, dann ist die Hydroxidionenkonzentration nur noch 10^{-11} mol/l.

pH-Wert

Auf die Dauer ist es ermüdend, die Säurestärke in unpraktischen Zehnerpotenzen oder Nachkommastellen anzugeben. Deshalb wurde die Definition des pH-Wertes als negativer dekadischer Logarithmus (► Exkurs 10.1) der Hydroniumionenkonzentration eingeführt. pH steht dabei für das lateinische *pondus hydrogenii*, was so viel wie Kraft, Gewicht des Wasserstoffs bedeutet. Die pH-Wert-Definition ist eine Rechenvorschrift, die die Hydroniumionenkonzentration von Säuren resp. Basen in handliche Zahlenformate überführt (■ Abb. 10.13).

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Für die Berechnung des pH-Wertes muss die Konzentration der Hydroniumionen in mol/l vorliegen. So ergibt sich beispielsweise der pH-Wert für neutrales Wasser zu $pH = -\log[10^{-7}\ mol/l] = 7$.

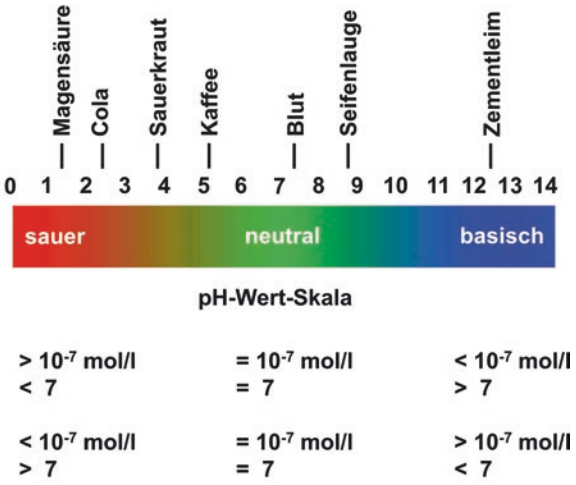
Exkurs 10.1

Logarithmus

Was ist der dekadische Logarithmus? Der dekadische Logarithmus (log) gibt an, wie oft die Basis 10 mit sich selbst multipliziert werden muss, um eine bestimmte Zahl zu erhalten.
So muss beispielsweise die dekadische Basis 10 dreimal mit sich selbst multipliziert werden, um die Zahl 1000 = 10·10·10 = 10^3 zu erhalten. Die Ziffer 3 ist die Hochzahl oder der Exponent zur Basis 10. Der dekadische Logarithmus der Zahl 1000 = 10^3 ist somit 3.
Beispiele zur Berechnung von Logarithmen:

log(1000)	= log(10·10·10)	= log(10^3)	= 3
log(100)	= log(10·10)	= log(10^2)	= 2
log(10)	= log(10)	= log(10^1)	= 1
log(1)		= log(10^0)	= 0
log(1/10)	= log(10^{-1})	= log(1/10^1)	= –1
log(1/100)	= log(10^{-2})	= log(1/10^2)	= –2
log(1/1000)	= log(10^{-3})	= log(1/10^3)	= –3
–log(1000)	= –log(10·10·10)	= –log(10^{-3})	= –3
–log(100)	= –log(10·10)	= –log(10^{-2})	= –2
–log(10)	= –log(10)	= –log(10^{-1})	= –1
–log(1)		= –log(10^{-0})	= 0
–log(1/10)	= –log(10^{-1})	= –log(1/10^1)	= –(–1) = +1
–log(1/100)	= –log(10^{-2})	= –log(1/10^2)	= –(–2) = +2
–log(1/1000)	= –log(10^{-3})	= –log(1/10^3)	= –(–3) = +3

Für Zahlen wie 20 oder 1/20 lässt sich der Logarithmus nicht mehr so anschaulich darstellen, jedoch durch Drücken der Logarithmustaste am Taschenrechner einfach berechnen (log(20) = 1,3010, log(1/20) = –1,3010). Mithilfe des Logarithmus lassen sich große und kleine Messwerte übersichtlich und praktisch darstellen. Zum Beispiel ist es eleganter und einfacher, für die Säurestärke anstatt $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l oder 0,00025 mol/l den negativen Zehnerlogarithmus mit dem positiven Zahlenwert $pH = -\log[2{,}5 \cdot 10^{-4}] = 3{,}6$ anzugeben.



■ **Abb. 10.13** pH-Wert-Skala mit Beispielen aus dem Alltag

Saure Lösungen haben eine Hydroniumkonzentration größer 10^{-7} mol/l, sodass der pH-Wert von Säuren kleiner als 7 ist. Laugen (wässrige Lösungen von Basen) weisen dagegen eine Hydroniumkonzentration kleiner 10^{-7} mol/l auf und somit ist der pH-Wert größer als 7. Reines Wasser als neutraler Referenzpunkt hat einen pH-Wert von 7.

$$\text{Saure Lösungen: } [H_3O^+] > 10^{-7}\ mol/l \rightarrow pH < 7$$

$$\text{Wasser: } [H_3O^+] = 10^{-7}\ mol/l \rightarrow pH = 7$$

$$\text{Basische Lösungen: } [H_3O^+] < 10^{-7}\ mol/l \rightarrow pH > 7$$

In der Praxis deckt die pH-Wert-Skala einen Bereich von 0 bis 14 ab (■ Abb. 10.13).

Während der pH-Wert nur errechnet werden kann, wenn bekannt ist wieviel Protonen (H^+) effektiv in Lösung vorliegen, beschreibt die Säurekonstante (K_S) bzw. die Basekonstante (K_B) die stoffspezifische Fähigkeit Protonen resp. Hydroxidanionen (OH^-) an Wasser abzugeben. Beide Konstanten sind Gleichgewichtskonstanten und über das Massenwirkungsgesetz definiert. So stehen die Säure HA und ihre konjugierte Base A^- in wässriger Lösung miteinander im Gleichgewicht.

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

$$K = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[H_2O]\cdot[HA]} \rightarrow K_S = K\cdot[H_2O] = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

$$-\log(K_S) = pK_S = -\log\left(\frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]}\right)$$

Mit der Säurestärke nimmt deren Zerfall in Protonen resp. Hydroniumionen (H_3O^+) zu, wodurch der Wert des Zählers zunimmt und der des Nenners abnimmt, sodass der K_S-Wert zunimmt. Analog zur pH-Wert-Definition entspricht der negative

dekadische Logarithmus der Säurekonstante dem pK_S-Wert. Wie für den pH-Wert nimmt der pK_S-Wert für starke Säuren kleine Werte an (Tab. 10.1). Folgerichtig nimmt der pK_S-Wert mit zunehmender Säurestärke von Kohlensäure über Phosporsäure zu Chlorwasserstoff von 6,5 über 2,1 zu -6 ab.

Völlig analog ergeben sich für Basen (B) die Basekonstante K_B und der pK_B-Wert.

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

$$K_B = K \cdot [H_2O] = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} \rightarrow$$

$$-\log(K_B) = pK_B = -\log\left(\frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]}\right)$$

Mit zunehmender Basenstärke nimmt deren Zerfall zu Hydroxidionen (OH^-) zu, wodurch der Wert des Zählers zunimmt und der des Nenners abnimmt, sodass der K_B-Wert zunimmt. Analog zur pOH-Wert-Definition entspricht der negative dekadische Logarithmus der Basenkonstante dem pK_B-Wert. Wie für den pOH-Wert nimmt der pK_B-Wert für starke Basen kleine Werte an. So nimmt der pK_B-Wert mit zunehmender Basenstärke von Ammoniak zu Natronlauge von +4,8 zu −1,7 ab.

Ohne Ableitung gilt für ein konjungiertes Säure-Base-Paar, dass das Produkt aus Säurekonstante und Basenkonstante dem Ionenprodukt des Wassers entspricht: $K_S \cdot K_B = K_W = 10^{-14}\,mol^2/l^2$. Nach Anwendung des negativen dekadischen Logarithmus und der Definition der pK_S- und pK_B-Werte ergibt sich folgender Zusammenhang: $pK_S + pK_B = 14$.

10.4.3 pH-Wert starker Säuren und Basen

Starke Säuren zeichnen sich dadurch aus, dass das Protolysegleichgewicht quasi zu 100 % auf der rechten Seite liegt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass alle Säuremoleküle zu Hydroniumionen und Säureanionen dissoziieren. Die Hydroniumkonzentration ist somit identisch mit der im Wasser gelösten Säurekonzentration (Abb. 10.14).

Beispiel 1

Berechnen Sie den pH-Wert einer 0,1-molaren resp. 0,01-molaren Lösung Salzsäure.

$$pH = -\log(0,1) = 1$$

$$pH = -\log(0,01) = 2$$

Der pH-Wert einer 0,1-molaren Salzsäurelösung beträgt 1, der einer 0,01-molaren 2. D. h., eine Verdünnung um den Faktor 10 erhöht den pH-Wert der Säure um eine Einheit von 1 auf 2.

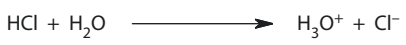


Abb. 10.14 Dissoziation von Chlorwasserstoff in Proton und Chloriddianion

Beispiel 2

In einem 100-ml-Messkolben werden 10 g 0,1 %ige Salzsäure eingewogen und dann mit destilliertem Wasser bis zur Ringmarke aufgefüllt. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.

Gegeben

- Salzsäure (HCl), molare Masse $M_{HCl} = 36,45$ g/mol
- Volumen Salzsäurelösung, $V_{HCl} = 100$ ml = 0,1 l
- Menge Salzsäureeinwaage, $m_{HCl} = 10$ g
- Konzentration der eingewogenen Salzsäure, $c_{HCl} = 0,1$ %

Lösung

- Zuerst muss die Säurekonzentration auf mol/l umgerechnet werden.
- Das Volumen der Säurelösung ist gegeben und beträgt $V_{HCl} = 0,1$ l. Die Stoffmenge HCl an Salzsäure (n_{HCl}, ▶ Abschn. 5.2) errechnet sich aus der eingewogenen Säuremenge (m_{HCl}) unter Berücksichtigung der Konzentration der eingewogenen Salzsäure (c_{HCl}).

$$[HCl] = \frac{n_{HCl}}{V_{HCl}} \xrightarrow{\text{mit } n = \frac{m}{M}} [HCl] = \frac{\frac{m_{HCl}}{M_{HCl}}}{V_{HCl}} \xrightarrow{\text{Berücksichtigung der Säurekonzentration}} [HCl] = \frac{\frac{c_{HCl} \cdot m_{HCl}}{M_{HCl}}}{V_{HCl}}$$

$$[HCl] = \frac{\frac{0,001 \cdot 10\,g}{36,45\,g/mol}}{0,1\,l} = \frac{0,000274\,mol}{0,1\,l} = 0,00274\,\frac{mol}{l}$$

Somit errechnet sich der pH-Wert obiger Lösung zu

$$pH = -\log\left(0,00274\,\frac{mol}{l}\right) = 2,56$$

Ergebnis

10 g 0,1 %ige Salzsäure verdünnt auf 0,1 Liter ergeben einen pH-Wert von 2,56.

Bezieht man alle Formeln in die Definition des pH-Werts ein, so ergibt sich folgende allgemeine Formel für den pH-Wert:

$$pH = -\log\left(\frac{\frac{c_S \cdot m_S}{M_S} \cdot z}{V_S}\right) = -\log\left(\frac{c_S \cdot m_S \cdot z}{M_S \cdot V_S}\right)$$

c_S: Reinheit der eingewogenen Säure, 1/100
m_S: Einwaage Säure, g
M_S: molare Masse Säure, g/mol
z: Wertigkeit Säure, 1, 2, 3
V_S: Volumen Säurelösung, l

In völliger Analogie zu starken Säuren liegt das Protolysegleichgewicht starker Basen ebenfalls vollkommen auf der rechten Seite. Alle Basenmoleküle dissoziieren in Gegenwart von Wasser zu Hydroxidionen und Metallkationen (Abb. 10.15).

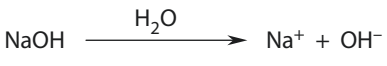


Abb. 10.15 Dissoziation von Natriumhydroxid in Natriumkation und Hydroxidanion

Der pOH-Wert ist analog zum pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxidionenkonzentration definiert. Die Hydroxidionenkonzentration muss in mol/l eingesetzt werden.

$$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH^-}] = -\log\left(\frac{c_B \cdot m_B \cdot z}{M_B \cdot V_B}\right)$$

c_B: Reinheit der eingewogenen Base, 1/100
m_B: Einwaage Base, g
M_B: molare Masse Base, g/mol
z: Wertigkeit Base, 1, 2, 3
V_B: Volumen Basenlösung, l

Dass pOH-Werte in der Literatur kaum verwendet werden, rührt daher, dass über das Ionenprodukt des Wassers die Summe aus pH- und pOH-Wert stets 14 ergibt, wodurch pOH-Werte einfach in pH-Werte umgerechnet werden können.

$$K_W = [\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{OH^-}] = 10^{-14}\,\mathrm{mol^2/l^2} \rightarrow$$

$$\log K_W = \log([\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{OH^-}])$$
$$= \log[\mathrm{H_3O^+}] + \log[\mathrm{OH^-}] = \log(10^{-14}\,\mathrm{mol^2/l^2})$$

$$\rightarrow -\log K_W = -\log[\mathrm{H_3O^+}] - \log[\mathrm{OH^-}]$$
$$= -\log(10^{-14}\,\mathrm{mol^2/l^2})$$

Analog zum pH-Wert (▶ Abschn. 10.4.2) ist der pK_W-Wert als negativer dekadische Logarithmus des Ionenprodukt des Wassers (K_w) definiert und hat für Wasser bei 20 °C den Wert 14.

$$\rightarrow pK_W = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = 14 \rightarrow \mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH}$$

Beispiel 3

Es werden 8 g reines Natriumhydroxid in 200 l Wasser gelöst. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.

Gegeben

- Natriumhydroxid (NaOH), molare Masse M_{NaOH} = 40,0 g/mol
- Volumen Natriumhydroxidlösung, V_{NaOH} = 200 l
- Stoffmenge Natriumhydroxid, m_{NaOH} = 8 g
- Reinheit des gelösten Natriumhydroxids, c_{NaOH} = 100 % = 1
- Wertigkeit NaOH, z = 1, da NaOH nur über ein abspaltbares Hydroxidanion verfügt

Lösung

$$\mathrm{pOH} = -\log\left(\frac{1 \cdot 8 \cdot 1\ \mathrm{g}}{40{,}0\,\mathrm{g/mol} \cdot 200\,\mathrm{l}}\right) = -\log(0{,}001) = 3 \text{ und}$$
$$\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH} = 14 - 3 = 11$$

Da der pOH-Wert 3 beträgt, ist der pH-Wert dieser Natronlauge-lösung 14 minus 3 gleich 11.

Ergebnis

8 Gramm Natronlauge gelöst in 200 Liter Wasser ergeben einen pH-Wert von 11.

$$\mathrm{HA} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{A^-}$$
$$\mathrm{MOH} \rightleftharpoons \mathrm{M^+} + \mathrm{OH^-}$$

Abb. 10.16 Schwache Säuren (oben) und Basen dissoziieren nur zu einem geringen Anteil in Ionen

10.4.4 pH-Wert schwacher Säuren und Basen

Der pH-Wert einer 0,1-molaren Essigsäurelösung ist mit 2,88 (Beispiel 4) fast um zwei Einheiten größer als der einer 0,1-molaren Salzsäurelösung (pH = 1). Obwohl beide Säuren die gleiche Konzentration aufweisen, ist die Salzsäure um fast zwei pH-Einheiten saurer als Essigsäure.

Im Gegensatz zu starken Säuren/Basen sind schwache Säuren/Basen nur zum Teil dissoziiert, sodass das Gleichgewicht oft weit auf der linken, undissoziierten Seite liegt. Undissoziierte Säuremoleküle tragen nichts zum pH-Wert bei, da sie ja keine Protonen (Hydroniumionen) an das Wasser abgeben.

Da bei geringen Säurekonzentrationen die Wasserkonzentration als konstant anzusehen ist, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz für die Säurekonstante K_S:

$$K = \frac{[\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{H_2O}] \cdot [\mathrm{HA}]} \xrightarrow{\text{mit } [\mathrm{H_2O}] = \text{const.}} K_S = \frac{[\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}$$

Je größer die Säurekonstante, desto größer der Zähler, desto stärker die Säure, da mehr Protonen pro Volumeneinheit vorliegen.

Da naturgemäß die Konzentrationen von $[\mathrm{H_3O^+}]$ und $[\mathrm{A^-}]$ identisch sind, und unter der Nebenbedingung $[\mathrm{HA_0}] >> [\mathrm{H_3O^+}]$, ergeben sich für K_S und den pH-Wert schwacher Säuren:

$$K_S = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{[\mathrm{HA_0}] - [\mathrm{H_3O^+}]} \xrightarrow{[\mathrm{HA_0}] \gg [\mathrm{H_3O^+}]} [\mathrm{H_3O^+}]^2$$
$$= K_S \cdot [\mathrm{HA_0}] \rightarrow [\mathrm{H_3O^+}] = (K_S \cdot [\mathrm{HA_0}])^{\frac{1}{2}}$$

$$\rightarrow \mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\log(K_S \cdot [\mathrm{HA_0}])^{1/2}$$
$$= -\frac{1}{2} \cdot \log(K_S \cdot [\mathrm{HA_0}]) = -\frac{1}{2} \cdot \log K_S - \frac{1}{2} \cdot \log[\mathrm{HA_0}]$$

In Analogie zum pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante als pK_S-Wert definiert ($pK_S = -\log(K_S)$), sodass sich die Gleichung des pH-Werts für schwache Säuren vereinfacht zu:

$$\mathrm{pH} = 0{,}5 \cdot (pK_S - \log[\mathrm{HA_0}])$$

Völlig analog ergibt sich der pH-Wert für schwache Basen:

$$\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH} = 14 - 0{,}5 \cdot (pK_B - \log[\mathrm{MOH_0}])$$

Beispiel 4

Berechnen Sie den pH-Wert einer 0,1-molaren Lösung Essigsäure ($pK_S = 4{,}75$).

$$pH = 0{,}5 \cdot (4{,}75 - \log 0{,}1) = 0{,}5 \cdot (4{,}75 - (-1)) = 2{,}88$$

Beispiel 5

Berechnen Sie den pH-Wert einer 1 molaren Ammoniaklösung ($pK_S = 9{,}2$).

Da der pK_S-Wert für Ammoniak 9,2 beträgt, errechnet sich der benötigte pK_B-Wert zu 14 − 9,2 = 4,8.

Mit dem pK_B-Wert können wir dann den pH-Wert der Ammoniaklösung berechnen:

$$pH = 14 - 0{,}5 \cdot (4{,}8 - \log 1) = 14 - 0{,}5 \cdot (4{,}8 - 0) = 11{,}6$$

10.4.5 Unterschied zwischen pH- und pK_S-Wert

Unterschiedliche Säuren dissoziieren im unterschiedlichen Maße und sind somit unterschiedlich stark sauer. Sie weisen konsequenterweise unterschiedliche Hydroniumionenkonzentration auf. So beträgt der pH-Wert einer 0,1-molaren Salzsäurelösung eins ($[H_3O^+] = 0{,}1$ mol/l, Beispiel 1), der einer 0,1-molaren Essigsäurelösung 2,88 ($[H_3O^+] = 0{,}00132$ mol/l, Beispiel 4).

Der gemessene **pH-Wert** gibt somit an, wie viel Hydroniumionen sich in einem Liter Säure real befinden, was von der Säurekonzentration und der Art der Säure abhängt. Der pH-Wert ist eine Kennzahl dafür, wie sauer eine Lösung ist.

Der **pK_S-Wert** dagegen ist eine Stoffkonstante und beschreibt die Bereitschaft einer Säure Protonen abzugeben. Die Säurekonstante K_S – und somit auch der pK_S-Wert – beschreibt die Lage des Dissoziationsgleichgewichts der Säure in Wasser (Abb. 10.16). Je stärker eine Säure, desto weiter rechts liegt das Gleichgewicht und desto größer ist die Säurekonstante K_S und umso kleiner der pK_S-Wert. Nur eine Säure mit niedrigem pK_S-Wert kann stark saure Lösungen mit niedrigem pH-Wert bilden. Schwache Säuren mit hohem pK_S-Wert ergeben selbst bei noch so hohen Konzentrationen keine kleinen pH-Werte.

Der pK_S-Wert ist ein Maß für das Protonenabgabevermögen von Säuremolekülen, während der pH-Wert die Stärke von realen Säurelösungen wiedergibt. Je nach Säurekonstante K_S resp. dem pK_S-Wert können Säuren in sehr starke, starke, mittelstarke, schwache und sehr schwache Säuren klassifiziert werden (Tab. 10.1).

Tabelle 10.2 gibt einen Überblick über verschiedene Brønsted-Säuren und Basen.

Der **Dissoziationsgrad** von Säuren und Basen, auch als **Protolysegrad** (α) bezeichnet (Abb. 10.17), ergibt sich aus der Definition der Säurekonstante:

$$K_S = \frac{\alpha \cdot [HA_o] \cdot \alpha \cdot [HA_o]}{(1-\alpha) \cdot [HA_o]} = \frac{\alpha^2 \cdot [HA_o]}{(1-\alpha)} \rightarrow$$

$$\alpha = -\frac{K_S}{2 \cdot [HA_o]} + \sqrt{\left(\frac{K_S}{2 \cdot [HA_o]}\right)^2 + \frac{K_S}{[HA_o]}}$$

Für schwache Säuren mit sehr geringem Protolysegrad, d. h. $\alpha \ll 1$ gilt in guter Näherung:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{[K_S]}{[HA_o]}}$$

Generell gilt, dass die **Säurestärke** von der Elektronegativität und der Größe der konjugierten Base abhängt. So nimmt die Säurestärke für Element-Wasserstoff-Verbindungen im Periodensystem der Elemente in einer Periode von links nach rechts und in einer Gruppe von oben nach unten zu.

10.4.5.1 Periodeneffekt

Ammoniak ist eine Base (NH_3, $EN_N = 3{,}0$), Wasser neutral (H_2O, $EN_O = 3{,}5$) und Fluorwasserstoff eine Säure (HF, $EN_F = 4{,}0$). Auch in der dritten Periode nimmt der pH-Wert in der Reihe $PH_3 < H_2S <$ HCL zu. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Anions ist die Polarisierung der Atombindung stärker und dadurch die Übertragung des Protons auf Wasser (Protolyse) einfacher.

10.4.5.2 Gruppeneffekt

Iodwasserstoff ist eine stärkere Säure (HI, $pK_S = -10$) als Bromwasserstoff (HBr, $pK_S = -8$) und dieser wiederum stärker als Chlorwasserstoff (HCl, $pK_S = -6$). Genauso gilt für die Wasserstoffverbindungen

Tab. 10.1 Klassifizierung von Säuren in Stärkeklassen: Dissoziationsgrad 1-molarer Säurelösungen

Säurestärke	pK_S-Wert	Säurekonstante K_S	Dissoziationsgrad α
Sehr stark	<0	>1	100 %
Stark	0–4	10^{-4}–1	1–100 %
Mittelstark	4–9	10^{-9}–10^{-4}	0,003–1 %
Schwach	9–14	10^{-14}–10^{-9}	0,00001–0,003 %
Sehr schwach	>14	$<10^{-14}$	<0,00001 %

Tab. 10.2 Brønsted-Säuren und Basen geordnet nach pK_S resp. pK_B-Wert

pK_s	Säure	Name Säure	Name Base	Base	pK_B
–10	$HClO_4$	Perchlorsäure	Perchlorat	ClO_4^-	24
–10	HI	Iodwasserstoff	Iodid	I^-	24
–8	HBr	Bromwasserstoff	Bromid	Br^-	22
–6	HCl	Chlorwasserstoff	Chlorid	Cl^-	20
–3	H_2SO_4	Schwefelsäure	Hydrogensulfat	HSO_4^-	17
–1,76	H_3O^+	Hydronium-Ion	Wasser	H_2O	15,7
–1,3	HNO_3	Salpetersäure	Nitrat	NO_3^-	15,3
2,1	H_3PO_4	Phosphorsäure	Dihydrogenphosphat	$H_2PO_4^-$	11,9
3,1	HF	Fluorwasserstoff	Fluorid	F^-	10,9
3,73	H_2Se	Selenwasserstoff	Hydrogenselenid	HSe^-	10,27
3,8	HCOOH	Ameisensäure	Formiat	$HCOO^-$	10,2
4,6	CH_3COOH	Essigsäure	Acetat	CH_3COO^-	9,2
6,5	H_2CO_3	Kohlensäure	Hydrogencarbonat	HCO_3^-	7,5
7,0	H_2S	Schwefelwasserstoff	Hydrogensulfid	HS^-	7,0
7,2	$H_2PO_4^-$	Dihydrogenphosphat	Hydrogenphosphat	HPO_4^{2-}	6,8
9,25	NH_4^+	Ammonium	Ammoniak	NH_3	4,8
10,4	HCO_3^-	Hydrogencarbonat	Carbonat	CO_3^{2-}	3,6
12,3	HPO_4^{2-}	Hydrogenphosphat	Phosphat	PO_4^{3-}	1,7
15,76	H_2O	Wasser	Hydroxid	HO^-	–1,7
23	NH_3	Ammoniak	Amid	NH_2^-	–9
24	OH^-	Hydroxid	Oxid	O^{2-}	–10
40	H_2	Wasserstoff	Hydrid	H^-	–26

10

der sechsten Hauptgruppe, dass die Säurestärke in der Reihenfolge $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te < H_2Po$ zunimmt. Größere Anionen verringern die Bindungsstärke zwischen Wasserstoff und dem Elementatom, sodass Protonen leichter abgespaltet werden können.

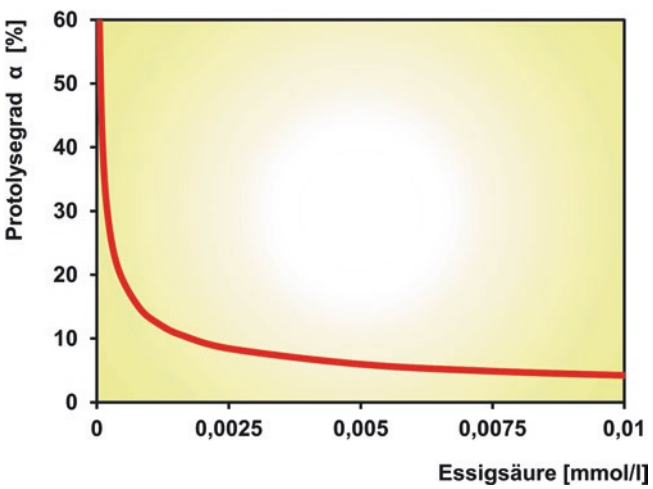


Abb. 10.17 Der Protolysegrad schwacher Säuren nimmt mit zunehmender Konzentration ab

10.5 Salze – Säuren und Basen neutralisieren sich zu Salzen

Verrührt man vorsichtig äquimolare Mengen von Säuren und Basen, so trifft auf jedes Hydroniumion (H_3O^+) ein Hydroxidanion (OH^-), sodass sie sich neutralisieren (Abb. 10.18). Dabei entstehen unter Freisetzung der Neutralisationswärme Salz und Wasser. Die Wertigkeit der einzelnen Säuren und Basen muss berücksichtigt werden, damit alle Protonen auf ein Hydroxidanion treffen und *vice versa*. Die entstehenden Salze (Tab. 10.3) liegen meist in Lösung als hydratisierte Ionen vor, schwerlösliche Salze fallen aus.

$$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + HOH + 57{,}3\ kJ$$

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2\,HOH + 114{,}6\ kJ$$

$$2\,HCl + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCl_2 + 2\,HOH + 114{,}6\ kJ$$

$$2\,H_3PO_4 + 3\,Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2 + 6\,HOH + 343{,}8\ kJ$$

Abb. 10.18 Neutralisation verschiedener Säuren und Basen zu Salzen und Wasser

Tab. 10.3 Salze und deren theoretische Bildung aus Säure und Base

Base	Säure	Summenformel	Ionenformel	Name des Salzes	Trivialname
NaOH	CH_3COOH	CH_3COONa	$CH_3COO^- Na^+$	Natriumacetat	
NaOH	HCl	NaCl	$Na^+ Cl^-$	Natriumchlorid	Kochsalz
NaOH	HNO_3	$NaNO_3$	$Na^+ NO_3^-$	Natriumnitrat	Chilesalpeter
NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4	$2Na^+ SO_4^{2-}$	Natriumsulfat	Glaubersalz
KOH	HNO_3	KNO_3	$K^+ NO_3^-$	Kaliumnitrat	Kalisalpeter
$Ba(OH)_2$	H_2SO_4	$BaSO_4$	$Ba^{2+} SO_4^{2-}$	Bariumsulfat	Schwerspat
$Ca(OH)_2$	H_2CO_3	$CaCO_3$	$Ca^{2+} CO_3^{2-}$	Calciumcarbonat	Kalkstein
$Ca(OH)_2$	HF	CaF_2	$Ca^{2+} 2F^-$	Calciumfluorid	Flussspat
$Ca(OH)_2$	H_2SO_4	$CaSO_4$	$Ca^{2+} SO_4^{2-}$	Calciumsulfat	Anhydrit
$Al(OH)_3$	HBr	$AlBr_3$	$Al^{3+} 3Br^-$	Aluminiumbromid	
KOH, $Al(OH)_3$	H_2SO_4	$KAl(SO_4)_2$	$K^+, Al^{3+} 2SO_4^{2-}$	Kaliumaluminiumsulfat	Alaun

10.6 Bestimmung des pH-Wertes

10.6.1 Indikator

Säure-Basen-Indikatoren sind organische Farbstoffe, mit deren Hilfe festgestellt werden kann, ob eine Lösung sauer oder alkalisch reagiert. So zeigt der Lackmustest bei Rotfärbung eine Säure und bei Blaufärbung eine Base an. Im metaphorischen Sinne entspricht der Lackmustest einer Gretchenfrage, gleichbedeutend einer Bekenntnisfrage, bei der beispielsweise ein Politiker klar „Farbe" bekennen muss, ob er beispielsweise für oder gegen Atomkraft ist.

Indikatoren können als Lösung zugegeben werden. Je nach Farbumschlag ist erkennbar, ob die Lösung sauer oder alkalisch ist (Abb. 10.19b). Eine weitere Möglichkeit ist das Eintauchen von pH-Teststreifen, die mit verschiedenen Indikatoren getränkt wurden. Durch Vergleich des Streifens mit einer Farbskala kann dann der pH-Wert einer Lösung bestimmt werden (Abb. 10.19a).

Indikatoren sind für sich konjugierte organische Säure-Base-Paare. Die undissoziierten Säuremoleküle weisen eine andere Farbe auf als die konjugierte Base (Abb. 10.20). So ist beispielsweise Phenolphthalein im sauren und neutralen Bereich farblos, ab pH 8,2 aber rot. Bei hohem pH-Wert ändert sich die Molekülstruktur des Phenolphthaleins, einhergehend mit einem anderen Lichtabsorptionsverhalten. Wird die Lösung erneut angesäuert, schlägt die Farbe der Lösung wieder nach farblos um. Tabelle 10.4 gibt den Umschlagsbereich und die Farben verschiedener Indikatoren an.

10.6.2 Glaselektrode

Bequem ist die kontinuierliche Messung des pH-Wertes einer Lösung durch Eintauchen einer Glaselektrode (Abb. 10.21). Eine pH-Glaselektrode ist ein dickwandiges Glasrohr, an dessen unterem Ende eine sehr dünne kugelförmige Glasmembran von 50 µm Dicke angeschmolzen ist. Je nach pH-Wert der Außenlösung (pH_a) wird eine elektrische Spannungsdifferenz zwischen einer Bezugselektrode in der Pufferlösung im Innern der

a

b

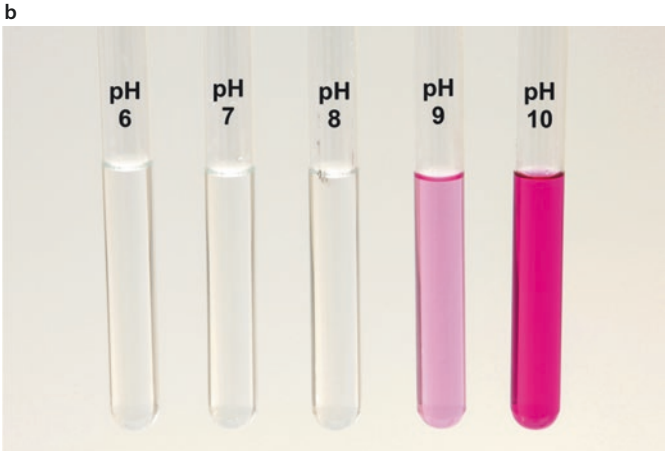


Abb. 10.19 pH-Teststreifen (**a**) und Indikatorlösung (**b**) zeigen an, welchen pH-Wert Lösungen haben (**a** © Schlierner/Fotolia)

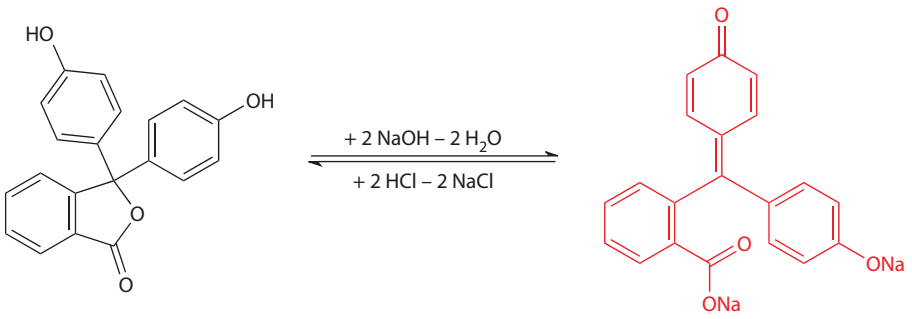


Abb. 10.20 Phenolphthalein, farblos in saurer (*links*) und rot in alkalischer (*rechts*) Lösung

Tab. 10.4 Indikatoren und deren Farbumschlagbereiche

Indikator	Farbe saurer Bereich	Umschlagbereich (pH)	Farbe basischer Bereich
Thymolphthalein	Farblos	9,0–11,8	Blau
Phenolphthalein	Farblos	8,0–9,8	Violett
Lackmus	Hellrot	5,0–8,0	Hellblau
Bromthymolblau	Gelb	6,0–7,8	Blau
Methylrot	Rot	4,4–6,2	Gelb
Methylorange	Orange	3,1–4,4	Gelb

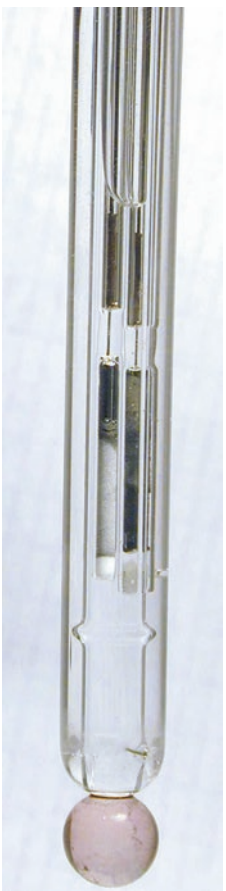


Abb. 10.21 Glaselektrode zur Bestimmung des pH-Werts (© Nolf – pH-Elektrode, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zilverchloridereferentie-_en_PH-glaselektrode_dichtbij.jpg)

Glasmembrankugel aufgebaut. Aus dem Betrag der Spannungsdifferenz ($\Delta U = \text{const} \cdot \log(H_a)$) lässt sich nach Kalibrierung mit Pufferlösungen (► Abschn. 10.8) der pH-Wert einer Lösung auf 0,01 Einheiten genau bestimmen. Da pH-Meter kontinuierlich arbeiten und sehr schnell auf pH-Änderungen ansprechen, eignen sie sich hervorragend zur automatischen Prozesssteuerung, da die Spannungsdifferenz als Regelungssignal z. B. für Dosierventile verwendet werden kann.

10.7 Titration – volumetrische Bestimmung des Gehalts von Säuren/Basen

Die Säure-Base-Titration ist eine quantitative Analysenmethode, mit der eine unbekannte Stoffmenge Base oder Säure bestimmt werden kann. Es wird gemäß der Neutralisationsgleichung solange Säure oder Base bekannter Konzentration (Maßlösung) zugegeben, bis der **Äquivalenzpunkt** erreicht wird. Da dabei das für die Neutralisation verbrauchte Volumen an Maßlösung exakt bestimmt werden muss, handelt es sich um eine volumetrische Methode, die auch als Titrimetrie (franz. für Maßanalyse) bezeichnet wird. Je nachdem, ob der Gehalt einer Base mit einer Säure oder der Gehalt einer Säure mit einer Base bestimmt wird, spricht man von **Acidimetrie** resp. **Alkalimetrie**.

10.7.1 Titration einer starken Säure mit einer starken Base

In einem 100-ml-Messkolben befindet sich eine unbekannte Menge Salzsäure (HCl). Es soll der Gehalt an HCl mithilfe einer

Maßlösung von 0,1-molarer Natronlauge (NaOH) ermittelt werden.

Schritt 1 – Aufstellen der stöchiometrischen Gleichung

Salzsäure und Natronlauge neutralisieren sich gegenseitig. Die entsprechende stöchiometrische Gleichung lautet:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Das bedeutet, ein Mol Natriumhydroxid neutralisiert ein Mol Salzsäure, oder ein Liter einer 0,1-molaren Natriumhydroxidlösung neutralisiert 0,1 mol Salzsäure.

Schritt 2 – Herstellen der 0,1-molaren Maßlösung an Natronlauge

0,1-molare Maßlösungen von Natronlauge können entweder gebrauchsfertig bezogen werden oder durch Überführen von exakt 4,000 g NaOH aus einer fertig konfektionierten Ampulle in einen 1-Liter-Messkolben und anschließendem Auffüllen bis zur 1-Liter-Ringmarke hergestellt werden.

Schritt 3 – Füllen einer Bürette mit 0,1 -molarer Natriumhydroxidlösung

Eine Bürette wird mit der 0,1-molaren Natriumhydroxidlösung gefüllt. Eine Bürette ist ein schlankes Glasrohr mit Skalierung, das über einem Auslasshahn am unteren Ende die Dosierung von Flüssigkeitsvolumina auf 0,025 ml genau zulässt (Abb. 10.22c).

Schritt 4 – Überführen eines aliquoten Anteils an Salzsäure in einen Erlenmeyer-Kolben

Die Salzsäure unbekannter Konzentration befindet sich in einem 100-ml-Messzylinder. Zur genauen Bestimmung des Chlorwasserstoffgehalts wird der Titrationsversuch mehrfach durchgeführt. Dazu wird der 100-ml-Messkolben bis zur Ringmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und anschließend mit einer Vollpipette exakt 25,0 ml der Salzsäurelösung in einen Erlenmeyerkolben abpipettiert.

Schritt 5 – Zugabe von Indikator

Um den Äquivalenzpunkt optisch erkennen zu können, wird der Salzsäurelösung im Erlenmeyerkolben Phenolphtalein als Indikator zugegeben. Phenolphthalein ist im sauren Milieu farblos und ändert am Äquivalenzpunkt seine Farbe nach rotviolett. Der Farbwechsel erfolgt sehr scharf und erlaubt die Titration auf einen Tropfen Natronlauge genau (Abb. 10.22b).

Schritt 6 – Zudosieren von 0,1-molarer Natronlaugelösung

Man lässt die 0,1-molare Maßlösung Natronlauge zutropfen, wobei mit den im Beispiel ersten 19 ml der pH-Wert nur allmählich zunimmt (Abb. 10.22a). Erst wenn man in die Nähe des Äquivalenzpunkts (ÄP, Wendepunkt der Titrationskurve) gelangt, ändert sich der pH-Wert sprunghaft und der Farbwechsel des Indikators erfolgt innerhalb eines Tropfens Maßlösung (ΔV = 0,05 ml). Dies ist Grundvoraussetzung für volumetrische Analysenmethoden. Am Äquivalenzpunkt ist die gesamte Menge Salzsäure durch Natronlauge neutralisiert. Für starke Säuren wie Salzsäure und starke Laugen wie Natriumhydroxid entspricht der Äquivalenzpunkt dem Neutralpunkt (NP, pH = 7). Bei weiterer Zugabe von Natronlauge ergibt sich der pH-Wert der Lösung aus der überschüssigen Menge an Natronlauge.

Schritt 7 – Ablesen des Verbrauchs an Natronlauge

Beim Erreichen des Farbumschlags wird der Hahn der Bürette sofort geschlossen und der Verbrauch an 0,1-molarer Natronlauge an der unteren Meniskuslinie abgelesen (Abb. 10.22c). Im vorliegenden Fall sind es exakt 20,00 ml.

Schritt 8 – Berechnen der gesuchten Salzsäuremenge

Da nach der stöchiometrischen Gleichung ein Mol NaOH ein Mol Salzsäure neutralisiert, ergibt sich die Stoffmenge der zu bestimmenden Salzsäuremenge im Messkolben, wie folgt:

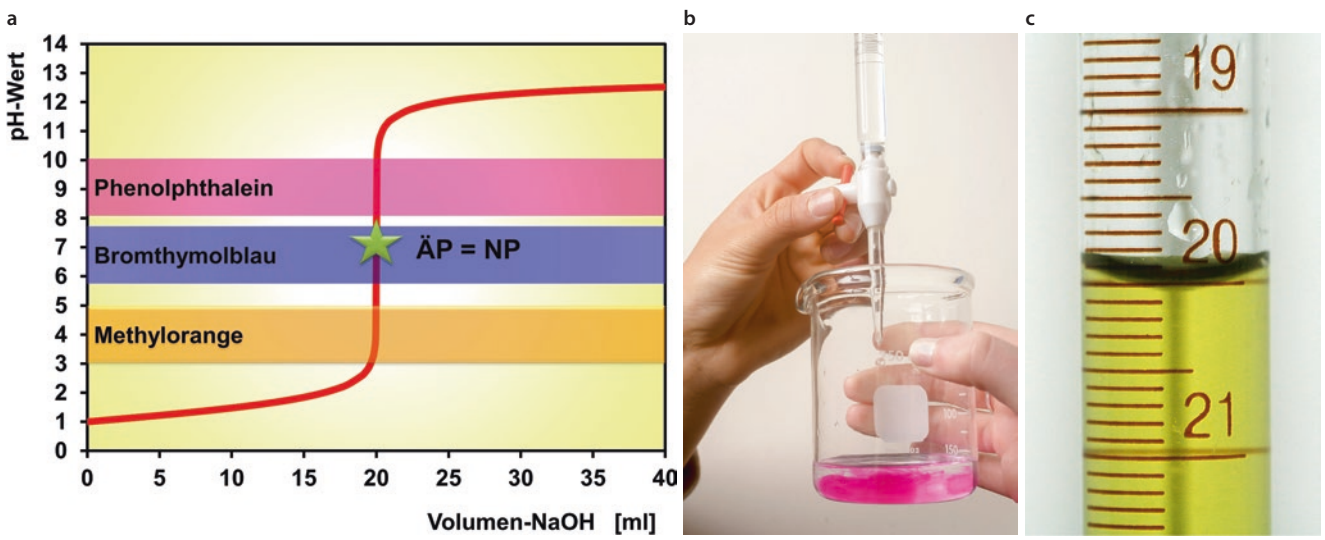


Abb. 10.22 Titrationskurve (**a**), Farbumschlag am Äquivalenzpunkt (**b**), Natronlaugeverbrauch (**c**) (**b** © spencergrant/Fotolia, **c** © PRHaney – Meniscus, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Meniscus.jpg)

- Der Verbrauch von 20 ml 0,1-molarer Natronlauge entspricht einer Stoffmenge von 20·0,1 mmol = 2 mmol NaOH.
- 2 mmol NaOH neutralisieren 2 mmol HCl (siehe Neutralisationsgleichung, Schritt 1).
- 1 mol HCl entspricht der Stoffmenge von 36,45 g HCl, so dass 1 mmol 36,45 mg HCl entsprechen.
- Im Erlenmeyerkolben befinden sich somit 2·36,45 mg = 72,9 mg HCl.
- Da ja nur 25 von 100 ml Salzsäurelösung aus dem Messkolben in den Erlenmeyerkolben transferiert wurden, enthielt der 100 ml Messkolben 4·72,9 mg = 291,6 mg HCl.

In ▶Abschn. A.5 wird die Berechnung des Titrationskurvenverlaufs, d. h. des graphischen Verlaufs des pH-Werts in Abb. 10.22a, als Funktion des zugegebenen Volumens der Natronlauge-Maßlösung (x-Achse) detailliert beschrieben. Abbildung 10.22a zeigt, dass die drei Indikatoren Phenolphthalein, Bromthymolblau und Methylorange zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes (pH = 7) starker Säuren geeignet sind, da deren Umschlagbereiche sich im steilen Verlauf der Titrationskurve befinden.

10

10.7.2 Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Titriert man eine schwache Säure wie Essigsäure mit einer starken Base wie Natriumhydroxid, unterscheidet sich der Verlauf der Titrationskurve (Abb. 10.23).

- Der Anfangs-pH-Wert liegt höher als bei einer starken Säure wie Salzsäure, da ja nur ein Teil der Essigsäure dissoziiert vorliegt (Protolysegrad α ~ 1 %).
- Bei pH = 4,8, ist 50 % der Essigsäure neutralisiert, sodass sich ein Wendepunkt im Kurvenverlauf ergibt, der dem pK_S-Wert von Essigsäure von 4,75 entspricht.
- Der zweite Wendepunkt der Kurve liegt bei pH = 8,7 und entspricht dem Äquivalenzpunkt der Titration, d. h. sämtliche Essigsäure wurde mit Natriumhydroxid neutralisiert.
- Der Äquivalenzpunkt (ÄP, pH = 8,7) ist nicht identisch mit dem Neutralpunkt (NP, pH = 7).
- Methylorange ist als Indikator für die Titration schwacher Säuren nicht geeignet, da der Farbumschlag im flachen Bereich der Titrationskurve liegt, sodass der Äquivalenzpunkt nicht bestimmt werden kann.

Das beschriebene manuelle Titrationsverfahren ist für Routinebestimmungen von automatischen Titrationsapparaturen, sog. Titratoren, abgelöst worden. Dabei wird der Äquivalenzpunkt mithilfe einer pH-Elektrode (Abb. 10.21) elektronisch ermittelt. Die Zugabe der Maßlösung wird über das Spannungspotential an der Glaselektrode mit Präzisionsbüretten geregelt. Ein integrierter Computer berechnet aus den elektronisch erfassten Daten sofort den Gehalt der zu bestimmenden Säure (Alkalimetrie) resp. Base (Acidimetrie).

Säure-Base-Titrationen werden zur Qualitätskontrolle, z. B. zur Bestimmung des Säuregehalts von Fruchtsäften, Wein, Milch und freier Fettsäuren von Speiseölen, des Basengehalts von Reinigungsmitteln und bei der Prozessüberwachung in der chemischen Industrie eingesetzt.

10.8 Pufferlösungen – der pH-Wert bleibt konstant

Chemische Reaktionen und enzymatische Stoffwechselvorgänge verlaufen optimal bei definiertem, konstanten pH-Wert. Eine pH-Wert-Änderung des Blutes (▶ Exkurs 10.2) würde strukturelle Veränderungen von Eiweißmolekülen wie Enzymen zur Folge haben und zu schweren Stoffwechselkrankheiten bis hin zum Tod führen. Deshalb gilt es in industriellen Prozessen und in lebenden Zellen drastische pH-Wert-Änderungen abzupuffern.

Sogenannte Pufferlösungen bzw. Puffersysteme sorgen dafür, dass der pH-Wert chemischer Reaktionen und biochemischer

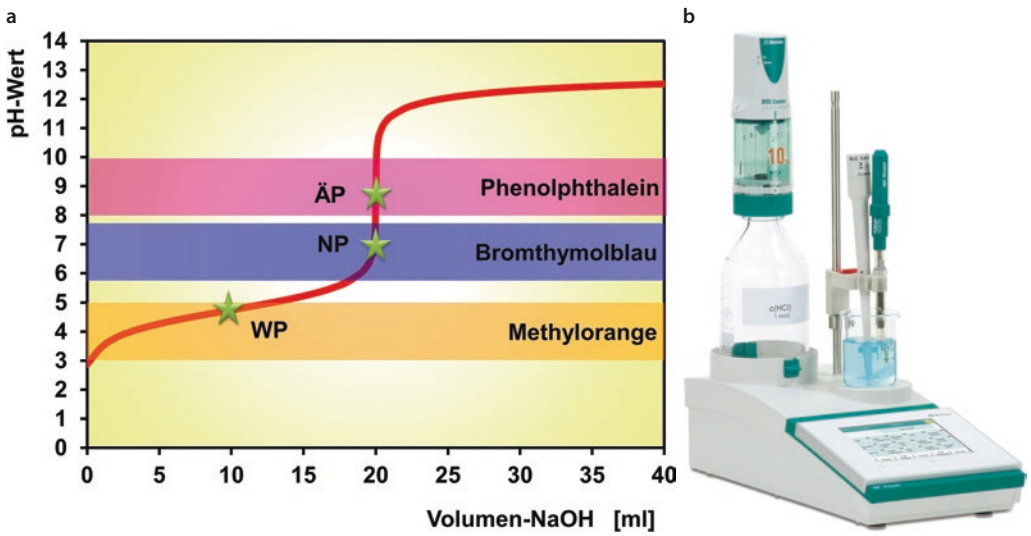


Abb. 10.23 **a** Titrationskurvenverlauf für Essigsäure, **b** Vollautomatischer Titrator (**b** © Deutsche Metrohm GmbH, 2016)

Abb. 10.24 Fertig konfektionierte Pufferlösung mit pH-Wert 4, 7 und 10 (© WTW)

Stoffwechselvorgänge selbst bei Auftreten größerer Menge Säure oder Base weitestgehend konstant bleibt (Abb. 10.24).

Generell bestehen Pufferlösungen entweder aus einer schwachen Säure (Puffersäure) und deren konjugierter Base (Pufferbase) oder aus einer schwachen Base und deren konjugierter Säure (Tab. 10.5).

10.8.1 Wirkungsweise eines Puffers

Betrachten wir dazu eine Pufferlösung aus äquimolaren Mengen Essigsäure und Natriumacetat. Der pH-Wert solcher Lösungen beträgt 4,75.

Zugabe selbst von größeren Mengen Salzsäure oder Natronlauge verändern den pH-Wert des Puffersystems nur geringfügig (Tab. 10.5). Wie ist das möglich?

Bei Zugabe starker Säure fängt die Pufferbase Natriumacetat nahezu alle Protonen ab (Abb. 10.25). Es entsteht die konjugierte Essigsäure, die aufgrund ihrer kleinen Säurekonstante nur zu einem geringen Maße (<2 %) dissoziiert. Die Menge der freien Protonen ist dadurch netto um >98 % weniger als die Menge an Protonen, die durch die Salzsäure zugegeben wurde.

Bei Zugabe starker Basen wird die Essigsäure (Puffersäure) neutralisiert (Abb. 10.26). Das daraus resultierende Natriumacetat reagiert nur im geringen Ausmaß mit Wasser zu Essigsäure und Natronlauge, sodass unterm Strich die Menge der freien Hydroxidionen um 98 % kleiner ausfällt als die Menge der über das Natriumhydroxid zugegebenen Hydroxidionen.

10.8.2 Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Das Säure-Base-Gleichgewicht eines Puffers (z. B. Essigsäure-Natriumacetat-Puffer) kann mit der sog. Henderson-Hasselbalch-Gleichung berechnet werden. Ausgangspunkt ist das Massenwirkungsgesetz, d. h. die Säurekonstante (▶ Abschn. 10.4) der schwachen Säure (Puffersäure HA, Essigsäure).

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

$$K_S = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Tab. 10.5 Beispiele von Pufferlösungen

Bezeichnung	Puffersäure	Pufferbase	pK_S	Pufferbereich
Acetatpuffer	CH_3COOH	CH_3COONa	4,75	3,7–4,7
Phosphatpuffer	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	7,12	6,0–8,0
Ammoniakpuffer	NH_4Cl	NH_3	9,21	8,2–10,2
Carbonatpuffer	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	10,4	10,0–11,0

$$CH_3COO^- Na^+ + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NaCl \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ + NaCl$$

Abb. 10.25 Abpufferung von Säuren durch die Pufferbase Acetat (konjugierte Base)

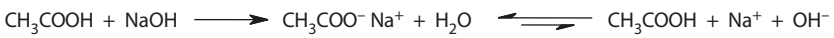


Abb. 10.26 Abpufferung von Basen durch die Puffersäure Essigsäure

Logarithmieren und multiplizieren mit minus 1 auf beiden Seiten, ergibt mit den Definitionen des pH-Werts und des Säureexponenten pK_S die Henderson-Hasselbach-Gleichung oder **Puffer-Gleichung**.

$$-\log K_S = -\log\frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

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

$$= -\log K_S + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_S + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ergeben sich folgende Zusammenhänge:

- Weisen Pufferbase und Puffersäure die gleiche Konzentration auf ([A⁻] = [HA]), entspricht der pH-Wert der Pufferlösung dem pK_S-Wert der Puffersäure.
- Eine Verdünnung des Puffers hat nur geringe Auswirkung auf den pH-Wert, da sich durch Verdünnung das Verhältnis ([A⁻]/[HA]) nicht ändert.
- Der pH-Wert einer Pufferlösung kann über das Verhältnis von Pufferbase [A⁻] zu Puffersäure [HA] feinjustiert werden.
- Mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung kann der pH des Puffers nach Säure- oder Basezugabe errechnet werden.

10.8.3 Pufferoptimum

Nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung wirken sich auf den pH-Wert nicht die Absolutmengen, sondern lediglich das molare Verhältnis von Pufferbase zu Puffersäure für eine gegebene Pufferlösung aus. Eine Pufferlösung wirkt optimal, wenn die molaren Konzentrationen an Pufferbase und Puffersäure äquivalent ([A⁻] = [HA]) sind, da dann der Puffer im gleichen Maße Protonen und Hydroxidanionen abfängt und sich dann sowohl bei Base- als auch Säurezugabe der pH-Wert am wenigsten ändert. Allgemein gilt, dass das Pufferoptimum dann gegeben ist, wenn der pH-Wert eines Puffersystems dem pK_S-Wert der Puffersäure resp. dem pK_B-Wert der Pufferbase entspricht.

Wenn das Verhältnis [A⁻]/[HA] > 1 ist, liegt mehr Pufferbase als Puffersäure vor, so dass der Puffer mehr Säure abpuffern kann als Säure. Ist das Verhältnis [A⁻]/[HA] < 1, puffert die Lösung verstärkt Basen ab.

10.8.4 Pufferkapazität

Je höher die absoluten Mengen an Pufferbase (A⁻) und Puffersäure (HA) sind, umso mehr Protonen (H^+) resp. Hydroxidanionen (OH^-) kann die Pufferlösung abfangen. Beim Verdünnen bleibt das Konzentrationsverhältnis von [A⁻]/[HA] konstant, sodass der pH-Wert der Pufferlösung gleich bleibt. Lediglich die Absolutkonzentrationen ändern sich, wodurch die Pufferkapazität abnimmt. Pufferlösungen werden in der Praxis in einem pH-Bereich von $pK_S \pm 1$ eingesetzt.

Beispiel

Um die Kapazität (Leistungsfähigkeit) von Pufferlösungen zu veranschaulichen, betrachten wir die pH-Wert-Änderungen eines Essigsäure-Natriumacetat-Puffers (pK_S = 4,75) nach Zugabe von 0,1 l bzw. 1,0 l 0,1-molarer Salzsäure-, resp. Natriumhydroxidlösung zu einem Liter Pufferlösung. Dies vergleichen wir mit der pH-Änderung bei Zugabe gleicher Mengen Salzsäure resp. Natronlauge zu ungepuffertem Wasser. Der Puffer setzt sich aus je ein Mol Essigsäure (HA) und Natriumacetat (A⁻) zusammensetzt.

pH-Wert des Puffers im Ausgangszustand:

$$\text{pH} = 4{,}75 + \log\frac{1}{1} = 4{,}75$$

pH-Wert des Puffers nach Zugabe von 0,01 mol/l Salzsäure resp. Natronlauge:

Zugabe von 0,1 Liter 0,1-molarer Salzsäure (pH = 1) resp. Natronlauge (pH = 13) zu einem Liter der Pufferlösung ergibt folgende pH-Werte:

$$0{,}1\ \text{l}\ \ 0{,}1\text{-molare HCl}: \text{pH} = 4{,}75 + \log\left(\frac{1-0{,}1\cdot 0{,}1}{1+0{,}1\cdot 0{,}1}\right) = 4{,}74$$

$$0{,}1\ \text{l}\ \ 0{,}1\text{-molare NaOH}: \text{pH} = 4{,}75 + \log\left(\frac{1+0{,}1\cdot 0{,}1}{1-0{,}1\cdot 0{,}1}\right) = 4{,}76$$

pH-Wert des Puffers nach Zugabe von 0,1 mol/l Salzsäure resp. Natronlaugelösung:

Zugabe von einem Liter 0,1 molarer Salzsäure (pH = 1) resp. Natronlauge (pH = 13) zu einem Liter der Pufferlösung ergibt folgende pH-Werte:

$$1\ \text{l}\ 0{,}1\text{-molare HCl}: \text{pH} = 4{,}75 + \log\left(\frac{1-1\cdot 0{,}1}{1+1\cdot 0{,}1}\right) = 4{,}66$$

$$1\ \text{l}\ 0{,}1\text{-molare NaOH}: \text{pH} = 4{,}75 + \log\left(\frac{1+1\cdot 0{,}1}{1-1\cdot 0{,}1}\right) = 4{,}84$$

pH-Wert von Wasser

$$\text{pH} = 7$$

pH-Wert von Wasser nach Zugabe von 0,01 mol/l Salzsäure resp. Natronlauge:

Zugabe von 0,1 Liter 0,1-molarer Salzsäure (pH = 1) resp. Natronlauge (pH = 13) zu einem Liter Wasser ergibt folgende pH-Werte:

$$0{,}1\ \text{l Liter}\ 0{,}1\text{-molare HCl}: \text{pH} = -\log(0{,}01/(1+0{,}1)) = 2{,}04$$

$$0{,}1\ \text{l}\ 0{,}1\text{-molare NaOH}: \text{pH} = 14 - \log(0{,}01/(1+0{,}1)) = 11{,}96$$

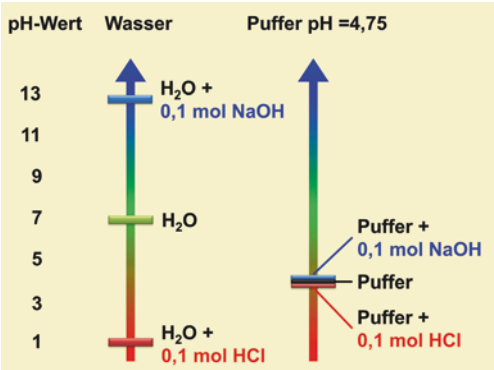


Abb. 10.27 pH-Wert-Änderung nach Zugabe von 0,1 mol NaOH/HCl zu 1 l Wasser (*links*) resp. Pufferlösung (*rechts*)

pH-Wert von Wasser nach Zugabe von 0,1 mol/l Salzsäure resp. Natronlauge:

Zugabe von einem Liter 0,1-molarer Salzsäure (pH = 1) resp. Natronlauge (pH = 13) zu einem Liter Wasser ergibt folgende pH-Werte:

$$1\text{ l }0{,}1\text{-molare HCl}: \mathrm{pH} = -\log(0{,}1/(1+1)) = 1{,}30$$

$$1\text{ l }0{,}1\text{-molare NaOH}: \mathrm{pH} = 14 - \log(0{,}1/(1+1)) = 12{,}70$$

Zusammenfassung der Ergebnisse (Abb. 10.27)

1 l Pufferlösung	pH =	4,75
1 l Pufferlösung + 0,1 l 0,1-molare HCl-Lösung	pH =	4,76
1 l Pufferlösung + 0,1 l 0,1-molare NaOH-Lösung	pH =	4,74
1 l Pufferlösung + 1,0 l 0,1-molare HCl-Lösung	pH =	4,66
1 l Pufferlösung + 1,0 l 0,1-molare NaOH-Lösung	pH =	4,84
1 l Wasser	pH =	7,00
1 l Wasser + 0,1 l 0,1-molare HCl-Lösung	pH =	2,04
1 l Wasser + 0,1 l 0,1-molare NaOH-Lösung	pH =	11,96
1 l Wasser + 1,0 l 0,1-molare HCl-Lösung	pH =	1,30
1 l Wasser + 1,0 l 0,1-molare HCl-Lösung	pH =	12,70

Exkurs 10.2

Blutpuffer

Der Mensch erzeugt im Ruhezustand pro Tag ca. 15 mol Hydroniumionen [H_3O^+] und bei sportlicher Betätigung noch wesentlich mehr. Ursprung der Hydroniumionen ist das bei der Zellatmung (► Abschn. 20.8.2) entstehende Kohlenstoffdioxid (CO_2), das sich im Blut löst und dabei Kohlensäure bildet. Die Menge der durch die Zellatmung erzeugten Hydroniumionen würde ausreichen, um den pH-Wert von 150 l Wasser auf 1 abzusenken.

Darüber hinaus reicht die der Zelle zugeführte Sauerstoffmenge bei starker körperlicher Betätigung nicht aus, um Glukose vollständig zu CO_2 abzubauen, sodass auch Milchsäure (Lactat) entsteht, die den gefürchteten Muskelkater verursacht.

pH-Wert-Änderungen in Blutplasma und Zellflüssigkeit können zu erheblichen Stoffwechselerkrankungen führen, weshalb beim Menschen mit hohem Aufwand der pH-Wert des Blutes auf 7,4 ± 0,03 gepuffert wird. Der mit Abstand wichtigste Blutpuffer ist der Hydrogencarbonat-Kohlensäure-Puffer. Allerdings wäre die Pufferkapazität des Menschen schnell erschöpft, wenn nicht über die Lunge 15 mol CO_2 = 335 Liter Kohlenstoffdioxid pro Tag ausgeatmet würden.

Reale Pufferlösungen

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, Pufferlösungen herzustellen, indem man entweder

- eine Lösung aus Puffersäure (HA, z.B. Essigsäure) und Pufferbase (A^-, z. B. Natriumacetat) herstellt und über das Mischungsverhältnis $[A^-]/[HA]$ den pH-Wert des Puffers gemäß der Henderson-Hasselbalch-Gleichung abweichend vom pK_S-Wert einstellt, oder
- Puffersäure, z. B. Essigsäure mit Natronlauge titriert, wodurch eine der Natronlauge äquivalente Menge an Pufferbase (Natriumacetat) entsteht und über die Natronlaugezugabe das gewünschte Mischungsverhältnis $[A^-]/[HA]$ bzw. der pH-Wert erzielt wird.

10.9 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:

Säure, Base, Salz, pH-Wert, konjugiertes Säure-Base-Paar, Ionenprodukt des Wassers, Protolyse, Autoprotolyse, Ampholyt, Säurekonstante, Basekonstante, pH-Wert, pOH-Wert, Ionenprodukt des Wassers, Protolysegrad, starke und schwache Basen, starke und schwache Säuren, Neutralisation, Salze, Neutralpunkt, Äquivalenzpunkt, Titration, Indikator, Pipette, Bürette, Puffer, Henderson-Hasselbalch-Gleichung, Pufferoptimum, Pufferkapazität.

Verständnisfragen

Übung 1

Welche generellen Eigenschaften haben Säuren und Basen? Welche Säuren und Basen sind Ihnen aus dem Alltag bekannt? Was ist eine Lauge?

Übung 2

Die Brønsted-Definition von Säuren und Basen ist heute noch aktuell. Wie definiert Brønsted Säuren und Basen? Was ist unter einem konjugierten Säure-Base-Paar zu verstehen?

Übung 3

Was versteht man unter der Autoprotolyse des Wassers? Erklären Sie das Ionenprodukt des Wassers. Warum ist Wasser ein Ampholyt?

Übung 4

Wie ist der pH-Wert definiert? Warum wird in der Definition die Logarithmusfunktion verwendet? Was ist ein pOH-Wert und wie kann dieser in einen pH-Wert transformiert werden?

Übung 5

Welchen pH-Wert haben generell Säuren, Wasser und Basen? Verdünnt man eine Säurelösung mit pH = 2 um das Zehnfache, erhöht sich der pH-Wert um eine Einheit auf pH = 3. Erklären Sie das.

Übung 6
Berechnen Sie den pH-Wert einer 0,001-molaren Salzsäurelösung und einer 0,1-molaren Natriumhydroxidlösung.

Übung 7
Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung von 0,245 g Schwefelsäure (100 %) in 500 ml. Was gilt es im Falle der Schwefelsäure zu berücksichtigen?

Übung 8
Erklären Sie die Begriffe Säurekonstante resp. Basekonstante. Leiten Sie daraus den pH-Wert schwacher Säuren resp. Basen ab. Erklären Sie den Unterschied zwischen pH-Wert und Säurekonstante. Was ist der Protolysegrad? Wie verhält sich der Protolysegrad bei zunehmender Konzentration von Säure resp. Base?

Übung 9
Was ist eine Säure-Base-Titration? Erklären Sie den Unterschied von Neutralpunkt und Äquivalenzpunkt. Warum ist der Äquivalenzpunkt bei der Titration schwacher Säuren oder Basen ungleich 7? Wie läuft typischerweise eine acidimetrische Titration ab?

Übung 10
Was sind Pufferlösungen? Wie ist generell die Zusammensetzung und Wirkungsweise von Puffern? Warum kann durch Kombination starker Säuren mit starken Basen kein Puffer formuliert werden? Leiten Sie die Henderson-Hasselbalch-Gleichung her. Was versteht man unter Pufferoptimum und Pufferkapazität?

Readoxreaktionen – Elektronenübergang zwischen Atomen

11.1 Oxidationszahl – Definition und Bestimmung – 150
11.1.1 Regeln zur Bestimmung der Oxidationszahl – 150
11.1.2 Oxidationszahl versus Formalladung – 152

11.2 Oxidation – die Oxidationszahl nimmt zu – 152

11.3 Reduktion – die Oxidationszahl nimmt ab – 153

11.4 Redoxgleichungen – systematische Ableitung mithilfe von Oxidationszahlen – 153
11.4.1 Aufstellen von Redoxgleichungen – 153
11.4.2 Disproportionierung – 155
11.4.3 Synproportionierung – 155

11.5 Halbzelle, Galvanische Zelle, Normalpotential, Nernstsche Gleichung – 156
11.5.1 Halbzellen – 156
11.5.2 Galvanische Zelle – 156
11.5.3 Normalpotential – 156
11.5.4 Nernstsche Gleichung – 157

11.6 Leclanché-Element, Bleiakkumulator, Brennstoffzelle, Lithiumbatterie – 158
11.6.1 Zink-Kohle-Batterie (Leclanché-Element) – 158
11.6.2 Bleiakkumulator – 158
11.6.3 Brennstoffzelle – 160
11.6.4 Lithiumionen-Akkumulatoren – 160

11.7 Elektrolyse, Galvanik, Korrosion – Redoxvorgänge von kommerzieller Bedeutung – 162
11.7.1 Elektrolyse – 162
11.7.2 Galvanik – 163
11.7.3 Korrosion – 163

11.8 Lernkontrolle – 165

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_11

Abb. 11.1 Eisenherstellung – eine Redoxreaktion von Eisenerz mit Kohle (© Davis/Fotolia)

Kohlefeuer, Eisenkorrosion und die Verstoffwechslung von Glucose basieren auf chemischen Redoxreaktionen. Redoxreaktionen ermöglichen auch den Antrieb von Elektroautos, die Herstellung von Metallen aus Erzen (Abb. 11.1), das Starten von Verbrennungsmotoren und die Photosynthese von Kohlenhydraten aus Kohlendioxid und Wasser.

Redoxreaktionen setzen sich stets aus zwei Halbreaktionen zusammen: einer Oxidations- und einer Reduktionsreaktion mit einhergehendem Elektronenübergang vom oxidierten auf das reduzierte Atom. Bevor wir auf das Aufstellen komplexer Redoxreaktionen eingehen, wollen wir die Grundlagen dafür erarbeiten.

11.1 Oxidationszahl – Definition und Bestimmung

Die Oxidationszahl der an der Redoxreaktion beteiligten Elemente hilft uns zu erkennen, wie der Elektronenfluss bei Redoxreaktionen erfolgt, d. h. welches Element Elektronen abgibt (Oxidation) resp. welches Element Elektronen aufnimmt (Reduktion).

Oxidationszahl

Oxidationszahlen sind gedankliche Ladungszahlen, formale Hilfsgrößen zum Aufstellen von Redoxgleichungen und haben mit realen elektrischen Ladungen nur am Rande bzw. nichts zu tun. Nach IUPAC entspricht die Oxidationszahl eines Elements in einem Molekül oder Ion der formalen Ladung, die ein Atom des Elements besäße, wenn die Elektronen jeder chemischen Bindung dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden. So errechnet sich die Oxidationszahl eines Hauptgruppenelements aus der Gruppenzahl minus der Anzahl der Elektronen am jeweiligen Atom nach erfolgter Elektronenzuordnung gemäß der Elektronegativität (heterolytische Bindungsaufspaltung).
Anders ausgedrückt: Die Oxidationszahl gibt an, wie viele Elektronen ein Atom innerhalb einer Verbindung formal aufgenommen beziehungsweise abgegeben hat.

11.1.1 Regeln zur Bestimmung der Oxidationszahl

Um Oxidationszahlen ermitteln zu können, muss das Prinzip der Elektronegativität verstanden sein (▶ Abschn. 3.4.3). Die formale Oxidationszahl ist nämlich definiert als die elektrische Ladung, die ein Atom hätte, wenn die Verbindung nur aus Ionen bestehen würde. Oxidationszahlen werden als römische Ziffern mit vorgesetztem Plus- oder Minuszeichen meist über dem Elementsymbol angegeben.

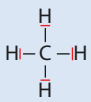
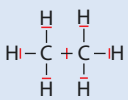
Zur Bestimmung der Oxidationszahl eines Elements gelten folgende Regeln:

- Dem elektronegativeren Element werden die Elektronen zugeordnet (rote Hilfslinien in Tab. 11.1). Letztendlich ist die Oxidationszahl eines Elements relativ und abhängig vom Reaktionspartner. Beispiel: $Na_2^{+I}\mathbf{O}^{-II}$ bzw. $\mathbf{O}^{+II}F_2^{-I}$
- Für Elemente, die nur mit sich selbst eine Bindung eingehen (N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, H_2) oder atomar vorliegen (Metalle, Edelgase) beträgt die Oxidationszahl ±0.
- Bindungen zwischen zwei gleichen Atomen, wie z. B. zwischen den Kohlenstoffatomen in Ethan ($H_3C\text{-}CH_3$) oder den Sauerstoffatomen in Wasserstoffperoxid (HO-OH), werden zu gleichen Teilen, also jeweils ein Elektron den beiden Kohlenstoff- resp. Sauerstoffatomen, zugeordnet. Somit beträgt die Oxidationszahl für Kohlenstoff in Ethan –III und für Sauerstoff in Wasserstoffperoxid –I.
- Die formale Oxidationszahl (OZ) eines Elements errechnet sich aus der Differenz der Gruppenzahl (bei Hauptgruppenelemente nur letzte Ziffer der Hauptguppe) gemäß PSE minus der Anzahl der Elektronen nach erfolgter Bindungselektronenzuordnung entsprechend der Elektronegativität der beteiligten Elemente (Tab. 11.1, rote Hilfslinien).

Allein die Definition würde ausreichen, um Oxidationszahlen bestimmen zu können. Zur schnellen Bestimmung haben sich folgende, von der Definition abgeleitete spezielle Hilfsregeln bewährt.

- Fluor hat immer die Oxidationszahl –I mit Ausnahme elementarem Fluor ($OZ_F = 0$).
- Halogene weisen in der Regel eine Oxidationszahl von –I auf (Ausnahme im elementaren Zustand $OZ_{Hal} = 0$, in Verbindung mit dem elektronegativeren Fluor oder Sauerstoff OZ_{Hal} = positiv).
- Wasserstoff weist meist die Oxidationszahl +I auf, außer in Metallhydriden (–I) und in H_2 (0).
- Metalle weisen in chemischen Verbindungen meist positive Oxidationszahlen auf, z. B. Mg(+II) in $MgCl_2$.
- Die Summe aller Oxidationszahlen einer neutralen Verbindung ist stets 0.
- Die Summe aller Oxidationszahlen in ionischen Verbindungen entspricht der Ladung des Ions.

Tab. 11.1 Übungsbeispiele zur Bestimmung von Oxidationszahlen

	Elektronenzuordnung nach EN*	Berechnung der formalen OZ	ΣOZ = Ladung	Begründung
Na	Na•	$OZ_{Na} = 1-1 = 0$	(0) = 0	Neutrales Atom
Na^+	Na^+	$OZ_{Na} = 1-0 = +I$	(+I) = 1+	Einfach positiv geladenes Kation
Cl	:Cl:•	$OZ_{Cl} = 7-7 = 0$	(0) = 0	Neutrales Atom
Cl^-	:Cl:$^-$	$OZ_{Cl} = 7-8 = -I$	(–I) = 1 –	Einfach negativ geladenes Anion
Cl_2	:Cl–Cl:	$OZ_{Cl} = 7-7 = 0$	(0) + (0) = 0	Molekül besteht aus zwei gleichen Atomen, neutrales Molekül.
H_2O	H–O–H	$OZ_H = 1-0 = +I$ $OZ_O = 6-8 = -II$	2·(+I) + (–II) = 0	Sauerstoff ist elektronegativer als Wasserstoff, neutrales Molekül.
H_2O_2	H–O–O–H	$OZ_H = 1-0 = +I$ $OZ_O = 6-7 = -I$	2·(+I) + 2·(–I) = 0	Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung, gleichmäßige Aufteilung der Elektronen
F_2	:F–F:	$OZ_F = 7-7 = 0$	(0) + (0) = 0	Molekül besteht aus zwei gleichen Atomen, neutrales Molekül.
F_2O	:F–O–F:	$OZ_F = 7-8 = -I$ $OZ_O = 6-4 = +II$	2·(–I) + (+II) = 0	Fluor ist elektronegativer als Sauerstoff, Sauerstoffdifluorid.
NaH	Na–H	$OZ_{Na} = 1-0 = +I$ $OZ_H = 1-2 = -I$	(+I) + (–I) = 0	Wasserstoff ist elektronegativer als Natrium, Natriumhydrid.
CH_4		$OZ_C = 4-8 = -IV$ $OZ_H = 1-0 = +I$	(–IV) + 4·(+I) = 0	Kohlenstoff ist elektronegativer als Wasserstoff.
C_2H_6		$OZ_C = 4-7 = -III$ $OZ_H = 1-0 = +I$	(–III) + 3·(+I) = 0	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, gleichmäßige Aufteilung der Elektronen

*Die roten Linien in den Strichformeln veranschaulichen die Elektronenzuordnung nach heterolytischer Aufspaltung gemäß des Elektronegativitätsprinzips

Oxidationszahlen von Atomen in organischen Verbindungen (▶ Teil III):

- Kovalente Bindungen zwischen ungleichen Atomen, z. B. C-H, C-S, etc. werden heterolytisch gespalten, d. h. die beiden Bindungselektronenwerden komplett dem elektronegativeren Element zugeordnet.
- Die Oxidationszahl eines Elements ergibt sich dann aus der Differenz der Gruppenzahl des Elements minus der Anzahl der Elektronen nach erfolgter Zuordnung gemäß Elektronegativität.
- In einem Molekül können gleiche Elemente wie z. B. Kohlenstoff unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen.

Beispiel Oxidationszahlen in organischen Verbindungen

Wie bestimmen wir die Oxidationszahlen der in Abb. 11.2 gezeigten Verbindung?

- $EN_C = 2{,}5$, $EN_H = 2{,}2$, $EN_O = 3{,}5$: Die Elektronegativität nimmt somit in der Reihenfolge O > C > H ab.
- Zuordnung der Elektronenpaare der kovalenten Bindungen zu den Elementen höherer Elektronegativität (rote Striche).

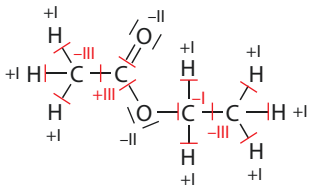


Abb. 11.2 Bestimmung der formalen Oxidationszahlen von Elementen einer organischen Verbindung

- Die OZ des „linken" Kohlenstoffatoms errechnet sich aus der Differenz 4 (4 Valenzelektronen, Kohlenstoff ist ein Element der 4. Hauptgruppe) minus 7 (Anzahl Elektronen nach der Zuordnung, 3 · 2 für die C-H-Bindungen und 1 Elektron der C-C-Bindung). Somit ist die Oxidationszahl für das linke Kohlenstoffatom $OZ_C = 4 - 3 \cdot 2 - 1 = -III$.
- Da die einzelnen C-Atome des Übungsbeispiels unterschiedliche Bindungspartner aufweisen, haben diese unterschiedliche Oxidationszahlen (–III, +III, –I, –III).

11.1.2 Oxidationszahl versus Formalladung

11.1.2.1 Formalladung – homolytische Bindungsspaltung

Die Bindungsverhältnisse in Molekülen können durch Valenzstrichformeln oder Lewis-Formeln wiedergegeben werden (▶ Abschn. 5.5.5). Beim Aufstellen der Lewis-Formeln ist die Achtelektronenregel einzuhalten und die Formalladungen der Atome sollen möglichst klein sein. Wie wird die Formalladung eines Atoms in einem Molekül ermittelt? Bei der Berechnung von Formalladungen von Elementen in einer chemischen Verbindung spielt die Elektronegativität keine Rolle. Die Elektronen von kovalenten Bindungen werden zu gleichen Teilen, zwischen den gebundenen Atomen aufgeteilt (homolytische Spaltung), sodass jedes dieser Atome pro Bindung ein Elektron zugeordnet wird. Die Formalladung ergibt sich dann aus der Differenz der Anzahl der Elektronen eines Atoms nach der homolytischen Spaltung minus der Gruppennummer des Atoms (Abb. 11.3).

Am Beispiel Bromwasserstoff (H-Br) sei der Unterschied zwischen Oxidationszahl und Formalladung erklärt. Während bei der Oxidationszahl dem elektronegativeren Brom beide Bindungselektronen zugeordnet werden (heterolytische Spaltung), wird bei der Berechnung der Formalladung sowohl dem Wasserstoffatom als auch dem Bromatom ein Bindungselektron der kovalenten Bindung zugewiesen (homolytische Spaltung). Die formale Ladung beträgt somit für Wasserstoff und Brom jeweils 0, während die Oxidationszahlen für Wasserstoff +I und für Brom –I betragen.

11.1.2.2 Partialladungen

Die realen elektrischen Ladungsverhältnisse werden weder durch die Oxidationszahl noch durch die Formalladung wiedergegeben. Realistischer ist es, die beiden Bindungselektronen des Bromwasserstoffs gewichtet nach den Elektronegativitäten anteilmäßig (δ) den einzelnen Elementen zuzurechnen (Abb. 11.4).

Brom hat eine Elektronegativität von 3,0 und Wasserstoff von 2,2. Eine einfache Zuordnung der beiden Bindungselektronen wäre im Verhältnis von

$$2 \cdot \frac{3,0}{3,0+2,2} = 1,15 \text{ Elektronen zu Brom und } 2 \cdot \frac{2,2}{3,0+2,2} = 0,85$$

Elektronen zu Wasserstoff, sodass Brom eine Partialladung von δ = –0,15 e (Elementarladung e) und Wasserstoff von δ = +0,15 e aufweist. Da es sich nicht um ganze Elementarladungen, sondern nur

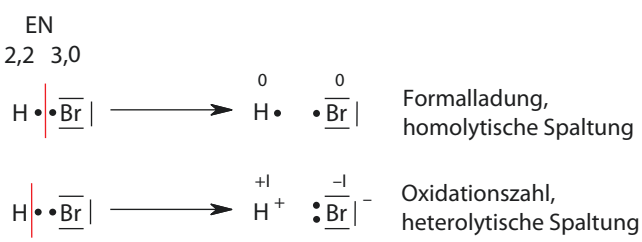


Abb. 11.3 Unterschied zwischen Formalladung (*oben*) und Oxidationszahl (*unten*)

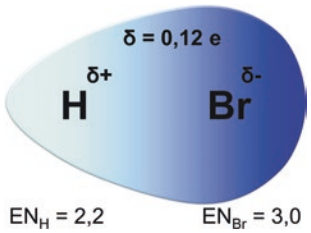


Abb. 11.4 Gemessene Partialladungen in Bromwasserstoff durch unterschiedliche EN der Elemente

um einen Teil davon handelt, werden diese Ladungen als Partialladungen bezeichnet.

Aus empirischen Dipolmoment-Messungen ergibt sich eine Partialladung von 0,12 an jedem Atom, was gut mit obiger Modellannahme übereinstimmt. Genauere Berechnungen sind sehr aufwendig, da die gesamte Elektronendichte im dreidimensionalen Raum bestimmt werden muss.

Da es kleinere elektrische Ladungen als die Elementarladung e nicht geben kann, ist die Partialladung besser als Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen oder Elektronendichte zu interpretieren. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Broms werden die beiden Elektronen mehr in Richtung Brom gezogen, sodass die Ladungsdichte in der Nähe von Brom größer ist als in der Nähe von Wasserstoff.

11.2 Oxidation – die Oxidationszahl nimmt zu

Oxidation ist die Reaktion eines Stoffes mit Sauerstoff. Diese historische Definition aus dem Jahre 1774 geht auf den französischen Chemiker Lavoisier zurück. Er stellte fest, dass bei der Verbrennung (Abb. 11.5) von Kohlenstoff (C) Oxygenium (lat. für Sauerstoff) verbraucht wird, sodass er den Begriff Oxidation prägte. Das resultierende Verbrennungsprodukt CO_2 (Kohlenstoffdioxid) bezeichnete er als Oxid.

Da Chlor mit Magnesium ein sehr ähnliches Reaktionsverhalten zeigt, was aber nicht der historischen Definition von Lavoisier entspricht, wurde der Oxidationsbegriff mit der Zeit erweitert. So wird heute Oxidation im allgemeinen Sinne als Abgabe von

Abb. 11.5 Kohlefeuer – Oxidation von Kohlenstoff durch Sauerstoff (© yuratosno/Fotolia)

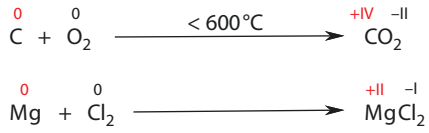


Abb. 11.6 Bei Oxidationsreaktionen nimmt die Oxidationszahl eines Elements zu

Elektronen eines Elements definiert, wobei dessen Oxidationszahl ansteigt.

So nimmt bei der Verbrennung des Kohlenstoffs beispielsweise die Oxidationszahl von 0 auf +IV (Abb. 11.6 *oben*) und bei der Reaktion von Magnesium mit Chlor die des Magnesiums von 0 auf +II zu (Abb. 11.6 *unten*). D. h. Magnesium gibt zwei Elektronen ab und wird als Konsequenz davon oxidiert.

11.3 Reduktion – die Oxidationszahl nimmt ab

Für chemische Reaktionen, bei denen Verbindungen Sauerstoff entzogen wird, prägte Lavoisier den Begriff Reduktion. So wird beispielsweise Eisenoxid im Hochofenprozess durch Kohlenstoffmonoxid (CO) der Sauerstoff „entrissen", wodurch elementares Eisen erhalten wird (Abb. 11.7, oben).

Im allgemeinen Sinne wird Reduktion definiert als Aufnahme von Elektronen durch ein Element, wodurch die Oxidationszahl des Elements abnimmt. So nimmt die Oxidationszahl von Eisen bei der Reduktion von Eisenoxid (Fe_2O_3) mit Kohlenstoffmonoxid von +III auf 0 ab, da formal jedes Eisenatom drei Elektronen aufnimmt.

11.4 Redoxgleichungen – systematische Ableitung mithilfe von Oxidationszahlen

In den Reaktionen Abb. 11.6 und 11.7 fließen zwar Elektronen, aber sie erscheinen nicht in den Reaktionsgleichungen, da Oxidations- und Reduktionsreaktionen miteinander zu Redoxreaktionen verkoppelt sind. Im Falle der Verbrennung von Kohlenstoff (Abb. 11.6, oben) wird z. B. das Element Kohlenstoff oxidiert (OZ_C: 0 → + IV) und gleichzeitig werden zwei Sauerstoffatome durch die vier freigesetzten Elektronen reduziert (OZ_O: 0 → −II).

11.4.1 Aufstellen von Redoxgleichungen

Das Aufstellen stöchiometrischer Redoxgleichungen kann einfach, wie z. B. für die Verbrennung von Kohlenstoff, aber auch

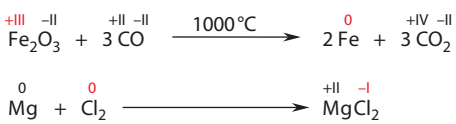


Abb. 11.7 Bei Reduktionsreaktionen nimmt die Oxidationszahl eines Elements ab

sehr kompliziert sein. In den folgenden zwei Übungsbeispielen wird eine systematische Vorgehensweise für das Aufstellen stöchiometrischer Stoffgleichungen von Redoxreaktionen gezeigt.

Beispiel 1 – Auflösen von Kupfer in Salpetersäure

Werden Kupferspäne (Cu) in verdünnte Salpetersäure (HNO_3) gegeben, dann bilden sich Stickstoffmonoxid (NO) und ein zweiwertiges Kupfersalz. Gesucht wird die Stoffgleichung für diese Reaktion.

1. Ausgangsstoffe und Produkte:
   Zunächst gilt es, Ausgangsstoffe und Produkte zu erkennen, sodass eine Rohgleichung aufgestellt werden kann. Aus der Aufgabenstellung ergibt sich eindeutig, dass Kupfer und Salpetersäure die Ausgangsstoffe sind und daraus zweiwertiges Kupfer und Stickstoffmonoxid entstehen.
   Ausgangsstoffe: Cu, HNO_3
   Produkte: Cu^{2+}, NO
   Rohgleichung: $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu^{2+} + NO$
2. Oxidationszahlen der beteiligten Elemente:
   Um zu verstehen, welche Elemente der Rohgleichung oxidiert resp. reduziert werden, werden die Oxidationszahlen aller Elemente in der Rohgleichung gemäß ▶ Abschn. 11.1.1 ermittelt (Abb. 11.8).
3. Ermitteln der Halbreaktionen:
   Anhand der Oxidationszahlen wird klar, dass Kupfer oxidiert (0→+II, Erhöhung der Oxidationszahl) und das Element Stickstoff reduziert (+V→+II, Erniedrigung der Oxidationszahl) wird (Abb. 11.9).
4. Formulieren der Halbreaktionen mit Elektronenbilanz:
   Anschließend wird die Elektronenbilanz für die Oxidations- und Reduktionshalbgleichungen ausgeglichen. Da elementares Kupfer (OZ = 0) in den zweiwertigen Zustand (OZ = +II) übergeht, werden pro Kupferatom zwei Elektronen abgegeben.
   Stickstoff dagegen geht vom fünfwertigen Zustand in HNO_3 (OZ_N = +V) in zweiwertigen Stickstoff in NO (OZ_N = +II) über, sodass jedes Stickstoffatom drei Elektronen aufnimmt.
   Oxidation: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
   Reduktion: $HNO_3 + 3e^- \rightarrow NO$
5. Ausgleich der Ladungsbilanzmit H^+:
   Die Elektronenbilanz wurde in Schritt 4 für die beiden Halbreaktionen ausgeglichen. Allerdings stimmt die

Abb. 11.8 Oxidationszahlen der an der Reaktion beteiligten Elemente

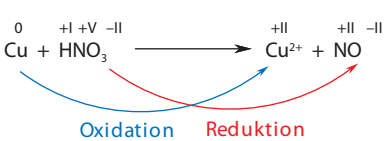


Abb. 11.9 Kupfer wird oxidiert und Stickstoff reduziert

Ladungsbilanz für die Reduktionsreaktion noch nicht, da links vom Reaktionspfeil drei negativ geladene Elektronen vorliegen, während rechts vom Reaktionspfeil ein elektrisch ungeladenes NO-Molekül gegeben ist.
Da die Reaktion in saurer Lösung erfolgt, wird der Ladungsausgleich mit drei Hydroniumionen (H_3O^+) durchgeführt.
Oxidation: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$
Reduktion: $HNO_3 + 3\,e^- + 3\,H_3O^+ \rightarrow NO$

6. Ausgleich der Atombilanz:
Jetzt stimmen zwar die Elektronen- und Ladungsbilanz für die Reduktionsgleichung, allerdings ist deren Atombilanz noch unausgeglichen
Linke Seite: 10 H, 1 N, 6 O
Rechte Seite: 0 H, 1 N, 1 O
Auf der rechten Seite fehlen somit zehn H-Atome und fünf O-Atome, sodass die Atombilanz durch Hinzufügen von fünf Wassermolekülen auf der rechten Seite ausgeglichen werden kann.
Oxidation: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$
Reduktion: $HNO_3 + 3\,e^- + 3\,H_3O^+ \rightarrow NO + 5\,H_2O$
7. Ausgleich der Gesamtelektronenbilanz:
Da ja Oxidation- und Reduktionshalbgleichungen in einer Redoxgleichung gekoppelt sind, muss Kupfer so viele Elektronen abgeben wie Stickstoff aufnimmt.
Da ein Kupferatom zwei Elektronen abgibt und ein Stickstoffatom drei Elektronen aufnimmt, muss das kleinste gemeinsame Vielfache gesucht werden, damit die Anzahl der abgegebenen Elektronen mit den aufgenommenen Elektronen übereinstimmt. Im vorliegenden Fall ist das kleinste gemeinsame Vielfache 2·3 = 6, sodass die Oxidationshalbgleichung mit 3 und die Reduktionshalbgleichung mit zwei multipliziert werden muss.
3 · Oxidation: $3\,Cu \rightarrow 3\,Cu^{2+} + 6\,e^-$
2 · Reduktion: $2\,HNO_3 + 6\,e^- + 6\,H_3O^+ \rightarrow 2\,NO + 10\,H_2O$
8. Aufstellen der Redox-Ionengleichung:
Da jetzt die Anzahl der von den Kupferatomen abgegebenen Elektronen und der durch die Stickstoffatome aufgenommenen Elektronen identisch ist, können Oxidations- und Reduktionsreaktion addiert werden, wobei letztendlich – wie beabsichtigt – die Elektronen auf beiden Seiten der Gleichung subtrahiert werden können.
3 · Oxidation + 2 · Reduktion:
$3\,Cu + 2\,HNO_3 + 6\,e^- + 6\,H_3O^+ \rightarrow$
$3\,Cu^{2+} + 6\,e^- + 2\,NO + 10\,H_2O$
$3\,Cu + 2\,HNO_3 + 6\,H_3O^+ \rightarrow 3\,Cu^{2+} + 2\,NO + 10\,H_2O$
9. Aufstellen der Stoffgleichung:
Die Ionengleichung kann letztendlich in eine Stoffgleichung überführt werden. Die sechs Hydroniumionen (H_3O^+) der Ionengleichung werden durch Salpetersäure (6 HNO_3 + 6 H_2O) zugeführt, sodass auf beiden Seiten 6 Wassermoleküle subtrahiert werden können und die Stoffgleichung wie folgt aussieht:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 10\,H_2O \mid - 6\,H_2O$$

Ergebnis:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Mit der Stoffgleichung ist nicht nur gewährleistet, dass der Elektronenübergang der Redoxpartner übereinstimmt, sondern auch, dass links und rechts vom Reaktionspfeil die gleiche Anzahl an Atomen der jeweiligen Elemente gegeben ist. Schließlich kann Materie bei chemischen Reaktionen nicht verloren gehen und auch nicht aus dem Nichts entstehen.

Beispiel 2 – Reaktion von Brom mit Natronlauge

Tropft man Brom (Br_2) zu Natronlauge (NaOH) entstehen Bromid- (mit Br^-) und Bromatsalze (BrO_3^-). Die Einzelschritte erfolgen völlig analog zum Übungsbeispiel 1. Es sind jedoch zwei Besonderheiten zu berücksichtigen:

- Aus dem Element Brom ($OZ_{Br} = 0$) entstehen zwei unterschiedliche Bromprodukte, Bromid ($OZ_{Br} = -I$) und Bromat ($OZ_{Br} = +V$) mit unterschiedlicher Oxidationszahl des Broms.

Die Reaktion erfolgt in Natronlauge, sodass der Ausgleich der Ladungsbilanz mit Hydroxidanionen durchgeführt werden muss (Schritt 5). Die Aufstellung der Redoxgleichung erfolgt analog nach dem vorher beschriebenen Algorithmus.

1. Ausgangsstoffe und Produkte:
Ausgangsstoffe: NaOH, Br_2
Produkte: Br^-, BrO_3^-
Rohgleichung: $NaOH + Br_2 \rightarrow Br^- + BrO_3^-$
2. Oxidationszahlen der beteiligten Elemente:
Siehe Abb. 11.10.
3. Ermitteln der Halbreaktionen:
Siehe Abb. 11.11.
4. Formulieren der Halbreaktionen mit Elektronenbilanz
Oxidation: $Br_2 \rightarrow 2\,BrO_3^- + 10\,e^-$
Reduktion: $Br_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$
5. Ausgleich der Ladungsbilanz mit OH^-:
Da die Reaktion in alkalischer Lösung erfolgt, muss die Ladungsbilanz mit Hydroxidanionen (OH^-) ausgeglichen werden.
Oxidation: $Br_2 + 12\,OH^- \rightarrow 2\,BrO_3^- + 10\,e^-$
Reduktion: $Br_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$

Abb. 11.10 Disproportionierung von Brom in Bromid und Bromat

6. Ausgleich der Atombilanz:
   Die Atombilanz der Oxidationsreaktion unterscheidet sich auf den beiden Seiten des Reaktionspfeils, sodass sie ausgeglichen werden muss.
   Linke Seite: 2 Br, 12 O, 12 H
   Rechte Seite: 2 Br, 6 O, 0 H
   → Ausgleich mit 6 H_2O auf der rechten Seite
   Also:
   Oxidation: $Br_2 + 12\,OH^- \rightarrow 2\,BrO_3^- + 10\,e^- + 6\,H_2O$
   Reduktion: $Br_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$
7. Ausgleich der Gesamtelektronenbilanz:
   Oxidation:

$$Br_2 + 12\,OH^- \rightarrow 2\,BrO_3^- + 10\,e^- + 6\,H_2O$$

$$5 \cdot \text{Reduktion: } 5\,Br_2 + 10\,e^- \rightarrow 10\,Br^-$$

8. Aufstellen der Redox-Ionengleichung:

$$\text{Oxidation} + 5 \cdot \text{Reduktion:}$$

$$Br_2 + 12\,OH^- + 5\,Br_2 + 10\,e^- \rightarrow 2\,BrO_3^- + 10\,e^- + 6\,H_2O + 10\,Br^-$$

$$6\,Br_2 + 12\,OH^- \rightarrow 2\,BrO_3^- + 10\,Br^- + 6\,H_2O$$

9. Aufstellen der Stoffgleichung:
   Die Hydroxidionen der Ionengleichung werden als Natronlauge (NaOH) in die Redoxgleichung eingebracht, sodass als resultierende Salze Natriumbromat ($NaBrO_3$) und Natriumbromid (NaBr) entstehen.

$$6\,Br_2 + 12\,NaOH \rightarrow 2\,NaBrO_3 + 10\,NaBr + 6\,H_2O$$

   In einfachster Form lautet dann die Stoffgleichung:

$$3\,Br_2 + 6\,NaOH \rightarrow NaBrO_3 + 5\,NaBr + 3\,H_2O$$

11.4.2 Disproportionierung

Bei obiger Redoxreaktion geht das Element Brom von mittlerer Oxidationsstufe (Br_2, $OZ_{Br} = 0$) sowohl in eine höhere ($NaBrO_3$, $OZ_{Br} = +V$ in Bromat) als auch eine tiefere Oxidationsstufe (NaBr, $OZ_{Br} = -I$ in Bromid) über. Das heißt, Brom wird sowohl oxidiert als auch reduziert (Abb. 11.11). Dieser Reaktionstyp wird als Disproportionierung bezeichnet.

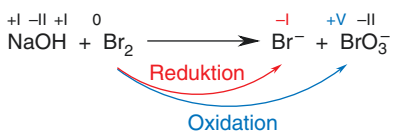


Abb. 11.11 Das Element Brom wird sowohl reduziert als auch oxidiert

11.4.3 Synproportionierung

Synproportionierungs- und Disproportionierungsreaktionen verhalten sich invers zueinander. Unter Synproportionierung versteht man eine Redoxreaktion, bei der ein Element in zwei Ausgangsstoffen sowohl in niedriger als auch in hoher Oxidationsstufe vorliegt und in ein Produkt mit mittlerer Oxidationszahl überführt wird.

So reagiert beispielsweise Schwefelwasserstoff (H_2S, $OZ_S = -II$) mit Schwefeldioxid (SO_2, $OZ_S = +IV$) zu elementarem Schwefel (S, $OZ_S = 0$), siehe Abb. 11.12. Diese großtechnisch bedeutsame Reaktion spielt für die Entschwefelung von Rohöl eine bedeutende Rolle und wird als Claus-Prozess bezeichnet (▶ Abschn. 12.6.1.2.3).

Wichtige Begriffe im Überblick

- **Oxidationszahl**: Fiktive Ladung von Elementen in Verbindungen, nach heterolytischer Aufteilung von Bindungselektronen gemäß der Elektronegativität der Atome.
- **Oxidation**: Elektronenabgabe – Erhöhung der Oxidationszahl eines Elements
- **Oxidationsmittel**: Elektronenakzeptor – Stoffe, die anderen Stoffen Elektronen entziehen, dadurch oxidieren und dabei selbst reduziert werden. Typischerweise Elemente hoher Elektronegativität wie O_2 oder Cl_2.
- **Reduktion**: Elektronenaufnahme – Abnahme der Oxidationszahl eines Elements
- **Reduktionsmittel**: Elektronendonator – Stoffe, die auf andere Stoffe Elektronen übertragen, dadurch reduzieren und dabei selbst oxidiert werden. Typischerweise Elemente niedriger Elektronegativität wie H_2, Na, …
- **Redoxreaktion**: Chemische Reaktion, in der Oxidations- und Reduktionsreaktion durch internen Elektronenaustausch gekoppelt sind.
- **Disproportionierung**: Redoxreaktion, bei der ein Element mittlerer Oxidationsstufe in Verbindungen übergeht, in denen das Element sowohl eine höhere als auch eine niedrigere Oxidationsstufe aufweist, also sowohl oxidiert als auch reduziert wird.
- **Synproportionierung**: Redoxreaktion, bei der zwei Ausgangsstoffe dasselbe Element sowohl in niedriger als auch in hoher Oxidationsstufe aufweisen und eine Verbindungen entsteht, in der dieses Element eine mittlere Oxidationsstufe einnimmt. Gegenteil einer Disproportionierungsreaktion.

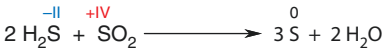


Abb. 11.12 Claus-Prozess – Synproportionierungsreaktion des Schwefels

11.5 Halbzelle, Galvanische Zelle, Normalpotential, Nernstsche Gleichung

Der italienische Arzt Galvani beobachtete im 18. Jahrhundert, dass die Muskulatur von Froschschenkeln zusammenzuckt, wenn diese gleichzeitig mit Kupfer- und Eisennägeln berührt wurden, die mit einem Draht überbrückt waren. Ohne es zu wissen, jagte Galvani mit seiner Versuchsapparatur elektrischen Strom durch die Froschmuskulatur. Basierend auf dieser Beobachtung wurden über die Zeit galvanische Zellen als Speichermedien für elektrischen Strom entwickelt.

11.5.1 Halbzellen

Wird ein Metallstab (Elektrode) in eine wässerige Metallsalzlösung (Elektrolyt) getaucht, erfolgt eine Redoxreaktion an der Metalloberfläche. Metallionen lösen sich als Kationen aus dem Metall und gehen in den Elektrolyten über, während die Elektronen auf der Elektrode zurückbleiben, wodurch sich diese negativ auflädt. Da der Lösungsdruck der einzelnen Metalle unterschiedlich ist, laden sich Elektroden metallspezifisch unterschiedlich stark negativ auf. Generell gilt, je unedler ein Metall, umso höher der Lösungsdruck, d. h. die Bereitschaft Kationen an den Elektrolyten abzugeben und umso stärker ist die negative Aufladung der Elektrode.

Vergleicht man beispielsweise die Metalle Zink und Kupfer, so stellt man fest, dass Zink wesentlich mehr Ionen an den Elektrolyten abgibt als Kupfer. Die Zinkelektrode ist dadurch negativer als die Kupferelektrode (Abb. 11.13). Oder anders ausgedrückt, das unedlere Zink lässt sich leichter oxidieren als das edlere Kupfer.

11.5.2 Galvanische Zelle

Die Zinkelektrode in Abb. 11.13 ist stärker negativ geladen als die Kupferelektrode, wodurch eine elektrische Spannung (Potentialdifferenz) von 1,11 V zwischen den beiden Elektroden besteht.

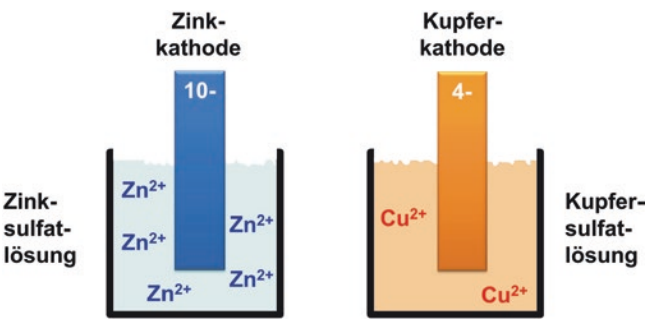


Abb. 11.13 Halbzellen – Zink weist einen höheren Lösungsdruck auf als Kupfer

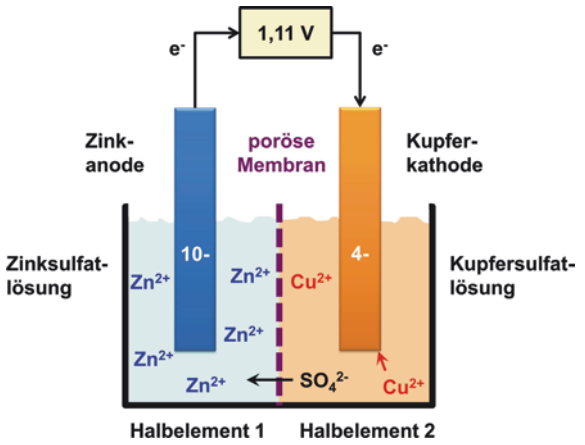


Abb. 11.14 Daniell-Element – Zink- und Kupferhalbzelle ergeben eine Spannung von 1,11 V

Als Erster hat der britische Chemiker John Frederic Daniell die beiden Halbzellen zu einer galvanischen Zelle, dem sog. Daniell-Element vereint. Der Überschuss an Elektronen an der Zinkanode wandert über einen externen Stromkreis zur Kupferelektrode, wo im Kupfersulfat gelöste Kupferionen reduziert werden und sich an der Kupferkathode abscheiden (Abb. 11.14). Mit der Zeit löst sich die Zinkanode auf und die Kupferkathode legt an Masse zu.

Die Zinkelektrode entspricht dabei der Anode, da dort Zn zu Zn^{2+} oxidiert, die Kupferelektrode ist die Kathode, da dort Cu^{2+}-Ionen zu elementarem Cu reduziert werden.

Anode, Oxidation von Zink: $Zn \rightarrow Zn^{2+}+2e^-$
Kathode, Reduktion von Kupfer: $Cu^{2+}+2e^- \rightarrow Cu$
Redox-Reaktion: $Zn+Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+}+Cu$

Da die Elektronen von der Zinkanode zur Kupferkathode wandern, entstünde im Anodenraum ein Überschuss an Zinkionen und im Kathodenraum ein Überschuss an Sulfationen. Der interne Ladungsausgleich erfolgt durch Wandern der Sulfationen vom Kathodenraum zum Anodenraum.

Andererseits muss durch eine poröse Membran (Diaphragma) Anoden- (Zinksulfatlösung) und Kathodenraum (Kupfersulfatlösung) voneinander getrennt werden, um ein völliges Durchmischen der Elektrolytlösungen zu verhindern, da sich sonst Cu^{2+}-Ionen an der Zinkanode niederschlagen würden und kein externer Elektronenfluss von der Zink- zur Kupferelektrode erfolgen würde.

11.5.3 Normalpotential

Die Spannung galvanischer Elemente hängt von zahlreichen Faktoren wie Elektrodenmaterial, Elektrolytkonzentration, Temperatur etc. ab.

Um den Messaufwand zu minimieren, wurde als Referenzhalbzelle die Standardwasserstoffelektrode definiert. Diese besteht im Wesentlichen aus einem platinierten Platindraht, der in eine einmolare Säurelösung taucht und von Wasserstoffgas mit einem Druck von 1,013 bar umspült wird (Abb. 11.15).

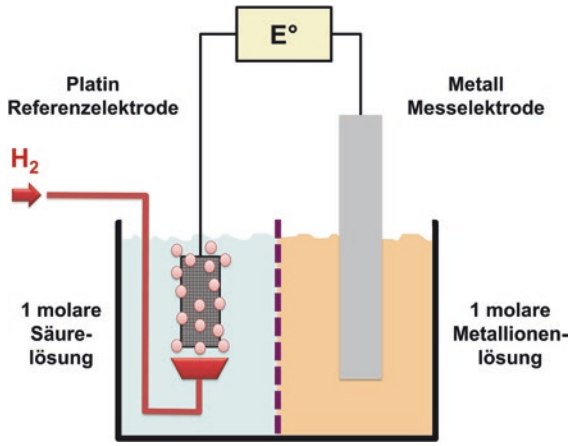


Abb. 11.15 Bestimmung des Normalpotentials – Wasserstoffstandard als Referenz

Der Standardwasserstoffelektrode wird das Referenzpotential 0 V zugeteilt.

Durch Kombination der Normalwasserstoffelektrode mit Halbzellen von Metallelektroden, die in eine einmolare Salzlösung des Metalls tauchen, zu galvanischen Elementen, kann das Normalpotential ($E°$) einzelner Metalle ermittelt werden (Abb. 11.15).

Für eine Zinkhalbzelle (Zinkelektrode taucht in-Zinksulfatlösung) wird z. B. relativ zur Normalwasserstoffelektrode ein Normalpotential von −0,76 V gemessen. D. h. Zink wird oxidiert und geht als Zn^{2+}-Ionen in Lösung $(\text{Anode: } Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-)$, wodurch die Elektrode mit der Zeit verbraucht wird. Die Elektronen fließen von der Zinkelektrode über den externen Stromkreis in Richtung Normalwasserstoffelektrode, wo Protonen zu Wasserstoff reduziert werden ($\text{Kathode: } 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$). Wasserstoff löst quasi Zink auf.

Im Falle der Kupferhalbzelle (Kupferelektrode taucht in Kupfersulfatlösung) wird ein Normalpotential von +0,35 V relativ zur Normalwasserstoffelektrode gemessen. Wasserstoff wird an der Normalwasserstoffelektrode zu Protonen oxidiert $(\text{Anode: } H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-)$ und die auf dem Platinblech der Normalwasserstoffelektrode zurückbleibenden Elektronen fließen zur Kupferelektrode, wo Kupferionen des Elektrolyten als Kupfermetall abgeschieden werden $(\text{Kathode: } Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$, Kupfer löst quasi Wasserstoff auf). Übrigens: Die Differenz der Normalpotentiale von Kupfer und Zink beträgt 1,11 V (= 0,35 V−(−0,76 V)), was der Spannung des Daniell-Elements entspricht.

Aus diesen vergleichenden Messungen ergibt sich, dass Kupfer Wasserstoff und Wasserstoff Zink oxidiert. Anders ausgedrückt: Kupfer ist **edler** als Wasserstoff und dieser edler als Zink und ergo Kupfer edler als Zink.

Ordnet man Elemente gemäß ihres Normalpotentials an, dann wird die sogenannte **elektrochemische Spannungsreihe** erhalten. Sie deckt einen Potentialbereich von −3 V bis + 3 V ab. Tabelle 11.2 gibt die Normalhalbzellenpotentiale einzelner Elemente relativ zur Normalwasserstoffhalbzelle (25 °C, 1,013 bar, 1 mol H^+) wieder. Die Halbzellenreaktionen werden als Reduktionsreaktionen geschrieben und korrelieren dadurch mit den Vorzeichen der Normalpotentiale ($E°$).

Tab. 11.2 Elektrochemische Spannungsreihe

Ox+z·e⁻		Red	$E°$ (V)
$Li^+ + e^-$	↔	Li	−3,05
$Ca^{2+} + 2e^-$	↔	Ca	−2,87
$Na^+ + e^-$	↔	Na	−2,71
$Mg^{2+} + 2e^-$	↔	Mg	−2,36
$Zn^{2+} + 2e^-$	↔	Zn	−0,76
$Fe^{2+} + 2\,e^-$	↔	Fe	−0,44
$Pb^{2+} + 2\,e^-$	↔	Pb	−0,13
$2\,H_3O^+ + 2\,e^-$	↔	$H_2 + 2\,H_2O$	±0,00
$Cu^{2+} + 2\,e^-$	↔	Cu	+0,35
$Cu^+ + e^-$	↔	Cu	+0,52
$Fe^{3+} + 3\,e^-$	↔	Fe	+0,77
$Ag^+ + e^-$	↔	Ag	+0,80
$Hg^{2+} + 2\,e^-$	↔	Hg	+0,85
$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	↔	$2\,H_2O$	+1,23
$Au^{3+} + 3\,e^-$	↔	Au	+1,50
$Cl_2 + 2\,e^-$	↔	$2Cl^-$	+1,36
$F_2 + 2\,e^-$	↔	$2F^-$	+2,87

Je positiver das Normalpotential, desto begieriger nimmt ein Element Elektronen auf, desto stärker ist seine Oxidationskraft. Fluor mit einem Normalpotential von +2,87 V ist das stärkste chemische Oxidationsmittel überhaupt.

Starke Reduktionsmittel wie Lithium, Magnesium etc. weisen ein sehr negatives Potential auf. Je negativer das Normalpotential, desto leichter gibt ein Element Elektronen ab. Metalle mit negativem Normalpotential lösen sich in verdünnten Säuren und setzen dabei Wasserstoff frei, während Elemente mit positivem Normalpotential sich in verdünnten Säuren nicht auflösen.

Das Normalpotential ermöglicht auch eine Klassifizierung von unedlen Metallen und Edelmetallen im chemischen Sinne. Unedle Metalle weisen ein negatives Normalpotential im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode auf, Edelmetalle ein positives Normalpotential.

Weiterhin kann man aus der elektrochemischen Spannungsreihe ablesen, dass elementares Eisen ($E^0 = -0{,}44$ V) von Kupfersalzlösungen ($E^0 = +0{,}35$ V) korrodiert wird ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$) und sich gleichzeitig Kupfer abscheidet ($Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu\downarrow$, Abb. 11.24). Taucht man dagegen Silberblech ($E^0 = +0{,}80$ V) in eine Kupferlösung, wird das Silber nicht angegriffen, da das Normalpotential von Silber positiver ist als von Kupfer.

11.5.4 Nernstsche Gleichung

Das Normalpotential bezieht sich auf Halbzellen mit einmolarer Elektrolytlösung. Mit der Nernstschen Gleichung können Elektrodenpotentiale von beliebigen galvanischen Elementen $(Ox + z \cdot e^- \rightarrow Red)$ als Funktion von Temperatur und Konzentration der oxidierten und reduzierten Form berechnet werden:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left[\frac{[Ox]}{[Red]}\right] = E^0 + \frac{0{,}059\ V}{z} \cdot \log\left[\frac{[Ox]}{[Red]}\right]$$

E: Potential einer Halbzelle bei gegebenen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen, V
E°: Normalpotential (25 °C, 1,013 bar, 1 molare Elektrolytlösung), V
R: allgemeine Gaskonstante, Naturkonstante, J/K · mol
T: absolute Temperatur, K
F: Faraday-Konstante, F = $N_A \cdot e$, elektrische Ladung von 1 mol Elektronen, V · A · s
[Ox]: Konzentration Oxidationsmittel, mol/l
[Red]: Konzentration Reduktionsmittel, mol/l
ln: natürlicher Logarithmus auf Basis der Eulerzahl e (e = 2,7182818)
log: dekadischer Logarithmus auf der Basis von 10
z: Anzahl ausgetauschter Elektronen, Wertigkeit der Elektrolytionen

11.6 Leclanché-Element, Bleiakkumulator, Brennstoffzelle, Lithiumbatterie

Im Alltag erleichtern uns galvanische Elemente wie Lithiumbatterien und Bleiakkumulatoren das Leben. Elektrische Primärzellen umgangssprachlich als Batterien bezeichnet, sind galvanische Zellen, in denen die Strom liefernde chemische Reaktion freiwillig abläuft, aber nicht umkehrbar ist, weshalb sich Batterien über die Zeit aufbrauchen.

Elektrische Sekundärzellen (Akkumulatoren) sind dagegen galvanische Elemente, die nach dem Entleeren wieder aufgeladen werden können. Beim Aufladen wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt und gespeichert. Generell entsprechen die freiwillig ablaufenden, Strom liefernden Redoxreaktionen denen von galvanischen Zellen, während die mit elektrischen Strom erzwungenen Aufladevorgänge den Redoxprozessen in Elektrolysezellen (▶ Abschn.11.7.1) vergleichbar sind.

11.6.1 Zink-Kohle-Batterie (Leclanché-Element)

1867 wurde von dem französischen Chemiker Leclanché die erste kommerziell erfolgreiche galvanische Zelle auf der Weltausstellung in Paris vorgestellt, die in abgewandelter Form als Zink-Braunstein-Element bis zum Ende des 20. Jahrhunderts von kommerzieller Bedeutung war. Sie besteht aus einem Zinkbecher, der als Anode (Minuspol) fungiert, und einer in der Mitte platzierten Graphitkathode (Pluspol), die von Braunstein (MnO_2) und einer Paste aus Ammoniumchlorid (NH_4Cl) und Graphit (C) umgeben ist. Diese Elektrolytpaste ermöglicht den Transport von Ammoniak (s. u.) zwischen Anode und Kathode. Anode und Kathode sind mittels einer Papiermembran, die für Ammoniak durchlässig ist, voneinander elektrisch isoliert (Abb. 11.16).

Die Nennspannung des Elements beträgt 1,5 V, die Energiedichte ca. 50 Wh/kg. Leclanché-Batterien sind von kleinen Rundzellen bis zu großen prismatischen Batterien erhältlich.

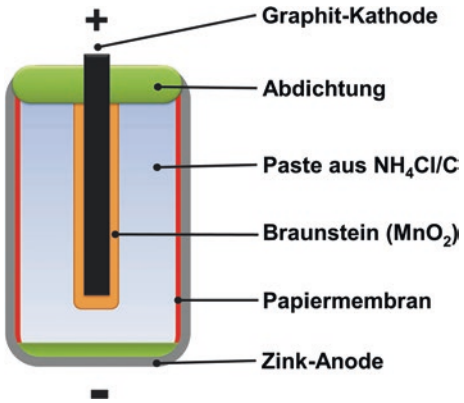


Abb. 11.16 Der Klassiker – Zink-Braunstein-Batterie nach Leclanché

Die an der Braunsteinkathode freigesetzten Hydroxidanionen (OH^-) setzen aus dem Elektrolyten Ammoniumchlorid Ammoniak (NH_3) frei, der durch die Zelle diffundiert und die an der Anode freigesetzten Zinkionen komplexiert. Da das entstehende Diamminzinkchlorid $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$ sich in der Elektrolytpaste nicht löst, setzt es sich auf den Elektroden ab, wodurch der Widerstand des Elements mit der Zeit ansteigt und die Leistung abfällt. Da die Komplexierungsreaktion irreversibel ist, können Zink-Braunstein-Elemente nicht aufgeladen werden.

Halbzellen- und Redoxreaktion – Entladevorgang

Kathode (Pluspol), Reduktion:

$$2\ MnO_2 + 2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ MnO(OH) + 2\ OH^-$$

$$2\ NH_4Cl + 2\ OH^- \rightarrow 2\ NH_3 + 2\ H_2O + 2\ Cl^-$$

Anode (Minuspol), Oxidation:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$$

$$Zn^{2+} + 2\ NH_3 + 2\ Cl^- \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2$$

Redox-Gleichung:

$$Zn + 2\ MnO_2 + 2\ NH_4Cl \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + 2\ MnO(OH)$$

Mit der Zeit braucht sich die Anode (Zinkbecher) auf und wird löchrig, sodass der Elektrolyt auslaufen würde. Um dies zu verhindern, ist das Element von einem dichten Stahlmantel umgeben.

11.6.2 Bleiakkumulator

Bleiakkumulatoren (Abb. 11.17), wie z. B. Starterbatterien für Kraftfahrzeuge, bestehen aus einem säurefesten Kunststoffgehäuse, das einen 37 %igen Schwefelsäureelektrolyten (H_2SO_4) enthält. Darin sind Bleigitterelektroden gestapelt. Die Zwischenräume der Elektroden sind im geladenen Zustand alternierend mit Blei (negativer Pol, blau, Anode) und Bleidioxid (PbO_2, positiver Pol, rot, Kathode) gefüllt. Die einzelnen Platten sind mit gewellten, perforierten PVC-Folien (Separator) elektrisch voneinander isoliert.

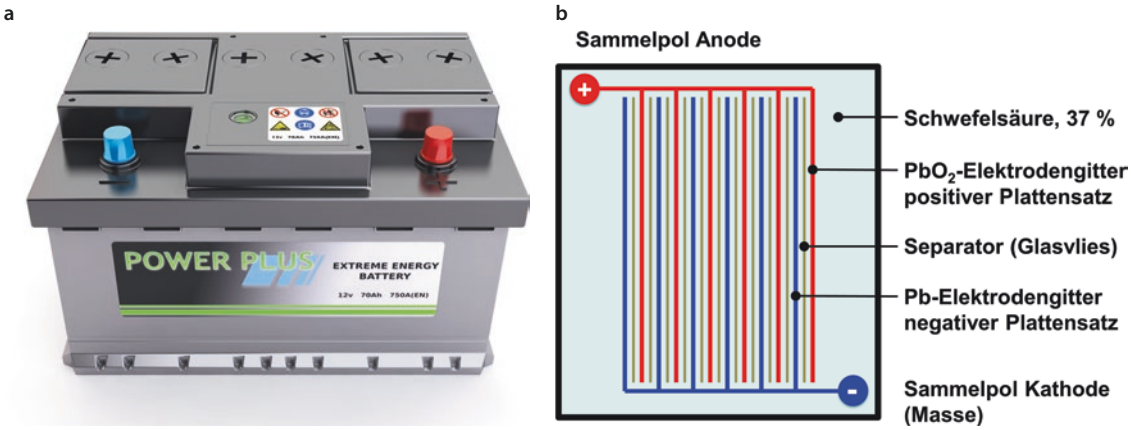


Abb. 11.17 Bleiakku (**a**) als 12-V-Starterbatterie – Eine einzelne Pb/PbO_2-Zelle (**b**) liefert 2 Volt (© **a** Dreaming Andy/Fotolia)

Das Normalpotential eines galvanischen Elements aus einer Blei- und einer Bleidioxidplatte beträgt ca. 2 V. In einer Zelle des Bleiakkus sind mehrere Bleidioxid- (Kathodenplatten) und Bleiplatten (Anodenplatten) parallel geschaltet, wodurch sich die Kapazität des Akkus vervielfacht, sodass ein Bleiakku kurzfristig sehr hohe Stromleistungen, notwendig für den Startvorgang, abgeben kann. Die Zellspannung von 2 V erhöht sich durch die Parallelspaltung der Elektrodenplatten nicht.

In Autobatterien sind sechs Zellen in Serie geschaltet, wodurch eine klassische Starterbatterie eine Gesamtspannung von 12 Volt erzeugt.

Entladungsvorgang

Beim Starten eines Kraftfahrzeuges fließen Elektronen (Entladevorgang) vom negativen Pol (Anode aus Blei, blaue Elektrode, Abb. 11.18) via Anlasser zum positiven Pol (Kathode aus Bleidioxid, rote Elektrode). Dabei wird Blei am negativen Pol zu Pb^{2+} oxidiert und Pb^{4+}am positiven Pol zu Pb^{2+} reduziert. An beiden Elektroden reagieren die Bleiionen (Pb^{2+}) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) zu schwer löslichem Bleisulfat ($PbSO_4$), sodass beide Pole von einer weißen Schicht bedeckt werden. Beim Entladevorgang wird Schwefelsäure verbraucht, wodurch die Dichte des Elektrolyten von 1,28 auf 1,10 g/ml abfällt. D. h. der Ladezustand einer Autobatterie kann über die Dichte der Batteriesäure kontrolliert werden.

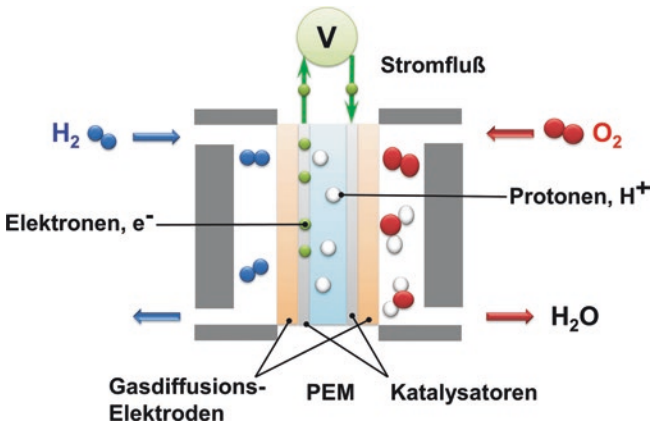


Abb. 11.18 Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle

Halbzellen und Redoxreaktion – Entladevorgang

Anode (Minuspol), Oxidation:

$$Pb + H_2SO_4 + 2\,H_2O \rightarrow PbSO_4 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^-$$

Kathode (Pluspol), Reduktion:

$$PbO_2 + H_2SO_4 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \rightarrow PbSO_4 + 4\,H_2O$$

Redoxgleichung:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

Ladungsvorgang

Ist einmal ein Bleiakku entladen, kann er durch Anlegen von „entgegengesetzter" Gleichspannung wieder aufgeladen werden. Durch die Umkehrung der Stromrichtung werden die durch den Entladevorgang mit Bleisulfat überzogenen Elektroden wieder in Blei- und Bleidioxidelektroden umgewandelt, sodass der Akku wieder einsatzbereit ist. Ein Überladen muss vermieden werden, da dies der Lebensdauer des Akkus abträglich ist und außerdem zu gefährlicher Knallgasbildung $(2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2)$ führen würde.

Während der Autofahrt erfolgt dieser Ladevorgang kontinuierlich durch die vom Verbrennungsmotor angetriebene Lichtmaschine, sodass nur in Ausnahmefällen mit einem externen Ladegerät der Akku aufzuladen ist.

Halbzellen und Redoxreaktion – Ladevorgang

Kathode (Minuspol), Reduktion:

$$PbSO_4 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \rightarrow Pb + H_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Anode (Pluspol), Oxidation:

$$PbSO_4 + 4\,H_2O \rightarrow PbO_2 + H_2SO_4 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^-$$

Redoxgleichung:

$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4$$

Theoretisch sind die Entladungs-Ladungs-Zyklen unendlich oft wiederholbar. Mit der Zeit häuft sich aber sog. Bleischlamm am Akkuboden an, bis schließlich beide Elektroden in den Schlamm eintauchen und durch Kurzschluss der gesamte Bleiakku zerstört wird.

11.6.3 Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind galvanische Elemente, die bereits in den 1960er Jahren in der Raumfahrt (Gemini-Projekt) erfolgreich eingesetzt wurden. In den letzten Jahren haben alle großen Automobilhersteller groß angelegte Forschungsprojekte aufgesetzt, um Brennstoffzellen für den Antrieb von Elektroautos serienreif zu machen. Als besonders erfolgsversprechend gilt dabei die sog. PEM-Brennstoffzelle. PEM steht für *proton exchange membrane* (engl. für Protonenaustauschmembran).

Im Wesentlichen wird in einer Brennstoffzelle molekularer Wasserstoff (H_2) an der Anode zu Protonen (H^+) oxidiert.

Die dabei freigesetzten Elektronen wandern wegen des Potentialgefälles von 1,23 V über den externen Stromkreis (Abb. 11.18, grün) unter Verrichtung elektrischer Arbeit zur Kathode, wo Sauerstoff (O_2) zu Oxidanionen (O^{2-}) reduziert wird. Die an der Anode freigesetzten Protonen wandern mithilfe von Wasser, das an der Anode mit dem Wasserstoff zugeführt werden muss, durch die Polymerelektrolytmembran zur Kathode, sodass dort Ladungsausgleich mit Oxidanionen zu Wasser ($4\,H^+ + 2\,O^{2-} \rightarrow 2\,H_2O$) erfolgen kann. Die bei der kalten Verbrennung ($2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$) freigesetzte Energie beträgt pro mol Wasser 286 kJ.

Anode (Minuspol), Oxidation:

$$2\,H_2 \rightarrow 4\,H^+ + 4\,e^-$$

Kathode (Pluspol), Reduktion:

$$O_2 + 4\,e^- \rightarrow 2\,O^{2-}$$

Gesamtreaktion:

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \Delta H = -286\ \text{kJ/mol}$$

Damit die Spaltung der Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle an den Kohlenstoffelektroden schnell genug abläuft, unterstützen Nanopartikel von Platinkatalysatoren (Katalysatorschicht) den Vorgang.

In der Praxis besteht eine Brennstoffzelle aus einer 0,15 mm dicken Polymerelektrolytmembran (PEM), die auf beiden Seiten mit porösem Kohlenstoff (Gasdiffusionselektroden) und fein verteiltem Platinkatalysator versehen ist. An beiden Seiten befinden sich sog. Bipolarplatten aus Titan, mit feinen Kanälen, die zum einen den Transport des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu der jeweiligen Elektrode und den Abtransport von Wasser bewerkstelligen und zum anderen die elektrische Serienschaltung zur nächsten Zelle ermöglichen. Eine einzelne Brennstoffzelle weist eine Gesamtdicke von 2,3 mm und eine Elektrodenfläche von 500 cm^2 auf.

Um genügend Stromstärke zu erzielen, werden typischerweise 72 Brennstoffzellen sandwichartig zu einem Zellstapel (engl. *stack*) in Reihe geschaltet (Abb. 11.19). Da die elektrische Leistung proportional zur Elektrodenfläche ist, kann diese einfach über die Anzahl der Zellen pro Stack gesteuert werden. Ein typischer Stack ist auf ca. 25 KW Leistung ausgelegt.

Testautos mit Brennstoffzellen sind bereits seit 10 Jahren auf unseren Straßen unterwegs, um praxisnahe Daten für einen breiten Einsatz zu sammeln. Da ein flächendeckendes Netz an Wasserstofftankstellen nicht vorhanden ist, wird derzeit versucht, den Wasserstoff *on board* aus Methanol durch Reforming-Prozesse herzustellen (▶ Abschn. 12.2.1.3).

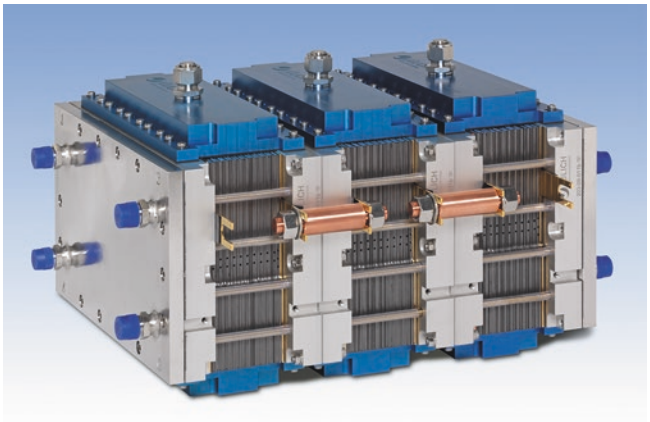


Abb. 11.19 Ein Zellstapel (Stack) mit 25 kW Leistung besteht aus 72 Brennstoffzellen (© Forschungszentrum Jülich)

11.6.4 Lithiumionen-Akkumulatoren

Aufgrund seines hohen negativen Normalpotentials ($E^0 = -3{,}05$ V) ist elementares Lithium ein optimales Anodenmaterial (Minuspol). Allerdings müssen wegen der hohen Reaktivität des Lithiums wasserfreie Elektrolyte verwendet werden und die Montage der Zellen unter Inertgas (Argon) erfolgen. Die ersten Lithiumprimärzellen kamen in den 1970er Jahren auf den Markt. Sie zeichneten sich durch hohe Zellspannung und Energiedichte aus und fanden in Uhren, Taschenrechnern etc. Anwendung.

Langlebige Lithiumakkumulatoren werden in Elektrogeräten wie Tablets, Smartphones, Spielzeugen, Camcorders, Elektroautos, Akkuschraubern, Speicherkraftwerken etc. eingesetzt (Abb. 11.20). Aufgrund ihrer hohen Energiedichte kann das Gewicht von Li-Akkumulatoren wesentlich geringer gehalten werden als von Bleiakkus, was gerade bei Elektroautos unverzichtbar ist. Der erste Lithiumionen-Akkumulator kam 1991 auf den Markt, mit einer Nennspannung von 3,6 V und einer Energiedichte von 120 Wh/kg.

Der Minuspol von Lithiumionen-Akkus besteht aus zwischen Graphitschichten (▶ Abschn. 12.4.1.2) interkaliertem (lat. für eingelagertem) Lithium, der Pluspol aus einer Lithiummetalloxid-Verbindung, z. B. Lithiumcobaltdioxid ($LiCoO_2$). Zwischen den beiden Polen befindet sich ein lithiumhaltiger Elektrolyt (Ethylencarbonat, Polymer) der völlig wasserfrei < 20 ppm) sein muss. Eine Separatorschicht, die nur für Lithiumionen durchlässig ist, trennt die beiden Pole elektrisch voneinander.

Abbidung 11.21 zeigt die Funktionsweise der Lithiumionen-Akkus. Beim Entladevorgang geben Lithiumatome am Minuspol Elektronen ab, die über den äußeren Stromkreis fließen, z. B. einen Motor antreiben, und letztendlich zum Pluspol fließen. Die resultierenden Lithiumionen wandern durch den Elektrolyten und Separator in Richtung Pluspol, sodass der Stromkreis geschlossen ist. Beim Entladevorgang fließen Elektronen und Lithiumionen vom Minuspol zum Pluspol. Summa summarum werden beim

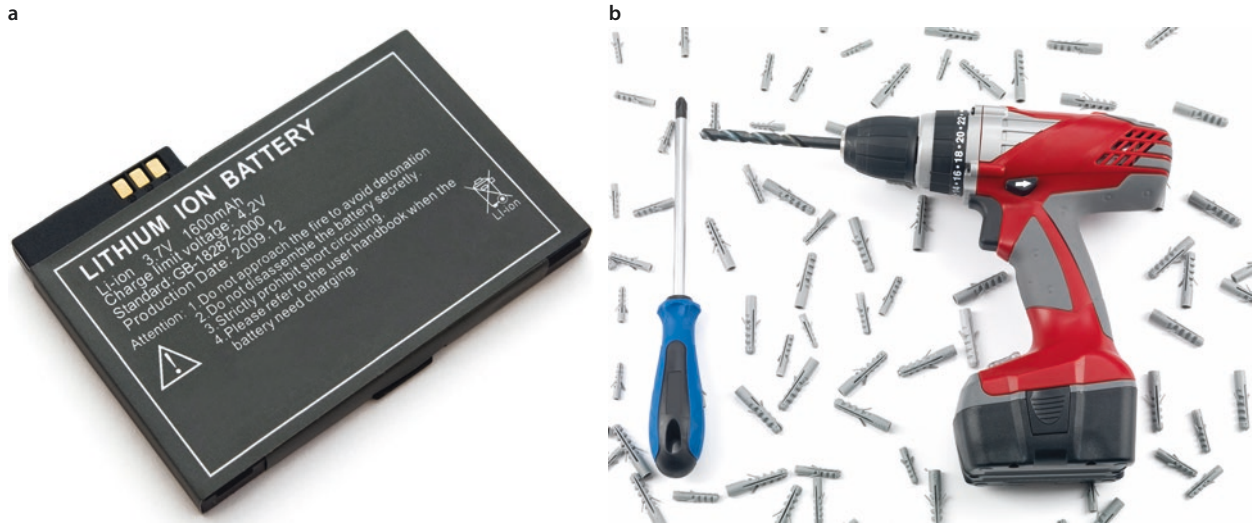


Abb. 11.20 Lithiumakkus für Multimediaanwendungen (**a**) und im Akkuschrauber (**b**) (© Coprid/Fotolia, Apart Foto/Fotolia)

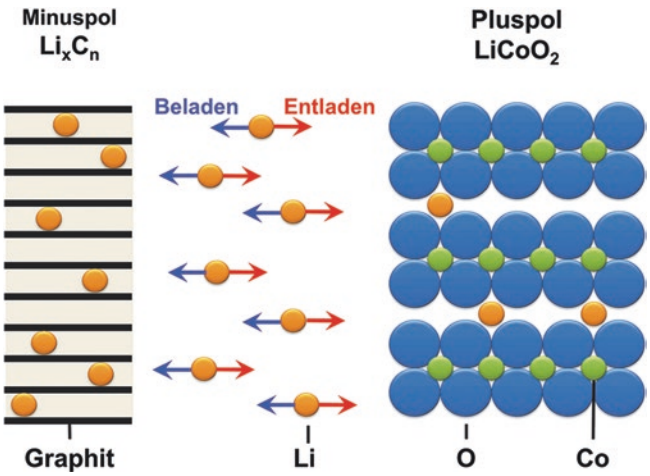


Abb. 11.21 Schema der Funktionsweise eines Lithiumionen-Akkumulators

Entladevorgang Lithiumionen aus der Graphitanode ausgelagert und in die Metalloxidkathode eingelagert.

Beim Ladevorgang dagegen werden mithilfe des elektrischen Stroms die Lithiumionen vom Pluspol zum Minuspol transportiert und dort zu Lithiumatomen entladen und zwischen den Graphitschichten eingelagert.

Prinzipiell könnte der Minuspol statt Lithium-Graphit (Li_xC_n) auch aus reinem Lithium bestehen. Allerdings würden sich beim Wiederaufladen kleine Lithiumnadeln am Minuspol bilden, die den Separator perforieren und letztendlich mit dem Pluspol einen Kurzschluss erzeugen würden.

Halbzellen und Redoxreaktion – Entladevorgang

Anode (Minuspol), Oxidation:

$$Li_xC_n \rightarrow x\,Li^+ + C_n + x\,e^-$$

Kathode (Pluspol), Reduktion:

$$x\,CoO_2 + x\,Li^+ + x\,e^- \rightarrow x\,LiCoO_2$$

Redoxgleichung:

$$Li_xC_n + x\,CoO_2 \rightarrow C_n + x\,LiCoO_2$$

Wichtige Begriffe der Elektrochemie knapp erklärt

- **Halbzelle**: Elektrode taucht in eine Elektrolytlösung, z. B. Zinkelektrode in Zinksulfatlösung.
- **Galvanische Zelle**: Verbindung zweier Halbzellen zu einer Zelle, wodurch ein Potential zwischen zwei Elektroden entsteht.
- **Primärzelle**: Galvanische Zellen, die sich verbrauchen und nicht mehr aufgeladen werden können, umgangssprachlich als Batterien bezeichnet.
- **Sekundärzelle**: Wiederaufladbare galvanische Elemente, die auch als Akkumulatoren bezeichnet werden.
- **Monozelle**: Eine einzelne galvanische Zelle.
- **Batterie**: Mehrere galvanische Elemente, die in Serie geschaltet sind.
- **Elektrolyt**: Elektrolyte sind chemische Stoffe, die in Ionen zerfallen und durch Ionenwanderung den elektrischen Strom leiten. Da die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten geringer ist als von Metallen, werden Elektrolyte auch als Leiter 2. Klasse bezeichnet.
- **Elektrolyse**: An Elektroden mithilfe des elektrischen Stroms erzwungene chemische Reaktionen.
- **Galvanisieren**: Elektrochemisches Abscheiden von Metallen auf Werkstoffen.

11.7 Elektrolyse, Galvanik, Korrosion – Redoxvorgänge von kommerzieller Bedeutung

11.7.1 Elektrolyse

Während in galvanischen Zellen durch chemische Redoxreaktionen elektrische Energie erzeugt wird, werden in Elektrolysezellen mithilfe des elektrischen Stroms chemische Reaktionen erzwungen.

Anorganische Verbindungen sind oft ionischer Natur, weshalb sie in wässriger Lösung, aber auch im geschmolzenen Zustand, frei bewegliche Ionen aufweisen. Mithilfe des elektrischen Stroms können solchen Elektrolyten Redoxreaktionen aufgezwungen werden. Elektrolyse ist kurz gesagt, die chemische Zerlegung eines Elektrolyten (elektrisch leitfähiger Stoff) mithilfe des elektrischen Stroms.

Anoden für die Oxidation, Kathoden für die Reduktion

Die Bezeichnung der Elektroden bei elektrochemischen Prozessen führt regelmäßig zur Verwirrung. Generell gilt, dass an Anoden Oxidationsreaktionen und an Kathoden Reduktionsvorgänge ablaufen.

Bei freiwillig ablaufenden (exothermen) elektrochemischen Redoxreaktionen wie in galvanischen Elementen ist die Anode negativ (Oxidation) und die Kathode positiv (Reduktion) gepolt.

Bei erzwungenen chemischen Redoxreaktionen wie in der Elektrolyse dreht sich die Stromflussrichtung um. Die Kathode (Reduktion) ist dann negativ geladen und die Anode (Oxidation) positiv.

Also über die Polung kann per se kein Rückschluss gezogen werden, ob es sich um eine Kathode oder Anode handelt.

Zur Elektrolyse tauchen sowohl die positive Anode als auch die negative Kathode in den Elektrolyten ein (Abb. 11.22). Positiv geladene Ionen (griech. für wandern) des Elektrolyten wandern zur negativen Kathode, weshalb sie als Kationen bezeichnet werden. An der Kathode werden die Kationen durch Elektronenaufnahme reduziert. Negativ geladene Ionen dagegen machen sich auf den Weg zur Anode. Dort geben die Anionen Elektronen ab und werden somit oxidiert. Summa summarum wirkt die Anode einer Elektrolysezelle als Oxidationsmittel und die Kathode als Reduktionsmittel. Damit sich die an den Elektroden entstehenden Elektrolyseprodukte nicht vermischen und unerwünschte chemische Folgereaktionen eingehen, sind Kathoden- und Anodenraum meist durch eine Membran, auch als Diaphragma bezeichnet, voneinander getrennt.

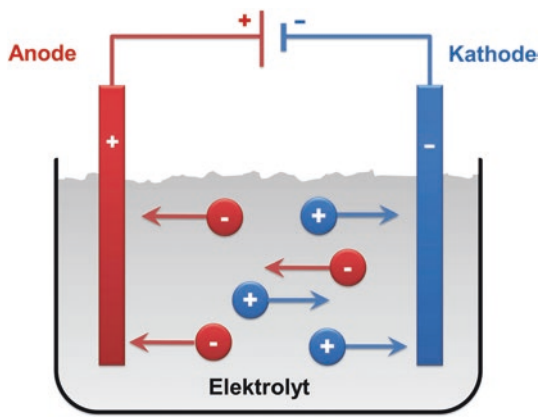


Abb. 11.22 Eine Elektrolysezelle besteht aus positiver Anode, negativer Kathode und einem Elektrolyten

Der englische Naturforscher Michael Faraday erkannte als Erster die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Elektrolyse. So stellte er fest, dass die an den Elektroden umgesetzte Ionenmenge proportional zu der durch den Elektrolyten geflossenen elektrischen Ladungsmenge (Q) ist.

Die Ladungsmenge, die durch den Elektrolyten fließt, ergibt sich aus der Stromstärke (I) multipliziert mit der Dauer des Stromflusses, der Elektrolysezeit (t):

$$Q = I \cdot t$$

Q: elektrische Ladungsmenge, A · s
I: elektrische Stromstärke, A
t: Elektrolysedauer, s

Die vom Elektrolyten transportierte Ladungsmenge muss identisch sein mit der an der Kathode resp. Anode im Zeitraum t ausgetauschten Ladungsmenge. Die sowohl an der Kathode als auch an der Anode ausgetauschte Ladungsmenge errechnet sich aus der Anzahl der Ionen ($n \cdot N_A$) multipliziert mit der elektrischen Elementarladung (e^-) und der Wertigkeit (z) des Ions. Schließlich saugt ein zweiwertiges Ca^{2+}-Ion ($z = 2$) im Zeitraum t doppelt so viele Elektronen von der Kathode ab, wie ein einfach positiv geladenes Na^+-Ion ($z = 1$).

$$Q = n \cdot N_A \cdot \mathrm{e} \cdot \mathrm{z}$$

n: Stoffmenge, der an der jeweiligen Elektrode umgesetzten Ionen, mol
N_A: Avogadrozahl, Naturkonstante, Ionen/mol
e: elektrische Elementarladung, Naturkonstante, A · s
z: Wertigkeit des Ions

Gleichsetzen der durch den Elektrolyten transportierten mit der an den Elektroden ausgetauschten elektrischen Ladungsmenge lässt Rückschlüsse auf die umgesetzte Ionenmenge zu:

$$I \cdot t = n \cdot N_A \cdot \mathrm{e} \cdot \mathrm{z} \rightarrow n = \frac{I \cdot t}{N_A \cdot \mathrm{e} \cdot \mathrm{z}} \xrightarrow{mit\, n = \frac{m}{M}}$$

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{N_A \cdot \mathrm{e} \cdot \mathrm{z}} \xrightarrow{\text{mit } N_A \cdot e = F} m = \frac{M \cdot I \cdot t}{\mathrm{z} \cdot F}$$

m: Stoffmenge, der an der jeweiligen Elektrode umgesetzten Ionen, g
M: molare Masse der Ionen, g/mol
F: Faraday-Konstante, A · s/mol

Das Produkt $N_A \cdot e$ entspricht der elektrischen Ladungsmenge eines Mols Elektronen ($6{,}023 \cdot 10^{23}$ Elektronen). Da sowohl N_A als auch e Naturkonstanten sind, ist das Produkt ebenfalls eine Konstante und wird zu Ehren des Elektrolyse-Pioniers Michael Faraday als Faraday-Konstante (F) bezeichnet.

Summa summarum ist die entladene Masse (m) an Ionen nur über die Stromstärke (I) und die Elektrolysedauer (t) regelbar. Alle anderen Faktoren sind ionenspezifische Größen oder Naturkonstanten.

11.7.2 Galvanik

Beim Galvanisieren werden mithilfe elektrischer Energie elektrochemische Redoxreaktionen (Elektrolyseprozesse) erzwungen, um metallische Beschichtungen auf Werkstücken herzustellen.

11.7.2.1 Prinzip

Dazu wird das zu beschichtende Werkstück mithilfe des elektrischen Stromes negativ aufgeladen, sodass sich Metallionen aus der Elektrolytlösung darauf abscheiden. Soll ein nichtleitendes Werkstück „galvanisiert" werden, muss dieses im Vorfeld mit Leitlack behandelt werden. Die Anode (Positivpol) besteht aus dem Metall, das sich auf dem kathodischen Werkstück abscheiden soll (Abb. 11.23).

Galvanisieren kann aus rein ästhetischen Gründen (Verchromen, Versilbern, Vergolden) oder zum Verbessern der Nutzeigenschaften eines Werkstücks (z. B. Rostschutz) erfolgen.

11.7.2.2 Verchromen

Beim Verchromen wird zwischen dekorativem Verchromen und Hartverchromen unterschieden. Der Unterschied besteht in der Dicke der Chromschicht, die beim dekorativen Verchromen weniger als 1 µm, beim Hartverchromen mehr als ein Millimeter betragen kann.

Beim dekorativen Verchromen von Felgen, Auspuff (Abb. 11.24), Radkappen, Stoßstangen etc. wird das Werkstück (z. B. Auspuff) poliert, entfettet und anschließend eine Nickelschicht elektrochemisch abgeschieden. Erst dann wird eine ca. 0,5 µm dicke Chromschicht abgeschieden, die dem Werkstück den typischen Chromglanz verleiht. Da die dünne Chromschicht nicht stabil gegen Auftausalze ist, sollte man dekorativ verchromte Autoteile im Winter nicht dem Straßenverkehr aussetzen. Ansonsten verbraucht sich die Chromdeckschicht und das darunter liegende Nickel tritt mit einem gelben Schimmer hervor.

Abb. 11.24 Verchromtes Auspuffrohr eines Sportwagens (© Oleksandr Delyk/Fotolia)

11.7.3 Korrosion

Eisen korrodiert (lat. für zerfressen) mit Luftsauerstoff zu Eisenoxid, umgangssprachlich als Rost bezeichnet (Abb. 11.25). Da die Eisenoxidschicht brüchig und porös ist, gelangt Sauerstoff nach und nach mit neuem Eisen in Kontakt, sodass mit der Zeit der komplette Gegenstand „vom Rost zerfressen" wird. Die Korrosion von Eisen verursacht jährlich Schäden an Bauwerken, Produktionsanlagen und Fahrzeugen in Milliardenhöhe.

11.7.3.1 Lokalelement

Wenn ein edles Metall wie Zinn ($E^0 = +0{,}15$ V) mit einem unedleren Metall wie Eisen ($E^0 = -0{,}041$ V) direkt in Kontakt gerät und mit einer Elektrolytlösung wie Wasser leitfähig überbrückt

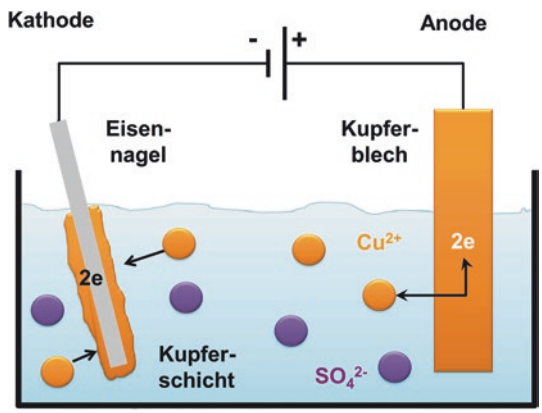


Abb. 11.23 Elektrolytische Abscheidung von Kupfer auf einem Eisennagel (*links*)

Abb. 11.25 Korrodiertes Wasserleitungsrohr (© A_Lesik/Shutterstock).

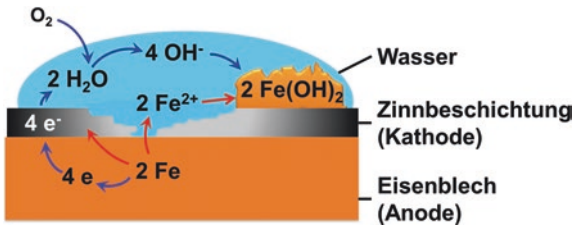


Abb. 11.26 Weißblech – Korrosion durch Ausbildung von Lokalelementen

wird, entsteht ein kurzgeschlossenes galvanisches Element. Da dieses nur in engster Umgebung der Kontaktstelle wirkt, wird es als Lokalelement bezeichnet.

Letztendlich sind Lokalelemente nichts anderes als kleine galvanische Elemente, wo das edlere Metall als Kathode (Pluspol) und das unedlere Metall als Anode (Minuspol) fungiert. Mit der Zeit löst sich das unedlere Metall auf. Die Elektronen fließen in Richtung edleres Metall, sodass sich dort (Kathode) aus Wasser und Sauerstoff Hydroxidanionen bilden, die dann das unedlere Metall als Hydroxid aus der Elektrolytlösung ausfällen (Abb. 11.26)

Die Kontaktflächen betragen meist weniger als einen Quadratmillimeter und sind Ausgangspunkte von Lochfraßkorrosion. Klassische Beispiele für potentielle Lokalelemente sind Vernietungen, Verschraubungen, beschädigte Metallüberzüge, Lötstellen etc.

Somit ist auch verständlich, warum Amalgamfüllungen und Goldkronen nicht in direkter Nachbarschaft gesetzt werden dürfen, da sonst ein Lokalelement entstehen kann, was zur Freisetzung der unedleren Metalle einer Amalgamplombe wie Quecksilber führen könnte.

Ein weiteres Beispiel für ein Lokalelement ist die Erfahrung, dass es äußerst unangenehm ist, wenn man mit einer Amalgamfüllung auf Stanniolpapier (Alufolie) beißt. Dabei fließt Strom vom Aluminiumpapier zur Amalgamplombe, und das unedlere Aluminium löst sich auf.

11.7.3.2 Aktiver Korrosionsschutz

Beim aktiven Korrosionsschutz wird *direkt* in die elektrochemischen Redoxabläufe eingegriffen. Das zu schützende Werkstück wie z. B. eine Stahlpipeline wird mit einem kathodischen Schutzstrom elektrisch negativ aufgeladen. Die negativen Ladungen verhindern, dass Eisenatome als Eisenkationen in Lösung gehen können.

Die negative Aufladung des Werkstücks kann entweder direkt durch elektrischen Strom oder durch Verbindung mit einem galvanisch unedleren Metall wie Zink erfolgen. Dieses dient als Opferanode (Abb. 11.27), d. h. es löst sich selbst in Kationen auf, die zurückbleibenden Elektronen fließen zum Werkstück (z. B. Eisenpipeline), das dadurch vor Korrosion geschützt wird, während die Opferanode korrodiert. Der Schutz des galvanisch edleren Metalls ist gegeben, solange die Opferanode nicht komplett aufgebraucht ist.

Kathodischer Korrosionsschutz wird beispielsweise zum Schutz von Schiffen eingesetzt. Da Schiffspropeller aus Bronze und

Abb. 11.27 Opferanoden aus Zink als Korrosionsschutz eines Schiffsrumpfes (© Hans Sehringer/Fotolia)

der Schiffrumpf aus Stahl hergestellt werden, würde der Schiffrumpf als unedleres Metall korrodieren. Deshalb wird der unter der Wasserlinie liegende Schiffsrumpf mit Opferanoden aus Zink gegen Korrosion geschützt.

11.7.3.3 Passiver Korrosionsschutz

Beim passiven Korrosionsschutz wird das zu schützende Werkstück durch einen gasdichten Überzug vor korrosiven Fluiden (Luft, Wasser, Salzlösungen) geschützt. Beispiele für passive Korrosionsschutzmittel sind Lacke, Anstriche, Kunststoffüberzüge, galvanische Metallschichten, Feuerverzinken und Passivschichten.

Weißblech, das hauptsächlich für Getränke- und Lebensmitteldosen verwendet wird, besteht aus Stahlblech von ca. 0,3 mm Dicke, das mit Zinn galvanisch beschichtet ist. Der gasdichte Zinnüberzug schützt das Stahlblech vor Korrosion. Wird jedoch die Zinnschicht verletzt, bilden sich Lokalelemente, die die Korrosion des Weißblechs sogar beschleunigen können.

11.7.3.4 Passivierung

Metalle wie Aluminium, Chrom und Zinn bilden mit Sauerstoff dünne aber dichte Metalloxidschichten, die nach kurzer Zeit sauerstoffundurchlässig werden, wodurch der Korrosionsvorgang zum Erliegen kommt.

Durch elektrolytische Oxidation von Aluminium (Eloxal-Verfahren) kann eine besonders dichte und harte Passivschicht erzielt werden (Abb. 11.28). Das Werkstück aus Aluminium wird als Anode geschaltet und in schwefelsaure Elektrolytlösung getaucht. Aluminium wird zu dreiwertigen Al^{3+}-Kationen oxidiert, die dann mit Wasser zu Aluminiumoxid (Al_2O_3) weiterreagieren.

Abb. 11.28 Karabinerhaken aus Aluminium passiviert und eingefärbt nach dem Eloxal-Verfahren (© Schlierner/Fotolia)

Die Schichtdicke der Passivschicht beträgt dabei bis zu 30 µm. Die frische noch poröse Oxidschicht erlaubt ein Einfärben der Aluminiumoberfläche in nahezu allen Farben.

Anode (Pluspol), Oxidation:

$$2\,Al \rightarrow 2\,Al^{3+} + 6\,e^-$$

$$2\,Al^{3+} + 9\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\,H_3O^+$$

Kathode (Minuspol), Reduktion

$$6\,H_3O^+ + 6\,e^- \rightarrow 6\,H_2O + 3\,H_2$$

Redoxgleichung:

$$2\,Al + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2$$

11.8 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Oxidation, Elektronegativität, Oxidationszahl, Oxidationsmittel, Reduktion, Reduktionsmittel, Redoxreaktion, Disproportionierung, Synproportionierung, Halbzelle, galvanische Zelle, Primärzelle, Sekundärzelle, Monozelle, Batterie, Akkumulator, Normalpotential, elektrochemische Spannungsreihe, Bleiakku, Lithiumzelle, Brennstoffzelle, Elektrolyse, Korrosion, Lokalelement, aktiver und passiver Korrosionsschutz, Galvanisieren, Eloxal-Verfahren.

Verständnisfragen

Übung 1
Wie ist die formale Oxidationszahl definiert? Nach welchen allgemeinen Regeln können formale Oxidationszahlen von Elementen in Verbindungen bestimmt werden? Ermitteln Sie die Oxidationszahlen der Elemente in Ar, Fe, Li, H_2, O_2, Cl_2, H_2O, H_2O_2, HCl, NH_3, CH_4, NaH.

Übung 2
Wie lauten die historischen und modernen Definitionen für Oxidation und Reduktion? Was sind Oxidationsmittel und Reduktionsmittel?

Übung 3
Was versteht man unter Redoxgleichungen? Wie werden Redoxreaktionen systematisch aufgestellt? Warum ist in diesem Zusammenhang das Konzept der formalen Oxidationszahl von so großer Bedeutung?

Übung 4
Was sind Disproportionierungs- und Synproportionierungsreaktionen?

Übung 5
Was ist eine Halbzelle? Was hat man unter dem Lösungsdruck von Metallen zu verstehen? Was ist eine Normalwasserstoffelektrode und wofür wird sie verwendet?

Übung 6
Was ist ein galvanisches Element? Erklären Sie den Aufbau eines Bleiakkus. Was versteht man unter internem und externem Stromkreislauf?
Warum kann der Ladezustand einer Autobatterie durch Messung der Dichte der Batteriesäure ermittelt werden?

Übung 7
Erläutern Sie den Aufbau einer Brennstoffzelle. Wozu dient die Polymerelektrolytmembran (PEM)? Wie kann der benötigte Wasserstoff erzeugt werden? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 8
Was ist eine Elektrolyse? Beschreiben Sie den grundsätzlichen Aufbau einer Elektrolysezelle. Erklären Sie die Begriffe Kathode, Anode, Kationen, Anionen. Warum werden Kathoden- und Anodenraum einer Elektrolysezelle meist durch eine permeable Membran voneinander getrennt?

Übung 9
Was versteht man unter Galvanisieren? Was ist das Eloxal-Verfahren?

Übung 10
Was ist chemisch betrachtet Korrosion? Korrosion von Metallstücken beginnen oft an sog. Lokalelementen. Was versteht man darunter? Wie können sich Metalle selbst passivieren? Was versteht man unter aktiven und passiven Korrosionsschutz?

Anorganische Chemie

Kapitel 12 Nichtmetalle – alle Nichtmetalle sind Hauptgruppen-Elemente – 169

Kapitel 13 Hauptgruppenmetalle – Metalle mit stark variierenden Eigenschaften – 251

Kapitel 14 Nebengruppenmetalle – Metalle von hohem kommerziellen Interesse – 303

Kapitel 15 Lanthanoide und Actinoide – Metalle mit außergewöhnlichen Eigenschaften – 367

Nichtmetalle – alle Nichtmetalle sind Hauptgruppen-Elemente

12.1 Elektronenkonfiguration – die äußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt – 172

12.2 Gruppe 1 – Wasserstoff, das leichteste und häufigste Element des Universums – 172

12.2.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung – 172

12.2.2 Wasserstoff geht mit fast allen Elementen chemische Verbindungen ein – 175

12.2.3 Oxide des Wasserstoffs – Wasser, Schweres Wasser, Überschweres Wasser, Wasserstoffperoxid – 176

12.2.4 Verwendung von Wasserstoff – 180

12.2.5 Lernkontrolle – 181

12.3 Gruppe 13 – Bor, Element von hoher Härte – 182

12.3.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung – 182

12.3.2 Bor-Sauerstoff-Verbindungen – 184

12.3.3 Borwasserstoffe – klassische Elektronenmangelverbindungen – 185

12.3.4 Borhalogende – Lewis-Säuren von hoher Flüchtigkeit – 187

12.3.5 Bornitride und Borcarbid – Hartstoffe von kommerzieller Bedeutung – 188

12.3.6 Lernkontrolle – 189

12.4 Gruppe 14 – Kohlenstoff, Element voller Überraschungen – 190

12.4.1 Graphit, Diamant, Fulleren, Graphen – allotrope Modifikationen des Kohlenstoffs – 190

12.4.2 Inkohlung – Pflanzen werden zu Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit oder Graphit – 194

12.4.3 Brikett, Koks, Holzkohle, Aktivkohle, Ruß – Gebrauchsprodukte des Kohlenstoffs – 195

12.4.4 Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid – Verbrennungsprodukte des Kohlenstoffs – 195

12.4.5 Carbide – Kohlenstoff mit partiell negativer Ladung – 198

12.4.6 Kohlenwasserstoffverbindungen – Variationsvielfalt als Voraussetzung für Leben – 199

12.4.7 Lernkontrolle – 199

12.5 Gruppe 15 – Stickstoff und Phosphor, wichtig für Mensch, Tier und Pflanze – 201

12.5.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung – Luftverflüssigung nach Linde – 201

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_12

12.5.2 Ammoniak – großtechnische Synthese aus Luftstickstoff – 203
12.5.3 Oxide und Sauerstoffsäuren – Salpeter- und Phosphorsäure für die Düngemittelindustrie – 207
12.5.4 Halogenverbindungen – 212
12.5.5 Verwendung – Düngemittel, Sprengstoffe, Waschmittelzusätze – 213
12.5.6 Lernkontrolle – 215

12.6 Gruppe 16 – Chalkogene, wichtige Bestandteile von Erzen und Mineralien – 216
12.6.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung – 216
12.6.2 Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen – Schwefelsäure als wichtigster Vertreter – 224
12.6.3 Halogenverbindungen – 227
12.6.4 Wasserstoffverbindungen – 228
12.6.5 Lernkontrolle – 230

12.7 Gruppe 17 – Halogene, Elemente hoher Elektronegativität und Reaktivität – 231
12.7.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung – 231
12.7.2 Chemisches Reaktionsverhalten und bedeutende Verbindungsklassen – 235
12.7.3 Verwendung von Halogenverbindungen – Kunststoffe, Salze, Lampen, Kontrastmittel – 239
12.7.4 Lernkontrolle – 242

12.8 Gruppe 18 – Edelgase sind äußerst reaktionsträge Elemente – 242
12.8.1 Vorkommen und Gewinnung – Atmosphärenluft enthält ein Prozent Argon – 243
12.8.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 243
12.8.3 Verwendung – Traggas für Ballone, Schutzgas für Metalle und Füllgas für Leuchtröhren – 244
12.8.4 Lernkontrolle – 249

braun = Nebengruppenzahl grau = Hauptgruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}$H																	$_{2}$He
2	$_{3}$Li	$_{4}$Be											$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 12.1 Halbmetalle (gelb) trennen Metalle (blau) von Nichtmetallen (grün) im Periodensystem der Elemente

Generell werden Elemente in Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle unterteilt. Die Halbmetalle Bor, Silicium, Germanium, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Polonium und Astat (Abb. 12.1, gelb) trennen die auf der linken Seite des PSE angesiedelten Metalle (69 Elemente, hellblau hinterlegt) von den auf der rechten Seite anzutreffenden Nichtmetallen (16 Elemente, grün hinterlegt). Die Halbmetalle werden mit Ausnahme von Bor in ▶ Kap. 13 besprochen.

Sämtliche Nichtmetalle sind elektrische Isolatoren, weisen somit eine große Energielücke zwischen dem mit Elektronen besetzten Valenzband und dem unbesetzten Leitungsband auf, wodurch kein Elektronenübergang stattfindet (▶ Abschn. 4.4.2).

Außerdem sind alle 16 Nichtmetalle (Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon) Hauptgruppenelemente, sodass sich die Valenzelektronen in s- (H, He) und p-Orbitalen) befinden (▶ Abschn. 3.3).

In den folgenden Kapiteln werden wir Vorkommen, Herstellung, Eigenschaften, Verbindungen und Verwendung der Elemente kennenlernen. Für den schnellen Überblick werden charakteristische Elementeigenschaften tabellarisch zu Beginn eines Abschnitts aufgeführt:

Elementeigenschaften im Überblick

- **Kernladungszahl**: Die Kernladungszahl entspricht der Anzahl an Protonen, also der positiven elektrischen Elementarladungen im Atomkern. Da die Elemente des PSE nach aufsteigender Protonenzahl geordnet sind, ist die Kernladungszahl auch identisch mit der Ordnungszahl des Elements. Atome sind elektrisch neutral, weshalb die Kernladungszahl auch der Anzahl der Elektronen in der Elektronenhülle entspricht.
- **Relative Atommasse**: Die relative Atommasse gibt an, um wievielmal größer die Masse eines Atoms im Vergleich zur atomaren Masseneinheit ist. Die atomare Masseneinheit (u, oder amu abgekürzt, engl. für *atomic mass unit*) entspricht per Definition dem zwölften Teil der relativen Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C. Anders ausgedrückt 1 u = 1/12 der relativen Atommasse des Nuklids ^{12}C (▶ Abschn. 5.1).
- **Elektronegativität**: Chemische Bindungen zwischen Atomen erfolgen über Elektronenpaarwechselwirkungen. Die Elektronegativität ist ein relatives Maß für die Anziehungskraft, die ein Atom auf bindende Elektronenpaare ausübt. Es gibt verschiedene Elektronegativitätsskalen. Im Folgenden wird die Elektronegativität nach Pauling als Bezugsskala verwendet. Fluor (E_{Fl} = 3,98) ist das Element mit der größten Elektronegativität, während Francium (E_{Fr} = 0,7) die geringste Elektronegativität aufweist.
- **Kovalenzradius** und **Metallradius**: Da Elektronen nicht nur Teilchen, sondern auch Wellencharakter aufweisen und somit „verschmiert" sind, kann die absolute Größe von Atomen nicht bestimmt werden. Atomradien werden deshalb entweder für Nichtmetalle als empirisch ermittelte Kovalenzradien oder für Metalle als Metallradien angegeben. Der Kovalenzradius ist der halbe Abstand zwischen zwei Atomen desselben Elements, die über eine kovalente Bindung (▶ Abschn. 4.3) miteinander verbunden sind. Der Metallradius entspricht dem halben Abstand von Metallatomrümpfen im kubisch dichtest gepackten Gitter des Metalls (▶ Abschn. 4.4). Üblicherweise werden Kovalenz- und Metallradien in Picometer (1 pm = 10^{-12} m) angegeben.

- **Ionenradius**: Um die energetisch stabile Achterschale zu erreichen, gehen Metalle mit Nichtmetallen Ionenbindungen (► Abschn. 4.2) ein. Metalle bilden dabei Kationen (positiv geladene Ionen) und Nichtmetalle Anionen (negativ geladene Ionen). Kationen sind kleiner, Anionen größer als die entsprechenden neutralen Atome. So weist das Natriumkation einen Ionenradius von 116 pm (Metallradius Natrium: 186 pm) und das Chloridanion einen Ionenradius von 167 pm (Kovalenzradius Chlor: 99 pm) auf. Da der Ionenradius von der Oxidationszahl des Ions und der Anzahl der umgebenden Liganden abhängt, werden diese Parameter mit angegeben. So bezieht sich die Angabe 116 pm (+I, 6) auf den Ionenradius eines Natriumions mit der Oxidationszahl +I, das von sechs Liganden umgeben ist.
- **Ionisierungsenergie**: Die Ionisierungsenergie ist die Minimalenergie, die aufgebracht werden muss, um einem neutralen Atom ein Elektron zu entreißen. Ionisierungsenergien werden entweder in kJ/mol oder pro Atom in eV angegeben. Die Umrechnung von Elektronenvolt in Kilojoule pro Mol erfolgt über die Beziehung 1 eV ≙ 96,5 kJ/mol.
- **Oxidationszahl**: Die formale Oxidationszahl ist definiert als die elektrische Ladung, die ein Atom hätte, wenn die Verbindung nur aus Ionen bestehen würde. Oxidationszahlen werden als römische Ziffern mit vorgesetztem Plus- oder Minuszeichen angegeben. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Oxidationszahlen wurde im ► Abschn. 11.1.1 beschrieben.
- **Siedepunkt**: Am Siedepunkt entspricht der Dampfdruck einer Flüssigkeit dem Atmosphärendruck. Es bilden sich Gasblasen in der Flüssigkeit, die in der Flüssigkeit nach oben steigen und an der Oberfläche in die Gasphase übertreten (► Abschn. 6.2.2.3). Da der Siedepunkt vom Umgebungsdruck abhängt, werden Siedepunkte bei Standardruck (1,00 bar) angegeben. Beispielsweise siedet Quecksilber bei Standarddruck bei 357 °C.
- **Schmelzpunkt**: Der Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der ein Reinstoff vom festen in den flüssigen Zustand übergeht. Quecksilber hat einen Schmelzpunkt von –39 °C.
- **Dichte**: Die Dichte eines Stoffes ist der Quotient aus Masse und zugehörigem Volumen. Übliche physikalische Einheiten für die Dichte sind Gramm pro Liter für Gase und Kilogramm pro Liter oder Kilogramm pro Kubikmeter für Flüssigkeiten oder Feststoffe (► Abschn. 6.2.2.5). Die Dichte von 13,6 kg/l für Quecksilber besagt, dass die Masse eines Liter Quecksilbers 13,6-mal größer ist als von einem Liter Wasser. Da mit zunehmender Temperatur sich Materie und insbesondere Gase ausdehnen, wird die Dichte üblicherweise bei 20 °C und Normaldruck angegeben.
- **Häufigkeit**: Die Häufigkeit eines Elements in der Erdhülle wird in Gramm pro Tonne (g/t = ppm) angegeben. Die Erdhülle schließt die Lithosphäre (Erdkruste, Biosphäre (Fauna und Flora), Hydrosphäre (Ozeane, Seen, Flüsse) und die Atmosphäre ein.

12

12.1 Elektronenkonfiguration – die äußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt

Da alle Nichtmetalle Hauptgruppenelemente sind, füllen sie sukzessive s- und p-Orbitale der Außenschale (Valenzschale) mit Elektronen auf (► Abschn. 3.3). Nichtmetalle befinden sich mit Ausnahme des Wasserstoffs in der rechten Diagonalhälfte des PSE (◘ Abb. 12.1, grün hinterlegt). Die Nichtmetalle weisen folgende Elektronenkonfigurationen auf:

- H: $1s^1$, d. h. im s-Orbital der 1. Elektronenschale befindet sich 1 Elektron ($1s^1$)
- He: $1s^2$
- B: $2s^2 2p^1$
- C: $2s^2 2p^2$
- N, P: $ns^2 np^3$, n = 2 für N bzw. 3 für P (n = Periodenzahl)
- O, S: $ns^2 np^4$, n = 2 für O bzw. 3 für S
- F, Cl, Br, I: $ns^2 np^5$, n = 2, 3, 4, 5
- Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og: $ns^2 np^6$, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7

12.2 Gruppe 1 – Wasserstoff, das leichteste und häufigste Element des Universums

Wasserstoff passt eigentlich nicht in die Logik des Periodensystems. Die Valenzelektronenkonfiguration $1s^1$ entspricht derjenigen der Alkalimetalle Li, Na, K etc. (ns^1), andererseits fehlt Wasserstoff wie den Halogenen F, Cl, Br, … (17. Gruppe) nur ein Elektron, um die Edelgaskonfiguration des Heliums ($1s^2$) zu erreichen. Eine Zuordnung zu Hauptgruppe 1 (Alkalimetalle) oder 17 (Halogene) ist irreführend, da Wasserstoff als Gas weder ein Metall ist, noch die Reaktivität der Halogene (z. B. Chlor) aufweist.

Dennoch wird Wasserstoff in den meisten Periodensystemen wegen seines einzelnen Valenzelektrons als Kopfelement in der ersten Hauptgruppe platziert (◘ Abb. 12.2).

12.2.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung

12.2.1.1 Vorkommen

Wasserstoff (Elementsymbol H für *hydrogenium*, lat. für Wassererzeuger) ist das mit Abstand häufigste Element im Universum, 92 von 100 Atomen sind Wasserstoffatome. Selbst bei Berücksichtigung, dass Wasserstoff auch das leichteste aller Elemente ist (15-mal leichter als Luft), beträgt der Massenanteil des Wasserstoffs im Universum immer noch 75 %. Wasserstoff ist der Brennstoff für die Sterne (◘ Abb. 12.3). Unter den hohen Gravitationsdrucken und Temperaturen im Sterneninnern verschmelzen je vier Wasserstoffatome unter Freisetzung enormer Mengen Energie zu je einem Heliumatom ($4\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\,{}^{0}_{1}\mathrm{n} + 2530\ \mathrm{GJ/mol}$, ► Abschn. 1.2).

Auf der Erde kommt Wasserstoff nur in Verbindung mit anderen Elementen vor, da es in elementarer Form (H_2) vom Gravitationsfeld der Erde nicht gehalten werden konnte und sich über die Zeit in den Weltraum verflüchtigte. Der Gehalt an

Periodenzahl	Gruppenzahl 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}$H																	$_{2}$He
2	$_{3}$Li	$_{4}$Be											$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1] Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2] Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 12.2 Wasserstoff als Kopfelement der 1. Hauptgruppe, obwohl es ein typisches Nichtmetall ist

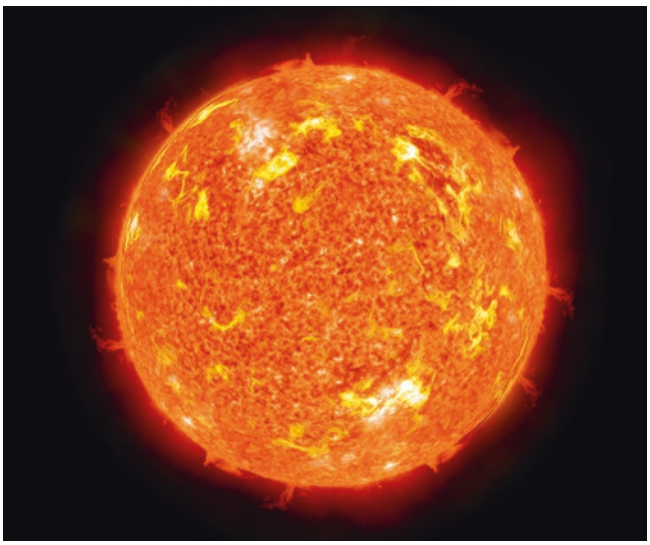


Abb. 12.3 Die Sonne besteht zu 92 % aus H_2 – 500 Mio. Tonnen verschmelzen jede Sekunde zu Helium (© designstock/Fotolia)

Tab. 12.1 Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff

Element	H
Kernladungszahl	1
Relative Atommasse [g/mol]	1,01
Elektronegativität	2,20
Kovalenzradius [pm]	37
Ionenradius [pm]	24 (+I), 154 (–I)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1311
Oxidationszahl	+I, –I
Siedepunkt [°C]	–253
Schmelzpunkt [°C]	–259
Dichte [g/l]	0,084
Entdecker	Cavendish, 1766
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	8800
Häufigkeit Atmosphäre [Vol.-ppm, ml/m³]	0,5

gebundenem Wasserstoff in der Erdhülle beträgt 0,88 % (8,8 kg/t). In Wasser (H_2O) beträgt der Wasserstoffanteil 11 % und somit steht das Element in nahezu unbegrenzter Menge zur Verfügung

12.2.1.2 Eigenschaften

Tabelle 12.1 fasst die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff zusammen. Wasserstoff kommt stets molekular vor. Zwei Wasserstoffatome sind per Kovalenzbindung zu einem Wasserstoffmolekül (H-H) verbunden, wodurch jedes Wasserstoffatom Edelgaskonfiguration ($1s^2$) erreicht. Wasserstoff ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas, das sich unter Normaldruck erst bei –253 °C verflüssigt. Es ist mit einer Dichte von 0,084 g/l bei Standardbedingungen das leichteste aller Elemente. Flüssiger Wasserstoff weist mit 0,071 kg/l ebenfalls eine äußerst geringe Dichte auf. Wasserstoff verfügt aufgrund seiner geringen Atommasse und -größe über ein großes Diffusionsvermögen und diffundiert selbst durch Stahldruckgasflaschen hindurch.

Wasserstoff ist kein Reinelement, d. h. es kommt in der Natur in mehreren Isotopen vor. Erst seit den 1930er Jahren ist bekannt, dass neben dem mit Abstand häufigsten Nuklid Protium $^{1}_{1}H$ (99,988 %) auch noch Deuterium ($^{2}_{1}H = D$) existiert. Deuterium oder schwerer Wasserstoff enthält neben dem Proton noch ein

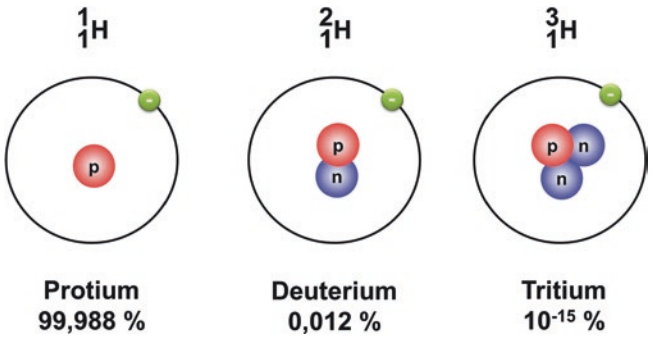


Abb. 12.4 Die drei Wasserstoffisotope – Protium, Deuterium, Tritium

Neutron im Kern und ist deshalb doppelt so schwer wie Protium. Auf ca. 10.000 Protiumatome kommt lediglich ein Deuteriumatom (Anteil 0,012 %).

Ein weiteres natürliches Isotop von Wasserstoff ist Tritium ($^3_1H = T$) mit zwei Neutronen im Kern (Abb. 12.4). Es entsteht in der Stratosphäre durch Kollision von Stickstoffatomen mit kosmischer Höhenstrahlung. Tritium, das auch als superschwerer Wasserstoff bezeichnet wird, ist ein β-Strahler mit einer Halbwertszeit von 12,3 Jahren (▶ Abschn. 2.9.5). Tritium ist in der Natur nur in geringsten Spuren (10^{-15} %) vorhanden, was einer globalen Absolutmenge von wenigen Kilogramm entspricht.

Da sich die Massen von Protium, Deuterium und Tritium merkbar unterscheiden, weisen diese unterschiedliche physikalische Eigenschaften (Tab. 12.2) wie z. B. zunehmende Dichte und Siedepunkte auf (Isotopeneffekt).

12.2.1.3 Herstellung

Im Labor wird Wasserstoff bevorzugt durch Umsetzung von Zink mit verdünnter Salzsäure hergestellt. Die Zerlegung von Wasser mithilfe des elektrischen Stroms in die Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff (Elektrolyse) ist aufwendiger, liefert dafür aber hochreinen Wasserstoff (Abb. 12.5).

Großtechnisch werden weltweit jährlich ca. 500 Mrd. Kubikmeter Wasserstoff (45 Mio. Tonnen) hergestellt. Alle Verfahren sind endotherm, d. h. es muss Energie aufgebracht werden, um Wasserstoff aus seinen Verbindungen freizusetzen. Die wichtigsten industriellen Verfahren werden hier vorgestellt.

Tab. 12.2 Physikalische Eigenschaften der Wasserstoffisotope

	Protium (H_2)	Deuterium (D_2)	Tritium (T_2)
Ordnungszahl	1	1	1
Molare Masse [g/mol]	2,02	4,03	6,03
Siedepunkt [°C]	–253	–249	–248
Schmelzpunkt [°C]	–259	–254	–253
Dichte [g/l]	0,084	0,168	0,251
Bindungsenthalpie [kJ/mol]	435	443	447
Häufigkeit [%]	99,988	0,012	10^{-15}

$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

$$2\,H_2O \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} O_2 + 2\,H_2 \;;\; \Delta H_R = +286\ \text{kJ/mol}\ H_2$$

Abb. 12.5 Herstellung von Wasserstoff im Labor

$$CH_4 + H_2O \underset{}{\overset{850\,°C/25\ \text{bar/Ni}}{\rightleftharpoons}} CO + 3\,H_2 \;;\; \Delta H_R = +69\ \text{kJ/mol}\ H_2$$

Abb. 12.6 Dampfreformierung – Methan mit heißem Wasserdampf ergibt Synthesegas

12.2.1.3.1 Dampfreformierung (20 Mio. Jahrestonnen)

In industriellen Dampfreformern wird Methan mit 850 °C heißem Wasserdampf zu **Synthesegas**, einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, vergast (Abb. 12.6). Das aufgeheizte Methan-Wasserdampf-Gemisch passiert dazu mit Nickelkatalysator gefüllte Reformerrohre. Moderne Dampfreformer erzeugen bis zu 50.000 m^3 (4,5 t) Wasserstoff pro Stunde.

12.2.1.3.2 Partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen (15 Mio. Jahrestonnen)

In diesem ebenfalls technisch ausgereiften Verfahren wird Heizöl bei 1350 °C zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff oxidiert (Abb. 12.7). Da bei diesen Temperaturen keine Totaloxidation des Heizöls zu CO_2 erfolgt, wird das Verfahren als partielle Oxidation bezeichnet.

12.2.1.3.3 Kohlevergasung (5 Mio. Jahrestonnen)

Bei diesem Prozess wird Wasserdampf über glühender Kohle zu sogenanntem **Wassergas** (Spezialfall von Synthesegas mit H_2/CO-Verhältnis von 1 zu 1) vergast (Abb. 12.8). Je nach Qualität und Beschaffenheit der Kohle erfolgt dies in Wirbelschicht-, Flugstrom- oder Festbettreaktoren.

12.2.1.3.4 Wassergas-Shift-Reaktion

Da für chemische Reaktionen entweder reiner Wasserstoff (z. B. Ammoniaksynthese, ▶ Abschn. 12.5.2) oder Synthesegas mit einem vom Wassergas abweichenden stöchiometrischen Verhältnis (z. B. Fischer-Tropsch-Synthese: $H_2/CO = 2:1$, ▶ Abschn. 12.2.4.1) benötigt wird, muss Kohlenstoffmonoxid dem Wassergas komplett oder teilweise entzogen werden.

Dazu wird Wassergas mit Wasserdampf beaufschlagt, wobei in einer Gleichgewichtsreaktion Kohlenstoffmonoxid in

$$C_{10}H_{22} + 5\,O_2 \underset{}{\overset{1350\,°C}{\rightleftharpoons}} 10\,CO + 11\,H_2$$

Abb. 12.7 Teilweise Oxidation – Heizöl verbrennt zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff

$$C + H_2O \underset{}{\overset{1000\,°C}{\rightleftharpoons}} CO + H_2 \;;\; \Delta H_R = +131\ \text{kJ/mol}\ H_2$$

Abb. 12.8 Kohlevergasung – Kohle und Wasserdampf ergeben Synthesegas

$$CO + H_2O \overset{350\,°C}{\rightleftharpoons} CO_2 + H_2 \; ; \Delta H_R = -41 \text{ kJ/mol } H_2$$

Abb. 12.9 Wassergas-Shift-Reaktion erhöht den Wasserstoffanteil von Wassergas

Kohlenstoffdioxid konvertiert und zusätzlicher Wasserstoff entsteht (Abb. 12.9). Um die exotherme Reaktion in Richtung des Wasserstoffs zu verschieben, wird die Reaktion bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, was jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt. Falls reiner Wasserstoff benötigt wird, kann das entstandene Kohlenstoffdioxid durch Neutralisation in einem Methyldiethanolamin-Wäscher entfernt werden.

12.2.1.3.5 Flüssiger Wasserstoff

Flüssiger Wasserstoff verfügt über eine vierfach höhere volumenspezifische Energiedichte als auf 200 bar komprimiertes Wasserstoffgas. Allerdings muss zur Verflüssigung Wasserstoff auf –254 °C abgekühlt werden, was in etwa 20 % der bei der Verbrennung freigesetzten Energie verbraucht. Zur Verflüssigung wird zunächst der Wasserstoff komprimiert und die dabei anfallende Wärme abgeführt. Im zweiten Schritt wird der komprimierte Wasserstoff mit flüssigem Stickstoff auf –196 °C abgekühlt. Anschließend lässt man das komprimierte und auf –196 °C gekühlte Gas entspannen. Durch die Volumenausdehnung leistet das Gas Arbeit. Die dafür notwendige Energie stammt aus dem Gas selbst, sodass es weiter abkühlt und sich dadurch verflüssigt (▶ Abschn. 12.5.1.2).

12.2.1.3.6 Deuterium

Wasser besteht zu 11,1 % aus Wasserstoff. 0,012 % der Wasserstoffatome sind Deuterium (^2_1H), sodass 0,0013 g Deuterium in 100 g Wasser enthalten sind. Weil die Bindungsenergie von schwerem Wasser größer ist als von leichtem Wasser, reichert sich bei der Elektrolyse von Wasser mit der Zeit Deuteriumoxid (D_2O) auf über 99 % im Elektrolysesumpf an. Wenn elementares Deuterium (D_2) benötigt wird, kann dieses durch Elektrolyse von Deuteriumoxid erhalten werden.

12.2.1.3.7 Tritium

Tritium kommt in der Natur nur in geringsten Spuren vor. Die überschlägigen globalen natürlichen Tritiumvorkommen werden auf wenige Kilogramm geschätzt. Deshalb muss zur kommerziellen Nutzung Tritium gezielt in Kernreaktoren durch Bestrahlung des Lithiumisotops ^{6}Li mit Neutronen „erbrütet“ werden (▶ Abschn. 15.4.1). Neutronenbestrahlung des Nuklids ^{6}Li ergibt überschweren Wasserstoff (Tritium).

$$^6_3Li + {}^1_0n \rightarrow {}^4_2He + {}^3_1T$$

12.2.2 Wasserstoff geht mit fast allen Elementen chemische Verbindungen ein

Wasserstoff bildet mit Ausnahme der Edelgase mit fast allen Elementen binäre Wasserstoffverbindungen, sog. Hydride (EH_n). Je nach Elektronegativität des reagierenden Elements E kann dabei der Wasserstoff positiv (H^+) oder negativ (H^-) polarisiert sein.

Im Wesentlichen werden drei Klassen von Hydridverbindungen unterschieden (Abb. 12.11):

Abb. 12.10 Kugeltank mit flüssigem Wasserstoff (© NASA)

braun = Nebengruppenzahl grau = Hauptgruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

Abb. 12.11 Wasserstoff bildet mit den Elementen salzartige (rot), metallische (grün) und kovalente (blau) Hydride

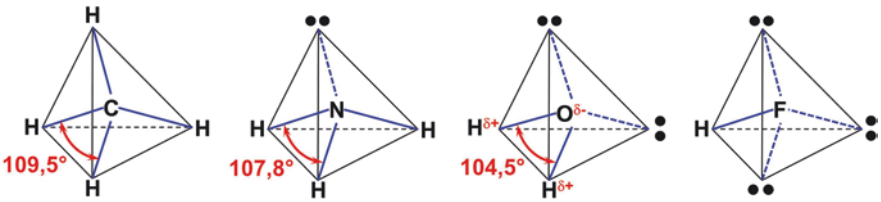


Abb. 12.12 Geometrische Struktur kovalenter Hydridverbindungen

12

- Elemente der Gruppen 13–17 (früher Hauptgruppen III–VII bilden mit Wasserstoff **kovalente Hydride**, z. B. CH_4, NH_3, H_2O, HF etc., mit nur schwach polarisiertem H-Atom ($OZ_H = +I$). Die Verbindungen sind meist gasförmig oder flüssig, weisen also einen messbaren Dampfdruck auf. Durch gemeinsame Nutzung von bindenden Elektronenpaaren erzielen sowohl das verbundene Elementatom als auch die Wasserstoffatome Edelgaskonfiguration. Abbildung 12.12 gibt die geometrische Struktur von kovalenten Hydridverbindungen wieder. Die freien Elektronenpaare sind mit einem schwarzen Doppelpunkt symbolisiert.
- Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe bilden mit Wasserstoff **ionische Hydride** mit stark negativ geladenen Hydridanionen (H^-, $OZ_H = -I$), wie z. B. NaH. Die elektropositiven Metallatome geben ihre Valenzelektronen an den elektronegativeren Wasserstoff ab, wodurch sowohl die Metallkationen als auch das Hydridanion Edelgaskonfiguration erzielen. Diese weißen, salzartigen Verbindungen hydrolysieren (lat. für durch Wasser zerlegt werden) in heftiger Reaktion mit Wasser zu Metallhydroxid und Wasserstoff (Abb. 12.13).
- Übergangsmetalle lagern unstöchiometrische Mengen Wasserstoff unter Ausbildung sog. **metallischer Hydride** ein. Der Wasserstoff besetzt dabei die tetraedrischen und oktaedrischen Lücken zwischen den Metallatomrümpfen des Metallgitters (▶ Abschn. 4.4). Metallhydride bilden sich bei Erwärmen des Übergangmetalls unter hohem Wasserstoffdruck und sind meist spröde. So löst beispielsweise Palladium bei Raumtemperatur bis zum 900fachen seines Eigenvolumens an Wasserstoff. Man nimmt an, dass der Wasserstoff mit dem Elektronengas Hydridanionen (H^-, $OZ_H = -I$) bildet, die mit den positiven Metallatomrümpfen wechselwirken. Die „Wasserstoffdichte" ist in manchen metallischen Hydriden sogar höher als in flüssigem Wasserstoff. Metallhydride geben den eingelagerten Wasserstoff beim Erwärmen wieder ab. Viele Übergangsmetallhydride sind aktive Hydrierungskatalysatoren.

$$Ca + H_2 \xrightarrow{400\,°C} CaH_2 \xrightarrow{+\,2\,H_2O} Ca(OH)_2 + 2\,H_2$$

Abb. 12.13 Ionische Hydride reagieren mit Wasser zu Metallhydroxid und Wasserstoff

12.2.3 Oxide des Wasserstoffs – Wasser, Schweres Wasser, Überschweres Wasser, Wasserstoffperoxid

12.2.3.1 Wasser (H_2O)

Wasser als Grundlage des Lebens

„Wasser, du hast weder Geschmack, noch Farbe noch Aroma. Man kann Dich nicht beschreiben. Man schmeckt Dich, ohne Dich zu kennen. Es ist nicht so, dass man Dich zum Leben braucht: Du bist das Leben!"

Antoine de Saint-Exupéry, „Wind, Sand und Sterne", in: Romane. Dokumente, Düsseldorf: Karl Rauch Verlag (1966)

Ohne Wasser wäre tatsächlich kein Leben auf der Erde möglich. Der Mensch besteht aus über 65 % Wasser und muss täglich eineinhalb Liter trinken, um Körpertemperatur, Stoffwechselprozesse, Blutkreislauf etc. aufrecht zu erhalten. Ohne Wasserversorgung überlebt der Mensch nur wenige Tage. Wasser bestimmt außerdem das Aussehen unserer Kulturlandschaft und ist seit jeher Grundlage allen wirtschaftlichen (Industrie, Verkehr, Landwirtschaft, Tourismus) und kulturellen Lebens (Städtebau).

Wasser ist die häufigste Verbindung auf der Erde. 70 % der Erdoberfläche werden von den Ozeanen bedeckt. Die Wasserbilanz der Erde sieht wie folgt aus:

- Salzwasser in Ozeanen: 1360,0 Millionen Kubikkilometer,
- Süßwasser: 37,8 Millionen Kubikkilometer,
  - Oberflächenwasser: 29,4 Millionen Kubikkilometer,
    - Eis, Gletscher: 29,2 Millionen Kubikkilometer,
    - Frischwasserseen: 0,1 Millionen Kubikkilometer,
    - Flüsse, Atmosphäre: 0,1 Millionen Kubikkilometer,
  - Tiefengrundwasser: 4,2 Millionen Kubikkilometer,
  - Förderbares Grundwasser: 4,2 Millionen km^3

Somit ist lediglich 0,3 % allen Wassers als Süßwasser nutzbar. Die Bundesrepublik Deutschland verbraucht jährlich ca. 8 Billionen Liter (= 8 km^3) Trinkwasser. Im Vergleich zu den globalen Süßwasservorkommen verhält sich der Trinkwasserverbrauch Deutschlands wie der Inhalt eines Reagenzglases zum Inhalt eines Schwimmbeckens.

Wasser zeigt für ein so kleines Molekül mit einer molaren Masse von lediglich 18,02 g/mol sehr ungewöhnliche Eigenschaften wie:

- außergewöhnlich hohe Schmelz- und Siedetemperatur,
- größere Dichte im flüssigen als im festen Zustand,
- hohes elektrisches Dipolmoment,
- sehr gute Löseeigenschaften für salzartige Verbindungen.

Dieses extravagante Verhalten steht in enger Beziehung mit der gewinkelten Struktur des Wassermoleküls (◘ Abb. 12.14) und den daraus resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen (▶ Abschn. 6.1). Die gewinkelte Struktur ist auf die sp^3-Hybridisierung (▶ Abschn. 16.1.1) des O-Atoms zurückführen, wodurch die beiden Wasserstoffatome auf den Ecken eines Tetraeders zu liegen kommen (◘ Abb. 12.12). Die beiden restlichen Ecken des Tetraeders sind von den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms besetzt. Da freie Elektronenpaare einen größeren Platzbedarf haben als die gerichteten Elektronenpaare der O-H-Bindungen, werden die H-Atome etwas zusammengedrängt, sodass der H-O-H-Winkel lediglich 104,5° beträgt und damit kleiner ist als der ideale Tetraederwinkel von 109,5°.

Da die Elektronegativität des Sauerstoffatoms (EN = 3,44) größer ist als die der Wasserstoffatome (EN = 2,20) sind die Wasserstoffatome partiell positiv und das Sauerstoffatom partiell negativ polarisiert. In Kombination mit der gewinkelten Struktur weisen deshalb Wassermoleküle einen dipolaren Charakter auf (◘ Abb. 12.14).

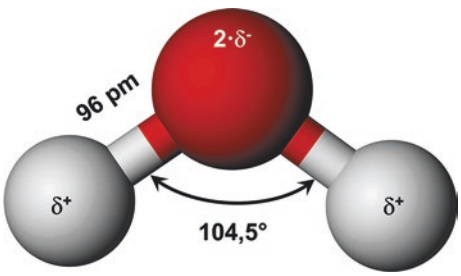
Der dipolare Charakter erklärt, weshalb Wasser ein so ausgezeichnetes Lösemittel für Salze ist. Die Wassermoleküle zwängen sich entsprechend ihrer Polarität zwischen die Na-Kationen und Cl-Anionen und brechen diese durch Schwächung der elektrostatischen Wechselwirkung aus dem Ionenverband (◘ Abb. 12.15) heraus.

Die einzelnen Ionen werden von einer sphärischen Hydrathülle stabilisiert. Natriumkationen werden dabei von sechs Wassermolekülen oktaedrisch umhüllt, wobei sich die Wassermoleküle mit dem partiell negativ geladenen Sauerstoff des Dipols um das Natriumkation gruppieren. Das Chloridanion wird von sechs Wassermolekülen durch Gruppierung der partiell positiv geladenen Wasserstoffatome des Wasserdipols um das Chloridanion stabilisiert.

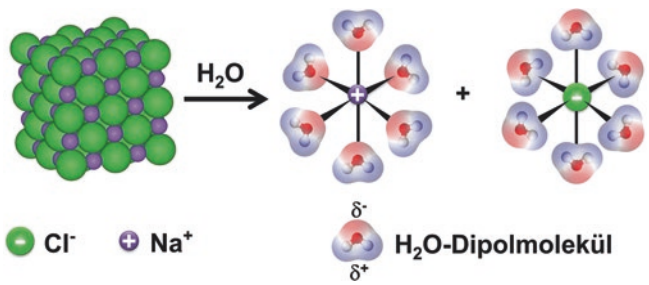
Durch die Hydrathüllen werden die elektrischen Ladungen der Na^+- und Cl^--Ionen abgeschwächt, sodass diese aufgrund der abgeschwächten Ionenladungen und der sperrigen Hydrathüllen nicht mehr zu einem Ionengitter rekombinieren können.

Die Energie, die zum Herauslösen der Ionen aus dem Salzgitter benötigt wird, wird im Falle von NaCl durch die Hydratationsenergie der Ionen nur zum Teil kompensiert, sodass sich die Lösung abkühlt.

Wird Wasser unter 0 °C abgekühlt, gefriert es zu Eis. Aufgrund des dipolaren Charakters ist im Eis jedes Wassermolekül über Wasserstoffbrückenbindungen tetraedrisch von vier anderen Wassermolekülen umgeben. Die Struktur der Wassermoleküle in gefrorenem Eis entspricht einer offenen Käfigstruktur von Sauerstoffatomen in Sesselstruktur (◘ Abb. 12.16). Wegen der vielen Hohlräume zwischen den Wassermolekülen weist festes Eis eine geringere Dichte auf als flüssiges Wasser. Deshalb schwimmt Eis auf flüssigem Wasser, sodass Gewässer stets von



◘ **Abb. 12.14** Geometrische Struktur des Wassermoleküls (O – rot, H – hellgrau)



◘ **Abb. 12.15** Dipolares Wasser ist ein hervorragendes Lösemittel für ionische Verbindungen wie Kochsalz

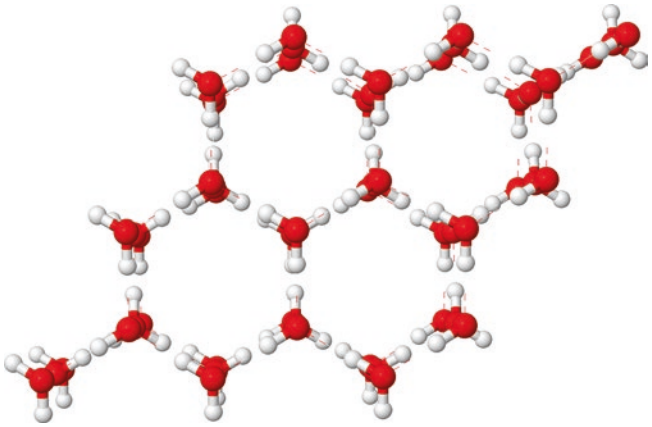


Abb. 12.16 Hexagonale Kristallanordnung von Wassermolekülen in gefrorenem Eis (© Danski14 - Kristallstruktur Eis, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ice_XI_View_along_c_axis.png)

Tab. 12.3 Physikalische Eigenschaften von leichtem, schwerem und überschwerem Wasser

	Leichtes Wasser	Schweres Wasser	Überschweres Wasser
Summenformel	H_2O	D_2O	T_2O
Molare Masse [g/mol]	18,02	20,03	22,03
Siedepunkt [°C]	100,0	101,4	101,5
Schmelzpunkt [°C]	0,0	3,8	4,5
Maximale Dichte [kg/l]	1,00	1,11	1,22
pH	7,0	7,4	7,6
Radioaktiv?	Nein	Nein	Ja, β-Strahler

der Oberfläche her vereisen, wodurch Fische vor dem Erfrieren geschützt werden. Dieses Phänomen wird auch als Anomalie des Wassers bezeichnet.

Die Wasserstoffbrückenbindungen erklären auch den abnormal hohen Siedepunkt von 100 °C. Wären diese Kräfte nicht vorhanden, läge der Siedepunkt in etwa bei −120 °C (blauer Punkt, Abb. 12.17b).

12

12.2.3.2 Schweres Wasser (D_2O)

Substitution der ^1H-Atome durch ^2H-Atome (Deuterium, D) in leichtem Wasser (H_2O) ergibt sogenanntes schweres Wasser (D_2O). Die Dichte von D_2O ist ca. 11 % höher als von leichtem Wasser. Eiswürfel aus schwerem Wasser (ρ = 1,1 g/l) sinken in leichtem Wasser zu Boden, während Eiswürfel aus „leichtem" Wasser (ρ = 0,9 g/l) obenauf schwimmen. Tabelle 12.3 fasst die physikalischen Eigenschaften von leichtem und schwerem Wasser zusammen.

Bei der Elektrolyse eines Kubikmeter Wassers wird ca. 40 g schweres Wasser erhalten. Es ist in geringen Mengen ungiftig für den menschlichen Körper.

Bei der Spaltung von Uran-235 werden pro Atom zwei bis drei Neutronen freigesetzt, die wiederum U-235 Kerne spalten können. Da herkömmliches Reaktorkühlwasser Neutronen absorbiert, kann die Kettenreaktion bei natürlichem Uran mit einem Gehalt an U-235 von 0,7 % nicht aufrechterhalten werden. Deshalb muss für Leichtwasserreaktoren das U-235-Isotop aufwendig von 0,7 auf 4 % angereichert werden (▶ Abschn. 15.4). Bei der Reaktorkühlung mit schwerem Wasser werden wesentlich weniger Neutronen absorbiert, sodass Schwerwasserreaktoren mit nicht angereichertem Natururan betrieben werden können. Schwerwasserreaktoren werden von Ländern wie Indien betrieben, die zwar eigene Uranvorkommen besitzen, aber nicht über das Know-how zur Anreicherung von U-235 verfügen.

Bei der ^1H-Kernspinresonanzspektroskopie werden deuterierte Lösemittel benötigt, s. ▶ Exkurs 12.1.

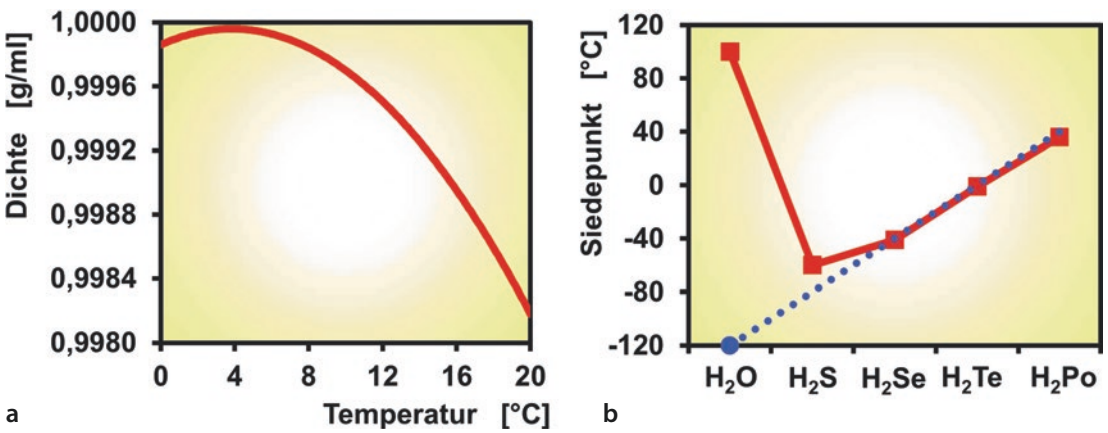


Abb. 12.17 Wasser hat bei 4 °C die höchste Dichte (**a**) und weist einen anomal hohen Siedepunkt auf (**b**)

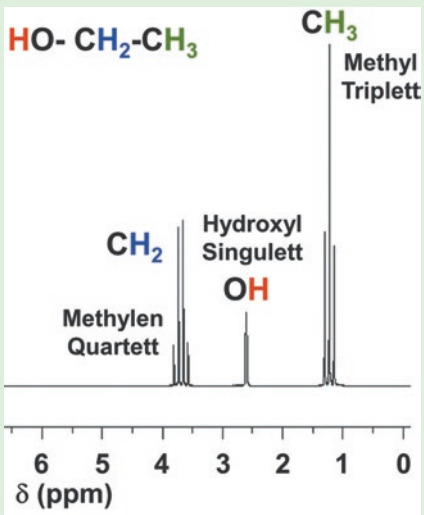
Exkurs 12.1

^{1}H-NMR-Spektroskopie

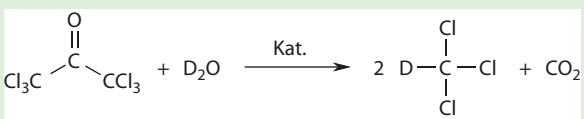
Die ^{1}H-Kernspinresonanzspektroskopie (^{1}H-NMR-Spektroskopie) ist eine der aussagekräftigsten Methoden zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Dabei erzeugen Wasserstoffatome organischer Verbindungen charakteristische Signalmuster, die Strukturelemente von Molekülen zugeordnet werden können. ◘ Abbildung 12.18 zeigt die Aussagekraft der Methode am Beispiel Ethanol (CH_3-CH_2-OH, ► Abschn. 17.1). Ethanol verfügt über drei „verschiedene" Wasserstoffatomklassen: Drei Protonen der Methylgruppe (CH_3), zwei Protonen der Methyleneinheit (CH_2) und ein Hydroxyproton (OH). Folgerichtig zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum auch drei verschiedene Signalgruppen. Die einzelnen Signale weisen zusätzlich eine Feinstruktur auf, abhängig davon, mit wie vielen benachbarten H-Atomen die jeweiligen H-Atome wechselwirken oder anders ausgedrückt gekoppelt sind. Gemäß der n+1-Regel spaltet das Signal für die Methylprotonen (CH_3) in ein Triplett auf, da sie mit den zwei benachbarten Methylenprotonen (CH_2, n = 2) wechselwirken Die Methylenprotonen dagegen sind mit den drei Methylprotonen (CH_3, n = 3) gekoppelt und ergeben dadurch ein Quartett. Lediglich das Signal für das Hydroxyproton spaltet nicht auf, da es durch ein O-Atom von den Methylenprotonen getrennt ist und somit mit diesen nicht in Wechselwirkung treten kann.

Da organische Lösemittel ebenfalls H-Atome enthalten und die organische Substanz, deren Struktur es aufzuklären gilt, in Konzentrationen von nur einem Prozent und weniger vorliegt, würde das ^{1}H-Lösemittelsignal das Spektrum dominieren oder Signalmuster der zu untersuchenden Substanz überlagern. Deshalb werden in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie deuterierte Lösungsmittel wie D_2O eingesetzt, die kein Resonanzsignal aufweisen.

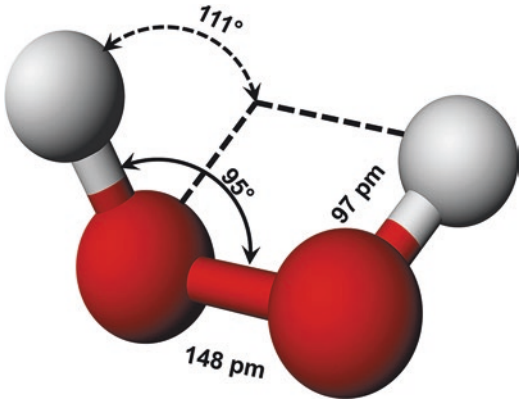
Da organische Substanzen in schwerem Wasser oft nicht löslich sind, werden organische deuterierte Lösemittel wie Deuterochloroform ($CDCl_3$) verwendet. Deuterochloroform kann aus Trichloraceton und schwerem Wasser hergestellt werden (◘ Abb. 12.19).



◘ **Abb. 12.18** 1H-NMR-Spektrum von Ethanol



◘ **Abb. 12.19** Darstellung von Deuterochloroform aus Trichloraceton und schwerem Wasser



◘ **Abb. 12.20** Struktur von Wasserstoffperoxid (O – rot, H – hellgrau)

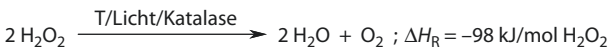
12.2.3.3 Wasserstoffperoxid (H_2O_2)

Reines Wasserstoffperoxid ist eine leicht bläuliche, sirupartige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 150 °C und einem Schmelzpunkt von –0,4 °C. Seine Dichte beträgt 1,45 g/ml. Reines Wasserstoffperoxid hat eine hohe Tendenz zur spontanen, äußerst heftigen Explosion. Deshalb sind nur 30–35 %ige Wasserstoffperoxidlösungen handelsüblich.

Die beiden Sauerstoffatome weisen einen Abstand von 148 pm auf; die Sauerstoff-Wasserstoff-Abstände betragen 97 pm. Die O-O-H-Winkel liegen bei 95° und schließen einen Diederwinkel (Torsionswinkel) von 111° ein (◘ Abb. 12.20).

Wasserstoffperoxid ist ein starkes und beliebtes Oxidationsmittel, das keine belastenden Abfallprodukte zurücklässt. Der Weltbedarf an Wasserstoffperoxid beträgt derzeit ca. 5 Mio. Tonnen pro Jahr. Zwei Drittel des Wasserstoffperoxids werden zum Bleichen von Zellstoff, Textilien und Leder und zur Abwasserbehandlung verwendet. Friseure benutzen es zum Blondieren von Haaren (6 %ige Wasserstoffperoxidlösung) und Zahnärzte zum Bleichen von Zähnen. Darüber hinaus wird es zum Desinfizieren, als Sauerstofflieferant für Raketentreibstoffe und als Oxidationsmittel in der chemischen Industrie verwendet. Weiterhin wird Wasserstoffperoxid zum Herstellen von Sprengstoffen benötigt. So lässt sich beispielsweise aus Aceton und Wasserstoffperoxid der hochexplosive Flüssigsprengstoff Acetonperoxid herstellen. Dies ist der Hauptgrund, warum die Mitnahme von Flüssigkeiten im Handgepäck auf Flugreisen eingeschränkt wurde.

Bleich- und Desinfektionswirkung des Wasserstoffperoxids gehen auf dessen Disproportionierung zu Wasser und elementarem Sauerstoff zurück (◘ Abb. 12.21). Disproportionierung bedeutet, dass der Sauerstoff des Wasserstoffperoxids ($OZ_O = -I$) nach der Reaktion sowohl in höherer (Sauerstoff, $OZ_O = 0$) als auch in niedrigerer Oxidationsstufe (Wasser, $OZ_O = -II$) als in der Ausgangsverbindung vorliegt (► Abschn. 11.4.2). Dieser Zerfall wird



◘ **Abb. 12.21** Zerfall von Wasserstoffperoxid in Wasser und elementaren Sauerstoff

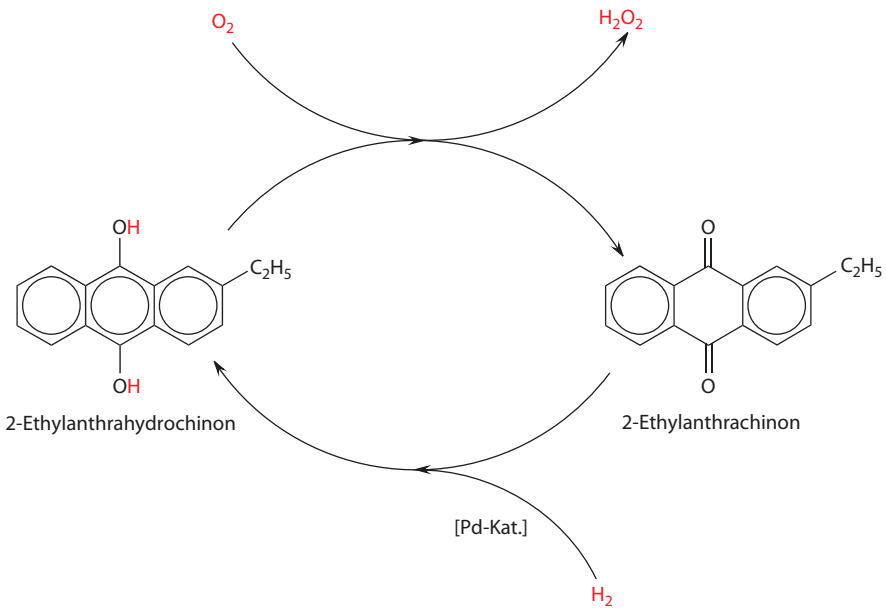


Abb. 12.22 Großindustrielle Produktion von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren

durch Licht und Temperatur begünstigt. Deshalb muss Wasserstoffperoxid in gekühlten, dunklen Räumen und in braunen Glasflaschen bzw. lichtundurchlässigen Polyethylenflaschen aufbewahrt werden.

Bei Hautkontakt mit Wasserstoffperoxid treten kurzzeitig weiße Flecken und stechender Schmerz auf. Da Wasserstoffperoxid intrazellulär als Stoffwechselprodukt entsteht, verfügt der menschliche Körper mit der Katalase ein hocheffizientes Enzymsystem, um das Zellgift Wasserstoffperoxid schnell in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen.

Die Herstellung von Wasserstoffperoxid erfolgt nach dem von der BASF entwickelten Anthrachinonverfahren. Als Nettoreaktion verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid (Abb. 12.22). Als Wasserstoffträger dient 2-Ethylanthrahydrochinon, das durch katalytische Hydrierung aus 2-Ethylantrachinon entsteht. Anthrahydrochinon reduziert dann Luftsauerstoff ($OZ_O = 0$) zu Wasserstoffperoxid ($OZ_O = -I$) und wird dabei selbst wieder zu 2-Ethylanthrachinon oxidiert, sodass es erneut für einen katalytischen Durchlauf zur Verfügung steht.

Die Hauptaufgabe des 2-Ethylanthrachinons ist, als Reaktionsvermittler den direkten Kontakt zwischen Sauerstoff und Wasserstoff (Knallgas!) zu vermeiden und Sauerstoff auf sanfte Weise mit Wasserstoff zu kombinieren. Abschließend erfolgt die Extraktion des Wasserstoffperoxids mit Wasser und dessen Aufkonzentration auf die handelsüblichen Gehalte von bis zu 70 %.

12.2.4 Verwendung von Wasserstoff

Der weltweite Bedarf an elementarem Wasserstoff beträgt ca. 45 Mio. Tonnen. Dabei dient Wasserstoff als chemischer Rohstoff, Energieträger, Kühlmittel oder Traggas.

12.2.4.1 Wasserstoff als Reaktionspartner

Mehr als die Hälfte des Wasserstoffs geht in die Ammoniakherstellung nach dem Haber-Bosch-Verfahren (Abb. 12.23, ▶ Abschn. 12.5.2).

Aus Ammoniak können Salpetersäure und Ammoniumnitrat produziert werden, das zur Herstellung von Stickstoffdünger (▶ Abschn. 12.5.5.1) und Sprengnitraten eingesetzt wird.

Mithilfe von Wasserstoff lässt sich Kohle nach dem **Fischer-Tropsch-Verfahren** verflüssigen, d. h. in synthetisches Benzin überführen. Im ersten Schritt wird Wasserdampf über glühender Kohle zu Wassergas vergast (Abb. 12.8). Da Wassergas für die Fischer-Tropsch-Synthese zu viel Kohlenstoffmonoxid enthält, wird das Gasgemisch einer sog. Wassergas-Shift-Reaktion unterworfen (Abb. 12.9), sodass schließlich Synthesegas mit einem molaren Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid Verhältnis von etwa 2 zu 1 erhalten wird. Anschließend wird dieses Synthesegas bei 200 °C in Gegenwart eines Co-Fe-Ni-Katalysators zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt (Abb. 12.24). Abhängig vom Ölpreis ist dieses Verfahren ökonomisch konkurrenzfähig, allerdings sind die ökologischen Auswirkungen (CO_2-Bilanz, Tagebau, Abraum) so gravierend, dass es großtechnisch nur noch in Südafrika (Fa. Sasol) durchgeführt wird.

Tierische und pflanzliche Öle können durch Hydrierung in feste, gehärtete Fette (Margarine) überführt werden. Dabei addiert sich Wasserstoff an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ungesättigter Öle, sodass letztendlich

$$N_2 + 3\,H_2 \underset{}{\overset{200\text{ bar}/450\,^\circ\text{C}/\text{Kat.}}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_3 \;;\; \Delta H_R = -92\text{ kJ/mol } NH_3$$

Abb. 12.23 Ammoniaksynthese aus elementarem Stickstoff und Wasserstoff

$$n\,CO + (2n+1)\,H_2 \xrightleftharpoons{200\,°C/Kat.} C_nH_{2n+2} + n\,H_2O$$
$$\Delta H_R = -158\ kJ/mol\ CO$$

Abb. 12.24 Fischer-Tropsch-Synthese – Aus Synthesegas entstehen Kohlenwasserstoffe

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen (gehärtete Fette) entstehen (▶ Abschn. 20.4.3).

12.2.4.2 Wasserstoff als Energieträger

Ein Liter flüssiger Wasserstoff (ca. 800 l gasförmiger Wasserstoff) hat den gleichen Brennwert wie 0,27 l Benzin. Berücksichtigt man die geringe Dichte des flüssigen Wasserstoffs von 70,9 g/l, dann entspricht ein Kilogramm Wasserstoff in etwa dem Brennwert von 2,75 kg Benzin. Somit liefert massenbezogen Wasserstoff weit mehr Energie als die fossilen Treibstoffe Kohle, Benzin oder Diesel, volumenbezogen jedoch weniger, sodass Tanks für Wasserstofffahrzeuge gleicher Reichweite in etwa vier Mal so groß sein müssen wie Benzintanks. Einer breiten Anwendung von Wasserstoff als Treibstoff für Verbrennungsmotoren steht derzeit die fehlende Infrastruktur für flüssigen Wasserstoff entgegen.

Die Freisetzung enormer Antriebsenergie durch die Knallgasreaktion ($2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 485\ kJ/mol$) wurde beim Start der Space Shuttles genutzt. Der riesige zentrale Tank von 47 m Länge und 8,4 m Durchmesser beherbergt im oberen Kompartiment flüssigen Wasserstoff und im unteren flüssigen Sauerstoff (Abb. 12.25, oranger Tank), sodass ab Start die drei Haupttriebwerke über eine 43 cm dicke Leitung acht Minuten lang mit flüssigem Wasserstoff und Sauerstoff versorgt werden und zusammen mit den beiden Feststoffboostern den nötigen Schub generieren.

12.2.4.3 Wasserstoff als Traggas

Aufgrund seines hohen Auftriebs (1,2 kg/m³) wurde Wasserstoff seit jeher als Traggas für Zeppeline und Ballone eingesetzt. Allerdings ist Wasserstoff leicht brennbar und im Gemisch mit Sauerstoff explosiv, sodass sich immer wieder Unfälle ereigneten. Traurige Bekanntheit erlangte das majestätische Luftschiff Hindenburg, das am 6. Mai 1937 nach einem Transatlantikflug beim Andocken an einem Metallmast in Lakehurst, New York, durch elektrostatische Entladung in Brand geriet. Bei der Katastrophe kamen 35 Personen ums Leben. Das Unglück läutete das Ende der Zeppelin-Ära ein.

In vielen Fällen wurde Wasserstoff durch Helium als Traggas ersetzt. Allerdings findet Wasserstoff in Ballonen nach wie vor als Traggas Anwendung, da er beim Einhalten von Sicherheitsmaßnahmen unproblematisch und wesentlich günstiger als Helium ist. Im Vergleich zu Heißluftballonen sind Wasserstoffballone kleiner und leiser, da das Aufwärmen der Ballonfüllung durch den fauchenden Brenner entfällt.

Abb. 12.25 Spaceshuttle *powered by* Wasserstoff und Sauerstoff (oranger Flüssigkeitstank, © 3dsculptor/Fotolia)

12.2.4.4 Wasserstoff als Kühlmittel

Wasserstoff weist eine hohe thermische Wärmeleitfähigkeit und eine hohe spezifische Wärmekapazität auf, dadurch ist die Wärmeabfuhr in wasserstoffgekühlten Turbogeneratoren doppelt so hoch wie bei luftgekühlten. Durch die höhere Kühlleistung können wasserstoffgekühlte Turbogeneratoren wesentlich kleiner gebaut werden als luftgekühlte. Zusätzlich erzeugt die geringere Viskosität des Wasserstoffs weniger Reibungsverluste als Luft. Nachteilig ist, dass das Gehäuse des Generators gasdicht und druckfest ausgeführt werden muss.

12.2.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Elektronegativität, Ionisierungsenergie, Oxidationszahl, Hauptgruppenelement, Edelgaskonfiguration, Isotop, Nuklid, Protium, Deuterium, Tritium, Dampfreformierung, Kohlevergasung, Wassergas-Shift-Reaktion, Hydrid, anomales Verhalten von Wasser, Wasserstoffbrückenbindung, schweres Wasser, Synthesegas, Wassergas, Dipolmoment eines Moleküls, Wasserstoffperoxid, Kohleverflüssigung

Verständnisfragen

Übung 1
Wie ist die Oxidationszahl (OZ) definiert? Bestimmen Sie die OZ von Sauerstoff in den folgenden Verbindungen: O_2, H_2O, H_2O_2, KO_2.

Übung 2
Welche Valenzelektronenkonfiguration weisen Nichtmetalle auf? Nichtmetalle werden auch als p-Block-Elemente bezeichnet, wieso?

Übung 3
Wasserstoff ist das leichteste Element. Berechnen Sie die Dichte von Wasserstoffgas bei Normalbedingungen.

Übung 4
Erklären Sie die Begriffe Isotop und Nuklid. Welche natürlich vorkommenden Isotope des Wasserstoffs gibt es?

Übung 5
Was ist der Unterschied von Synthesegas und Wassergas? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 6
Wie stellt man großtechnisch Wasserstoff her?

Übung 7
Was sind Hydride? Wie reagieren Metallhydride mit Wasser?

Übung 8
Wasser ist ein gewinkeltes Molekül, wieso? Weshalb weist Wasser Dipolcharakter auf?

Übung 9
Wasser hat einen anomal hohen Siedepunkt und ein ungewöhnliches Dichteverhalten, wieso?

Übung 10
Was ist schweres Wasser und wofür wird es benötigt? Warum spielte schweres Wasser im III. Reich eine wichtige Rolle. Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

12.3 Gruppe 13 – Bor, Element von hoher Härte

Bormineralien wie Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) sind seit jeher bekannt. So verwendeten es bereits die Ägypter zur Mumifizierung von Pharaonen und die Römer zur Glasherstellung. Elementares Bor dagegen wurde erstmals 1808 von Davy, Gay-Lussac und Thenard mithilfe des elektrischen Stroms hergestellt.

Bor weist als Element der 2. Periode und 13. Gruppe (Abb. 12.26) die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^1$ auf, verfügt somit über drei Valenzelektronen.

12.3.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung

12.3.1.1 Vorkommen

In der Natur kommt Bor nur sehr selten und ausschließlich in gebundener Form vor. So beträgt der Gehalt an Bor pro Tonne Erdkruste lediglich 10 g (10 ppm). Abbauwürdige Lagerstätten von Bormineralen gibt es insbesondere in Kalifornien und der Türkei.

Wichtige natürlich vorkommende Bormineralen sind Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), Kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) und Borazit ($(Mg,Fe)_3(Cl,B_7O_{13})$). Der in nahezu allen Farben vorkommende Edelstein Turmalin (Abb. 12.27), auch als Chamäleon-Edelstein bekannt, ist ebenfalls borhaltig. Turmaline weisen einen ausgeprägten Dichroismus auf, d. h. je nach Betrachtungswinkel und Beleuchtung ergeben sich unterschiedliche Farbtöne.

12.3.1.2 Eigenschaften

Elementares Bor (Tab. 12.4) ist hart, spröde und bei Raumtemperatur ein elektrischer Isolator. Da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur durch Übergang von Elektronen vom Valenzband (Valenzband, ▶ Abschn. 4.4.3) in das leere Leitungsband stetig zunimmt, ist Bor ein Halbmetall. Nach Diamant ist es mit einer Mohs-Härte von 9,3 (s. a. ▶ Exkurs 12.3) das zweithärteste Element. Es weist hohe Schmelz- (2036 °C) und Siedepunkte (3930 °C) auf. Bor ist reaktionsträge, so reagiert es beispielsweise nicht mit Flusssäure oder Salpetersäure. Lediglich Königswasser oxidiert Bor zur Borsäure ($H_3BO_3 = B(OH)_3$).

Bor verfügt über zwei stabile natürliche Isotope ^{10}B (19,9 %) und ^{11}B (80,1 %). Die bevorzugte Oxidationszahl ist +III.

Es kommt in mehreren allotropen Formen mit regulär angeordneten B_{12}-Ikosaedern (Abb. 12.28), aber mit unterschiedlicher

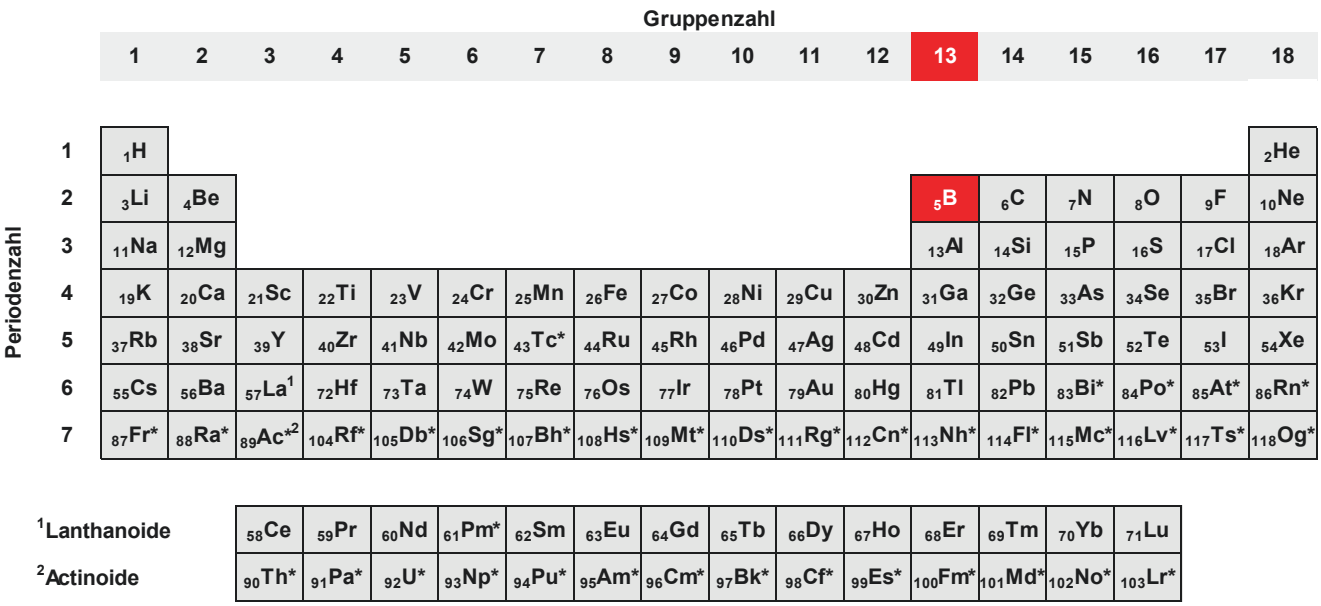


Abb. 12.26 Bor trennt in der zweiten Periode Metalle (*links*) von Nichtmetallen (*rechts*)

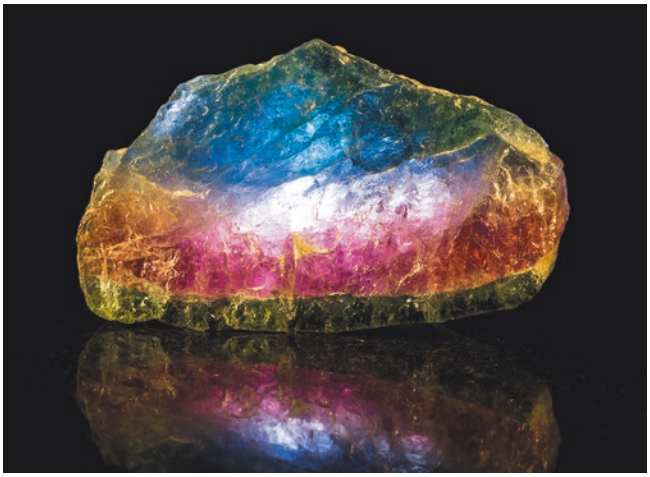


Abb. 12.27 Der borhaltige Edelstein Turmalin kann alle Farben des Regenbogens aufweisen (© Miriam Doerr/Shutterstock)

räumlicher Verknüpfung vor. Die Boratome liegen auf den 12 Ecken eines Ikosaeders (s. a. ► Exkurs 12.2). Jedes Boratom ist von fünf Dreiecksflächen umgeben. Im α-rhomboedrischen Bor, der thermodynamisch stabilsten Modifikation, weisen die B_{12}-Ikosaeder eine kubisch dichteste Packung auf. α-Bor ist rot durchscheinend und hat eine Dichte von 2,46 g/cm³.

Elementares Bor bildet somit kein typisches Metallgitter mit freien Elektronen und positiv geladenen Atomrümpfen aus, ist somit kein Metall. Anderseits nimmt dessen elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur stark zu, was dem Charakter eines Halbmetalls entspricht. Außerdem geht es wie Nichtmetalle klassische kovalente Bindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Halogenen ein.

Tab. 12.4 Physikalische Eigenschaften des Bors

Element	B
Kernladungszahl	5
Relative Atommasse [g/mol]	10,81
Elektronegativität	2,04
Kovalenzradius [pm]	82
Ionenradius [pm]	25 (+III, 4)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	801
Oxidationszahl	+III
Schmelztemperatur [°C]	2036
Siedetemperatur [°C]	3930
Dichte [kg/m³]	2460
Entdecker	Davy, Gay-Lussac, Thenard, 1808
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	10

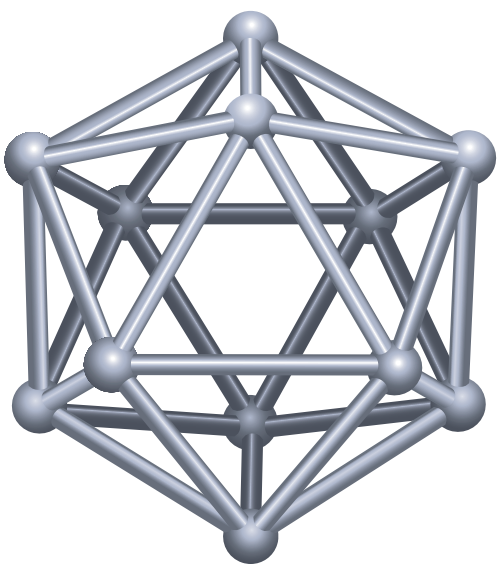


Abb. 12.28 B_{12}-Ikosaeder, die Grundeinheit elementaren Bors (© 3dsculptor/Fotolia)

Exkurs 12.2

Ikosaeder – einer von fünf platonischen Körpern

Platonische Körper (Abb. 12.29) weisen zwei offensichtliche Merkmale auf. Ihre Oberflächen werden durch gleiche regelmäßige Vielecke begrenzt und an jeder Ecke trifft die gleiche Anzahl dieser Vielecke aufeinander. Nur fünf geometrische Körper erfüllen diese beiden Charakteristika:

- Tetraeder, Dreieckspyramide mit:
  - 4 gleichseitigen Dreiecken als Flächen,
  - 3 Flächen treffen sich an jeder Ecke,
  - 4 Ecken;
- Hexaeder, Würfel mit:
  - 6 Quadraten als Flächen,
  - 3 Flächen treffen sich an jeder Ecke,
  - 8 Ecken;
- Oktaeder, quadratische Doppelpyramide mit:
  - 8 gleichseitigen Dreiecken als Flächen,
  - 4 Flächen treffen sich an jeder Ecke,
  - 6 Ecken;
- Dodekaeder, Zwölfflächner mit:
  - 12 gleichseitigen Fünfecken als Flächen,
  - 3 Flächen treffen sich an jeder Ecke,
  - 20 Ecken;
- Ikosaeder, Zwanzigflächner mit:
  - 20 gleichseitigen Dreiecken als Flächen
  - 5 Flächen treffen sich an jeder Ecke,
  - 12 Ecken.

Abb. 12.29 Die fünf platonischen Köper – Tetraeder, Hexaeder (Würfel), Oktaeder, Dodekaeder, Ikosaeder (© styleuneed/Fotolia)

12.3.1.3 Herstellung

Bor wird durch Elektrolyse einer Schmelze aus Kaliumtetrafluoroborat (KBF_4), Kaliumfluorid (KF) und Bortrioxid (B_2O_3) bei 800 °C in einem Reaktor aus Graphit, der als Anode dient, gewonnen. Das Bor scheidet sich an Eisenkathoden (Minuspol) mit einem Reinheitsgrad von 99 % ab.

Hochreines, kristallines Bor wird bei 1200 °C durch thermische Reduktion von gasförmigen Bortrichlorid mit Wasserstoff ($2\,BCl_3 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,B + 6\,HCl$) im Lichtbogen zwischen zwei

Wolframelektroden erhalten. Je nach Lichtbogentemperatur entsteht amorphes (<1000 °C) oder kristallines Bor (>1200 °C) mit einem Reinheitsgrad von 99,9 %.

12.3.1.4 Verwendung

Kristallines, hochreines Bor (>99,99 %) wird zur Dotierung elektronischer Halbleiter (Abb. 12.30) und zur Härtung von Stählen verwendet. Die hohe Zugfestigkeit künstlich hergestellter Borfasern wird als Bestandteil von Reaktionsharzen und Leichtmetallen für die Versteifung von Flugzeugteilen und Sportgeräten (Tennisschläger, Angelruten, …) ausgenutzt. Das Nuklid ^{10}B ist ein ausgesprochen guter Neutronenabsorber ($^{10}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{11}B$), sodass es in Steuerstäben zur Regelung der Neutronendichte in Kernkraftwerken (▶ Abschn. 15.4.1) verwendet wird.

Hartstoffe wie Bornitrid und Borcarbid sind beliebte Schleif- und Poliermittel oder Ausgangsbasis für Schmelztiegel und Schamotte (feuerfeste Steine). Weitere Bedeutung haben Borverbindungen als Flammschutz-, Reinigungs- und Düngemittel, als Herbizide und Insektizide. Peroxoborate wiederum dienen als Bleichmittel in Waschmitteln. Borglas, genauer Borosilicatglas, ist nicht nur chemisch, sondern auch gegen Temperaturwechsel resistent, sodass es in der chemischen Verfahrenstechnik ein beliebter Werkstoff ist.

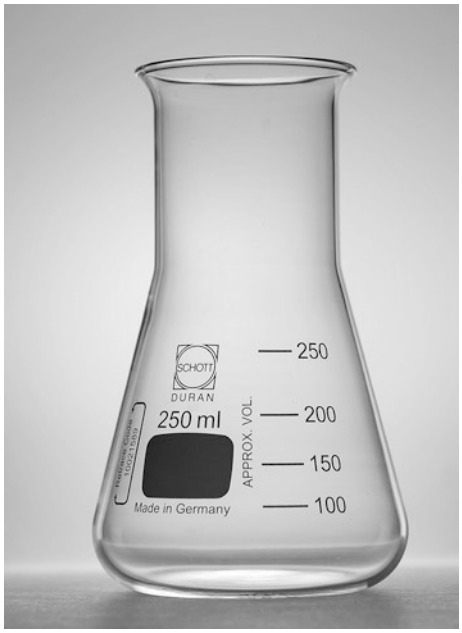


Abb. 12.31 Erlenmeyerkolben aus Borosilicatglas (© Lucabosch – Erlenmeyerkolben, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schott_Duran_Erlenmeyer_flask_wide_neck_250ml.jpg)

12.3.2 Bor-Sauerstoff-Verbindungen

12

12.3.2.1 Borsäure [$B(OH)_3$]

Die wichtigsten Bor-Sauerstoff-Verbindungen sind Borsäure ($B(OH)_3 = H_3BO_3$) und Bortrioxid (B_2O_3).

Borsäure kommt in der Natur beispielsweise in vulkanischen Wasserdampfquellen (Fumarolen) als Mineral Sassolin vor. Es kristallisiert in weiß glänzenden Schuppen, hat einen Schmelzpunkt von 171 °C und eine Wasserlöslichkeit von 50 g/l.

Borsäure und dessen Salze, die Borate, weisen flammhemmende, antiseptische und konservierende Eigenschaften auf, sodass sie in Reinigungsmitteln, Flammschutzmitteln, Desinfektionsmitteln, Lebensmitteln und Kosmetika anzutreffen sind. Wässrige Lösungen von Borsäure, sog. Borwasser, wurden als Antiseptikum in der Medizin verwendet. Seit 2010 ist Borsäure als reproduktionstoxisch zu kennzeichnen und wird deshalb aus vielen der vorher genannten Anwendungen eliminiert.

Ein Drittel der Borsäure geht in die Herstellung von Borosilicatglas, das neben hoher Chemikalienbeständigkeit aufgrund seines geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mm/(m · K)) auch hohe Hitze- und Temperaturwechselbeständigkeit aufweist und deshalb für Laborglasgeräte (Abb. 12.31), Hochleistungslampen, Kinoprojektoren und als Sichtscheiben chemischer Reaktoren Verwendung findet. Borosilicatglas besteht aus 75 % SiO_2 (Quarz), 8 % Al_2O_3 (Aluminiumoxid), 5 % B_2O_3 (Bortrioxid) und 8 % Na_2O (Natriumoxid).

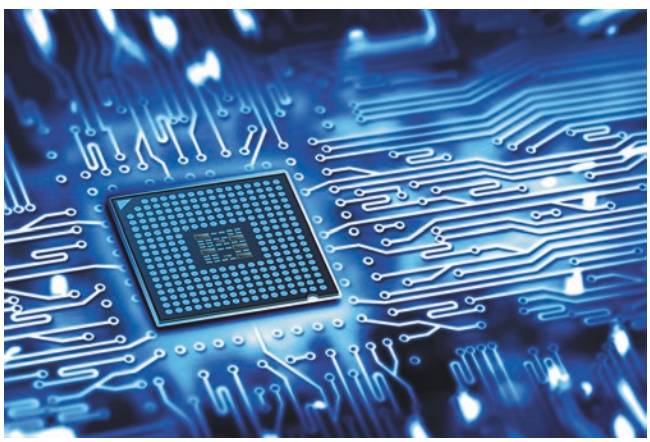


Abb. 12.30 Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern kann durch Dotierung mit Bor gezielt verändert werden (© Edelweiss/Fotolia)

12.3.2.2 Bortrioxid (B_2O_3)

Beim Erhitzen von Borsäure ($B(OH)_3$) bildet sich unter Wasserabspaltung zuerst Metaborsäure (HBO_2, 150 °C) und ab 500 °C das Anhydrid (griech. für wasserlos) der Borsäure, Bortrioxid (B_2O_3) als farblose, spröde, hygroskopische (altgr. für wasserbindend) Kristalle. Generell entsteht ein Anhydrid durch Wasserentzug aus Säure oder Base. Jährlich werden über 4 Mio. Tonnen Bortrioxid hergestellt.

Bortrioxid wird zur Herstellung von Borosilicatglas (Abb. 12.31) und zur Herstellung von Borcarbid, Bornitrid, Borhalogenide etc. benötigt. Außerdem ist geschmolzenes Bortrioxid (Smp. 450 °C) ein hervorragendes Lösemittel für Metalloxide, was bei der Herstellung von Legierungen und zur Stahlhärtung ausgenutzt wird.

$$NaBO_2 + H_2O_2 + 3\,H_2O \longrightarrow NaBO_3 \cdot 4\,H_2O$$

$$NaBO_3 \cdot 4\,H_2O \xrightarrow{60\,°C} H_2O_2 + NaH_2BO_3 + 2\,H_2O$$

Abb. 12.32 Herstellung von Natriumperborat (*oben*) und dessen Zerfall in Wasserstoffperoxid (*unten*)

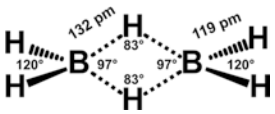


Abb. 12.33 Bindungsparameter von Diboran (B_2H_6)

12.3.2.3 Perborate

Farbstofflecken wie Kaffee, Tinte, Blut, Rotwein etc. können mit Tensiden alleine nicht entfernt werden. Deshalb werden modernen Waschmitteln Oxidationsmittel wie Perborate, insbesondere Natriumperborat-Tetrahydrat ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$) als Bleichmittel zugesetzt. So setzt sich das Wort *Persil*® aus dessen ehemaligen Hauptbestandteilen Natrium**per**borat und Natrium**sil**icat zusammen.

Hergestellt wird Natriumperborat durch Oxidation von Metaborsäure mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung (Abb. 12.32, oben). In alkalischer Waschflotte zerfällt Natriumperborat bei 60 °C in Wasserstoffperoxid und Natriumdihydrogenborat (NaH_2BO_3). Wasserstoffperoxid setzt hochreaktiven atomaren Sauerstoff frei, der die Verfleckungen oxidativ entfernt. In den letzten Jahren wird Perborat mehr und mehr durch das ökologisch verträglichere Percarbonat ersetzt.

12.3.3 Borwasserstoffe – klassische Elektronenmangelverbindungen

Kovalente Bindungen zwischen zwei Nichtmetallatomen bestehen aus zwei Elektronen mit antiparallelem Spin. Es handelt sich somit um 2-Zentren-2-Elektronenbindung (2z-2e-Bindung). Die Anzahl an 2z-2e-Bindungen zusammen mit den freien Elektronenpaaren ergibt in der Regel für ein Hauptgruppenelement die energetisch bevorzugte Edelgaskonfiguration (Achterschale, ▶ Abschn. 4.1).

Im Falle von Bor kann die Edelgaskonfiguration jedoch nicht einfach erreicht werden, da Bor lediglich drei Valenzelektronen aufweist und somit nur drei kovalente Bindungen (BX_3) eingehen kann, wodurch das Boratom lediglich auf sechs Elektronen käme. BX_3-Elektronenmangelverbindungen können schließlich durch

- Mehrzentrenbindung (siehe Diboran, Abschn. 12.3.3.1).
- π-Bindung (siehe Borhalogenide, Abschn. 12.3.4) oder durch
- Anlagerung von Molekülen (Lewis-Basen, Abb. 12.39) über ein freies Elektronenpaar die Edelgaskonfiguration erreichen.

12.3.3.1 Boran und Diboran

Bor geht mit Wasserstoff eine große Anzahl von Bor-Wasserstoff-Verbindungen (Borane) ein. Boran (BH_3) als einfachster Vertreter ist nicht stabil, da es als 6-Elektronenverbindungen sofort zu Diboran (B_2H_6) dimerisiert (Abb. 12.33). Dimerisierung ist die Zusammenlagerung zweier Moleküle zu einem, größeren Molekül. Diboran ist eine klassische Elektronenmangelverbindung. Es besitzt weniger Valenzelektronen, als für lokalisierte kovalente Bindungen nötig wären.

Die zwei Boratome des Diborans, die je zwei terminale (endständige) Wasserstoffatome tragen, werden zusätzlich von zwei Wasserstoffatomen überbrückt, sodass jedes Boratom verzerrt tetraedrisch von vier H-Atomen umgeben ist (Abb. 12.33). Die zwei terminalen B-H-Bindungen entsprechen **2-Zentren-2-Eektronenbindungen**, also klassischen kovalenten Bindungen, und bringen insgesamt vier Elektronen ein.

Die B-H-B-Brückenbindungen bringen ebenfalls jeweils zwei Elektronen ein, die sich allerdings auf drei Atome (Zentren) verteilen, sodass man von **3-Zentren-2-Elektronenbindungen** (3z-2e-Bindung) spricht. Erst durch die verbrückenden Wasserstoffatome erzielen die Boratome Edelgaskonfiguration. Da die zwei „Brückenelektronen" über drei Atome (B-H-B) delokalisiert sind, ist die Elektronendichte jedoch geringer als bei einer klassischen 2z-2e-Bindung, sodass 3z-2e-Bindungen als Elektronenmangelverbindungen bezeichnet werden.

Die geringere Elektronendichte der 3-Zentren-2-Elektronenbindung erklärt die größere Bindungslänge der verbrückenden B-H-B-Bindungen von 132 pm im Vergleich zu den 119 pm der terminalen B-H-Bindungen. Die terminalen H-B-H-Winkel betragen 120°, während die Winkel der verbrückenden H-B-H-Bindungen 97° einnehmen.

Diboran kann aus Bortrichlorid (BCl_3) mit Natriumhydrid (NaH) oder technisch durch Hydrierung von Bortrioxid (B_2O_3) in Gegenwart von Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) hergestellt werden (Abb. 12.34).

Diboran ist ein farbloses, sehr giftiges Gas mit einem Schmelzpunkt von −92 °C. Es kann mit Argon verdünnt in Druckflaschen oder gelöst in Tetrahydrofuran bezogen werden. Es wird in der Halbleitertechnik für die Dotierung von Silicium eingesetzt.

12.3.3.2 Höhere Borane

Beim Erwärmen von Diboran entstehen bereits ab 50 °C unter Wasserstoffabspaltung höhere Borane. Die Zusammensetzung des Borangemisches hängt dabei von der Temperatur und vom Wasserstoffdruck ab. Viele höhere Borane verfügen über die allgemeine Summenformel B_nH_{n+4} (*nido*-Borane, n = Anzahl der Boratome) und B_nH_{n+6} (*arachno*-Borane). Neben B-H-B-3-Zentren-2-Elektronenbindungen enthalten sie auch B-B-B-3-Zentren-2-Elektronenbindungen. Borane werden durch griechische

$$2\,BCl_3 + 6\,NaH \longrightarrow B_2H_6 + 6\,NaCl$$

$$B_2O_3 + 6\,H_2 \xrightarrow{Al/AlCl_3/150\,°C/750\,bar} B_2H_6 + 3\,H_2O$$

Abb. 12.34 Synthesewege zu Diboran (B_2H_6)

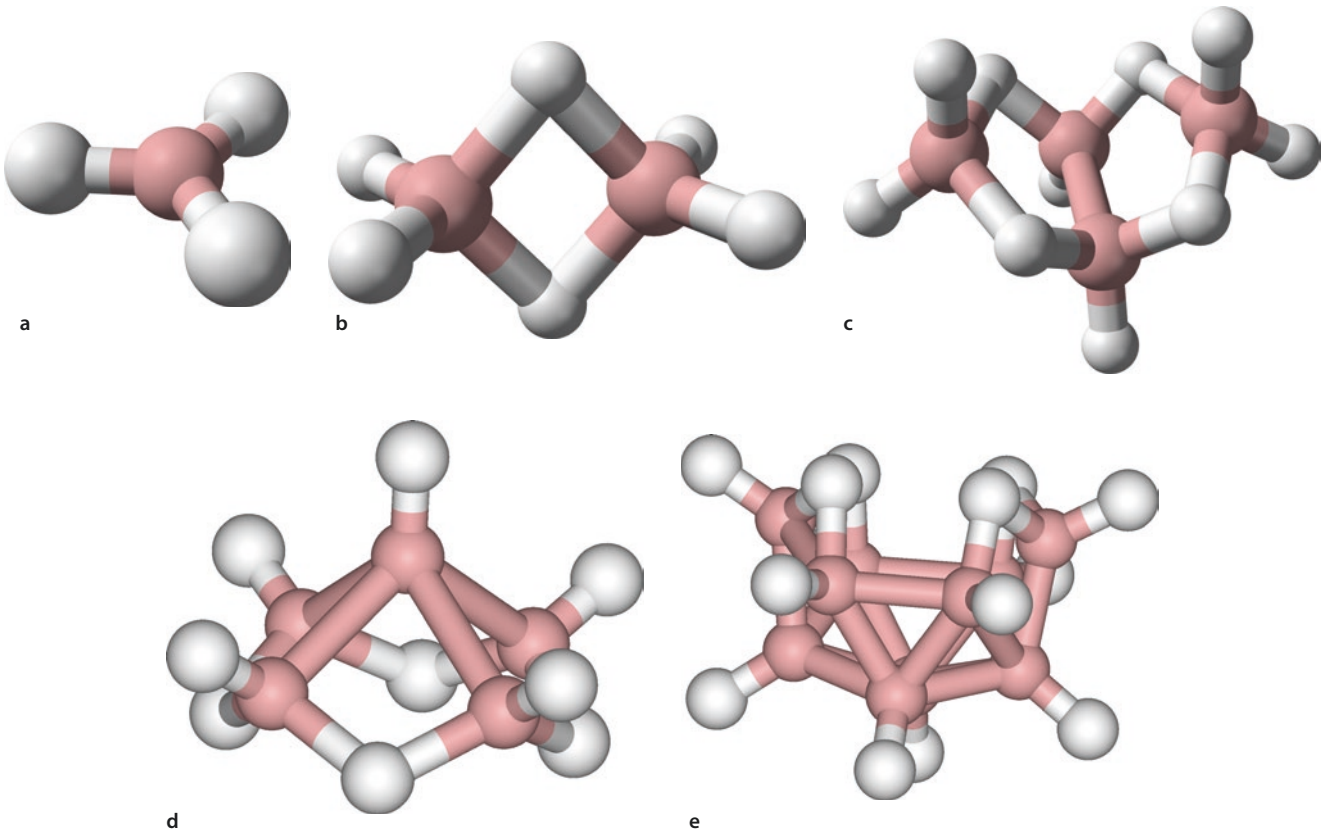


Abb. 12.35 Kugel-Stab-Modelle von BH_3, B_2H_6, *arachno*-B_4H_{10}, *nido*-B_5H_9 und *nido*-$B_{10}H_{14}$ mit (B - rosa, H - grauweiß, © Ben Mills/Wikimedia)

Präfixe für die Anzahl der Boratome und durch eine endständige Ziffer in Klammern für die Anzahl der Wasserstoffatome bezeichnet. Pentaboran(9) steht somit für (B_5H_9). Abbildung 12.35 gibt von links nach rechts die geometrischen Strukturen von Boran(3), Diboran(6), Tetraboran(10), Pentaboran(9) und Decaboran(14) wieder.

Generell verfügen höhere Borane über eine einseitig geöffnete Käfigstruktur. Die Art des Käfigs wird durch das Verhältnis von der Anzahl der Käfigbindungen zur Anzahl der Boratome bestimmt und lässt sich direkt aus der Summenformel des Borans nach den **Wade-Regeln** ableiten (Tab. 12.5). Die Anzahl der Käfigbindungen (Elektronenpaare des Käfiggerüsts) ergibt sich aus der Summe der Boratome und der Wasserstoffatome dividiert durch zwei. Je nachdem, um wie viel die Anzahl der Gerüstelektronenpaare (Käfigbindungen) die Anzahl der Boratome (n) übersteigt, bilden sich *closo*-, (lat. für geschlossene Käfige, n + 1), *nido*- (lat. für nestartige Käfige, n + 2), *arachno*- (lat. für spinnenartige Käfige, n + 3) oder *hypho*- (lat. für netzartige Käfige, n + 4) Strukturen aus. Neutrale Borane bilden fast ausschließlich *nido*- (B_nH_{n+4}) resp. *arachno*- Borane (B_nH_{n+6}).

Tab. 12.5 Ableitung der Käfigstruktur von höheren Boranen nach den Wade-Regeln

Summenformel	Anzahl Boratome	Anzahl Käfigbindungen	Käfigstruktur
B_4H_{10}	n = 4	(4 + 10)/2 = 7 = n + 3	*arachno*-Tetraboran(10)
B_5H_9	n = 5	(5 + 9)/2 = 7 = n + 2	*nido*-Pentaboran(9)
B_5H_{11}	n = 5	(5 + 11)/2 = 8 = n + 3	*arachno*-Pentaboran(11)
$B_{10}H_{14}$	n = 10	(10 + 14)/2 = 12 = n + 2	*nido*-Decaboran(10)

B_2H_6 zerfällt in Ether zu Boran (BH_3), das sich dann regioselektiv (lat. für ortsspezifisch) an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (Abb. 12.36, ▶ Abschn. 16.2.1) anlagern kann. In der Regel reagieren drei Alkene mit Boran zu Trialkylboran, das in alkalischer Lösung von Wasserstoffperoxid zu Propanol und Borsäure oxidiert wird. *Summa summarum* addiert sich ein Molekül Wasser an die Doppelbindung des Alkens, sodass ein Alkoholmolekül (▶ Abschn. 17.1.1) entsteht. Die Hydroxyfunktion (-OH) lagert sich dabei regioselektiv an das C-Atom der Doppelbindung mit den meisten Wasserstoffatomen an. Für seine intensiven Arbeiten auf diesem Gebiet wurde 1979 Herbert Brown mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.

12.3.3.3 Natriumborhydrid

Natriumborhydrid ($NaBH_4$) ist ein Komplexsalz, das weiße Mikrokristalle mit einer Dichte von 1,07 g/ml bildet und sich ausgezeichnet in Wasser löst. $NaBH_4$ wird großtechnisch aus

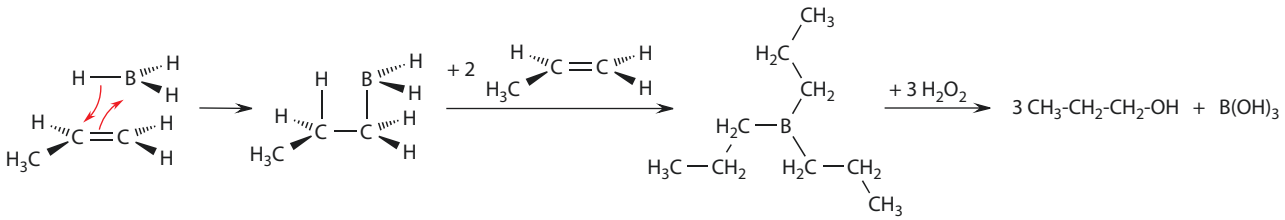


Abb. 12.36 Hydroborierung von Propen mit anschließender Oxidation zu Propanol

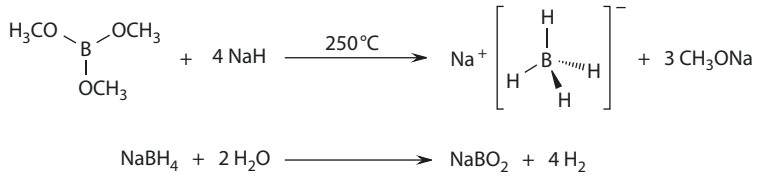


Abb. 12.37 Darstellung von Natriumborhydrid (*oben*) und dessen Reaktion mit Wasser (*unten*)

Borsäuremethylester und Natriumhydrid bei 250 °C hergestellt (Abb. 12.37, oben).

Wie bereits erwähnt ist Boran (BH_3) nicht stabil, da es ja lediglich über ein Elektronensextett verfügt. Durch die Anlagerung des Elektronenpaars des Hydridanions (H^-) erzielt Bor in Natriumborhydrid ein Elektronenoktett und ist tetraedrisch von H-Atomen umgeben (Abb. 12.37, oben rechts). Durch die vier Bindungen des Bors zu Wasserstoffatomen ist das Borhydridanion formal einfach negativ geladen.

Alkalische Lösungen von Natriumborhydrid sind stabil, während sich saure Lösungen schnell unter Freisetzung von Wasserstoff (H_2) zu Natriummetaborat ($NaBO_2$) zersetzen (Abb. 12.37, unten).

$NaBH_4$ ist ein wichtiges Reduktionsmittel in der organischen Chemie. Durch Abgabe von Hydridanionen (H^-) reduziert es Ketone und Aldehyde zu Alkoholen (▶ Abschn. 17.1). Ester und Carbonsäuren (▶ Abschn. 17.4) dagegen werden nicht reduziert, sodass Natriumborhydrid als spezifisches Reduktionsmittel eingesetzt werden kann. Größere Mengen $NaBH_4$ werden für die Herstellung von Zellulosebleichmittel verwendet. Die Verwendung als druckloser Wasserstoff-Feststoffspeicher für Brennstoffzellen wird derzeit in Testwagen studiert.

12.3.4 Borhalogenide – Lewis-Säuren von hoher Flüchtigkeit

Bor reagiert mit elementaren Halogenen zu monomeren Bortrihalogeniden (BX_3, X = F, Cl, Br, I). In diesen Verbindungen ist Bor sp^2-hybridisiert, sodass die Moleküle eine trigonal-planare Struktur mit einem X-B-X-Winkel von 120° aufweisen.

Borhalogenide wie Bortrifluorid (BF_3, Abb. 12.38) sind Elektronenmangelverbindungen, die erst durch Einbeziehung nichtbindender Elektronenpaare des Halogenatoms durch Ausbildung von **π-Bindungen** (▶ Abschn. 16.2.1) Edelgaskonfiguration erreichen. Dabei verkürzt sich die B-F-Bindungslänge von 145 pm für eine klassische B-F-Einfachbindung auf 130 pm für formal 4/3-B-F-Bindungen.

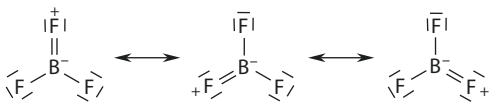


Abb. 12.38 Grenzstrukturen von Bortrifluorid

BX_3-Verbindungen sind Lewis-Säuren (▶ Abschn. 10.3), da sie als Elektronenmangelverbindung eine Elektronenlücke von zwei Elektronen aufweisen. Der Säurecharakter von BX_3-Verbindungen ist umso stärker, je geringer die Stabilisierung über π-Bindungen erfolgen kann, da dadurch der Elektronenmangel am Boratom verstärkt wird.

Lewis-Basen wie Fluorid- (F^-) und Hydridanionen (H^-) oder Amine (NR_3, ▶ Abschn. 18.1), also Teilchen mit freien Elektronenpaaren, können über ein freies Elektronenpaar an das Boratom des BX_3 andocken, sodass eine Lewis-Säure-Base-Neutralisation erfolgt (Abb. 12.39).

Tabelle 12.6 gibt einen Überblick über die Eigenschaften von Bortrihalogeniden. Generell gilt, dass Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte und Lewis-Acidität mit der atomaren Masse des Halogens, also von BF_3 zu BI_3, zunehmen. Mit Luftfeuchte bilden Borhalogenide Nebel und hydrolysieren zu Borsäure und Halogenwasserstoff (Abb. 12.40).

Diborhalogenide ($B_2X_4 = X_2B{-}BX_2$) mit einer zentralen Bor-Bor-Bindung, deren thermische Stabilität in der Reihenfolge B_2F_4 (farbloses Gas, Sdp. −34°C) > B_2Cl_4 (farblose Flüssigkeit,

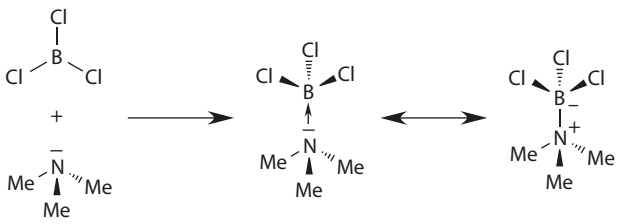


Abb. 12.39 Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen Bortrichlorid (Lewis-Säure) und Trimethylamin (Lewis-Base)

Tab. 12.6 Typische Eigenschaften von Bortrihalogeniden (BX_3, X = F, Cl, Br, I)

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Smp. [°C]	–128	–107	–46	+50
Sdp. [°C]	–100	+13	+91	+210
Aggregatzustand	Farbloses Gas	Farbloses Gas	Farblose Flüssigkeit	Farblose Kristalle
B-X-Abstand [pm]	130	175	187	210
Dichte [kg/m³, g/l]	2,8 (g)	5,3 (g)	2640 (fl)	3350 (f)
Anwendung	Polymerisations-katalysator	Katalysator, Dotierung von Halbleitern	Etherspaltung, Dotierung von Halbleitern	Katalysator für Kohleverflüssigung

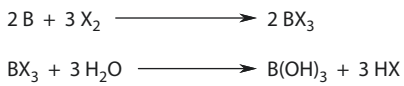


Abb. 12.40 Darstellung von Bortrihalogeniden (oben) und deren Hydrolyse zu Borsäure (unten)

Sdp. 67°C) > B_2Br_4 (farblose Flüssigkeit) > B_2I_4 (gelbe Kristalle) abnimmt, sind im Allgemeinen weniger stabil als die entsprechenden Bortrihalogenide (BX_3).

12.3.4.1 Tetrafluorborsäure (HBF_4)

Tetrafluorborsäure wird aus Flusssäure und Borsäure in wässeriger Lösung hergestellt ($H_3BO_3 + 4\ HF \rightarrow HBF_4 + 3\ H_2O$). HBF_4 ist eine äußerst starke Säure, aber nur in Lösung stabil und wird üblicherweise als 50 %ige Lösung in den Markt gebracht.

Tetrafluorborsäure findet Anwendung in der Galvanotechnik, für Eintauchlösungen zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und als Abbeizmittel für warmgewalzten Stahl. Weitere Anwendungen sind als Katalysator in Polymerisationsverfahren und als Flussmittel für Metalloxide. Des Weiteren wird es in der organischen Chemie als Fluorierungsmittel zur Herstellung fluorierter Aromaten (▶ Abschn. 16.5) eingesetzt.

12.3.5 Bornitride und Borcarbid – Hartstoffe von kommerzieller Bedeutung

12.3.5.1 Bornitrid $(BN)_\infty$

Bornitrid gibt es analog zu Graphit und Diamant (▶ Abschn. 12.4.1.1) als hexagonales, weiches α-BN mit Schichtstruktur (Abb. 12.41a) und in harter, kubischer Kristallmodifikation (β-BN, Abb. 12.41b).

Zur Herstellung von α-BN (Abb. 12.42) wird Bortrioxid oder Bortrichlorid mit Ammoniak umgesetzt, wobei ein weißes, schmieriges, talkähnliches Pulver entsteht. Bortrioxid mit Ammoniak ergibt bei 900 °C und Nachtemperung unter Stickstoff bei 2000 °C blättchenförmiges BN mit einem Durchmesser von 5 µm. Es ist eine polymere Verbindung, sodass es auch als $(BN)_\infty$ geschrieben wird. Hexagonales Bornitrid (α-BN) weist eine graphitähnliche Schichtstruktur auf. Im Unterschied zu Graphit (▶ Abschn. 12.4.1.2) sind jedoch die freien Elektronenpaare der N-Atome nicht über die ganze Ebene „verschmiert", sondern verbleiben wegen der hohen Elektronegativität des Stickstoffs am N-Atom lokalisiert. Deshalb ist α-BN im Gegensatz zu Graphit ein elektrischer Isolator. Hexagonales Bornitrid wird aufgrund seiner hohen Deckkraft und talkähnlichen Eigenschaften z. B. in Make-up verwendet.

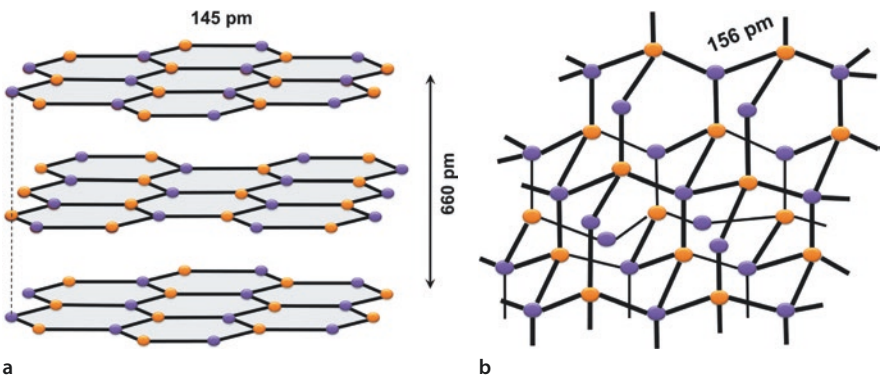


Abb. 12.41 (**a**) Hexagonales α-Bornitrid (Bor – orange, Stickstoff – violett) und (**b**) kubisches β-BN

$$B_2O_3 + 2\,NH_3 \xrightarrow{900\,°C} 2\,BN + 3\,H_2O$$

$$BCl_3 + NH_3 \xrightarrow{750\,°C} BN + 3\,HCl$$

Abb. 12.42 Darstellung von α-Bornitrid

Kubisches β-BN, auch als CBN (engl. für *cubic boron nitride*) bezeichnet, mit diamantähnlicher Atomkonfiguration (Abb. 12.41b) wird aus α-BN bei Drücken von 70.000 bar und Temperaturen über 1500 °C hergestellt. Kubisches Bornitrid (Mohs-Härte ca. 9,7) ist nach Diamant das zweithärteste Material.

Von kommerziellen Interesse ist insbesondere das β-BN (Abb. 12.43), da es aufgrund seiner extremen Härte in Kombination mit seiner hohen Wärmeleitfähigkeit, Temperaturbeständigkeit und der Fähigkeit während des Einsatzes scharfe Schneidkanten zu behalten für Schleif- und Zerspanungswerkzeuge zur Bearbeitung von Werkzeugstahl, Hartguss, Grauguss, Gusseisen und von Superlegierungen auf Nickel- und Cobaltbasis eingesetzt werden kann. Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Hartstoffen wie Diamanten oder Siliciumcarbid besteht darin, dass es seine Härte über einen großen Temperaturbereich beibehält, wodurch die Werkzeugstandzeiten zunehmen. Es wird deshalb z. B. als Schleifmittel zur Bearbeitung von Kurbelwellen, Einspritzdüsen, Getriebekomponenten etc. verwendet.

12.3.5.2 Borcarbid (B_4C)

Borcarbid (B_4C, Mohs-Härte 9,5) ist ebenfalls ein Hartstoff und besticht durch seine Verschleißfestigkeit. Schwarz glänzendes, feinkristallines Borcarbidpulver mit einer Partikelgröße von 1 µm wird großtechnisch durch Reduktion von Bortrioxid mit Magnesium in Gegenwart von Kohlenstoff erhalten (Abb. 12.44).

Borcarbid ist gegen Flusssäure, Salpetersäure und Alkalilaugen beständig. Von elementarem Chlor bzw. Sauerstoff wird es erst ab Temperaturen über 1000 °C angegriffen.

Abb. 12.43 Keramisch gebundene CBN Schleifwerkzeuge zum Außenrundschleifen (β-BN-Außenrand) (©TYROLIT)

$$2\,B_2O_3 + 6\,Mg + C \longrightarrow B_4C + 6\,MgO$$

Abb. 12.44 Großtechnische Herstellung von Borcarbid durch Reduktion von Bortrioxid mit Magnesium in Gegenwart von Kohlenstoff

Wegen seiner geringen Dichte (2,5 g/ml) in Kombination mit seiner hohen Festigkeit und Elastizität, gelangt es in Plattenform zur Panzerung in der Wehrtechnik zum Einsatz. Weitere Anwendungen sind als Läppmittel für Hartmetalle und zum Härten von Drahtsägen und Düsen von Sandstrahlgeräten.

12.3.6 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Allotrope Modifikation, Halbleiter, Ikosaeder, Elektronenmangelverbindung, Borwasserstoffe, Wade-Regeln, Bornitrid, Borcarbid, Borosilicatglas, Perborate

Verständnisfragen

Übung 1
Das Element Bor ist ein Halbmetall. Wodurch zeichnen sich Halbmetalle aus? Nennen Sie weitere Elemente, die Halbmetallcharakter aufweisen.

Übung 2
B_{12}-Ikosaeder sind zentrale Bausteine von elementarem Bor. Was ist ein Ikosaeder? Was sind platonische Körper?

Übung 3
Wozu wird hochreines Bor verwendet? Führen Sie eine Internetrecherche durch.

Übung 4
Was sind Elektronenmangelverbindungen? Erklären sie den Bindungstyp am Beispiel des Diborans. Verwenden Sie dabei den Ausdruck Mehrzentren-2-Elektronen-Verbindung.

Übung 5
Was sind *nido*- und *arachno*-Borane und wie kann man sie durch die Wade-Regeln vorhersagen?

Übung 6
Was ist Regioselektivität? Erklären Sie das Phänomen der Regioselektivität anhand der Hydroborierungsreaktion.

Übung 7
Natriumtetrahydridoborat ($NaBH_4$) ist ein Reduktionsmittel. Wieso?

Übung 8
Was ist CBN? Warum ist CBN so hart? Für welche Anwendungen wird CBN eingesetzt?

Übung 9
Was ist Borosilicatglas? Welche herausragende Eigenschaft weist es auf und für welche Anwendungen ist es insbesondere geeignet?

Übung 10
Erklären Sie die bleichende Wirkung von Perboraten!

12.4 Gruppe 14 – Kohlenstoff, Element voller Überraschungen

Kohlenstoff (Abb. 12.45 und Tab. 12.7) ist das zentrale Element der belebten Natur. Alle Lebewesen (Pflanzen, Tiere, Mensch) basieren auf kohlenstoffhaltigen, organischen Verbindungen wie Proteine, Kohlenhydrate und Lipide und ggf. aus einem Skelett mit einem hohen Gehalt an Calciumcarbonat. Nicht umsonst befasst sich die organische Chemie (▶ Teil III) als wichtiges Teilgebiet der Chemie, ausschließlich mit den mannigfaltigen Kohlenstoffverbindungen.

Zu den wenigen anorganischen Kohlenstoffverbindungen zählen elementarer Kohlenstoff, Kohlenstoffoxide (CO, CO_2), Kohlensäure (H_2CO_3) und deren Salze, Kohlenstoffdisulfid (CS_2) sowie Metallcarbide.

Tab. 12.7 Physikalische Eigenschaften des Kohlenstoffs

Element	C
Kernladungszahl	6
Relative Atommasse [g/mol]	12,01
Elektronegativität	2,55
Kovalenzradius [pm]	77
Ionenradius [pm]	29 (+IV, 4) 260 (–IV)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1086
Oxidationszahl	+IV bis –IV
Siedepunkt [°C]	4827 (Diamant)
Schmelzpunkt [°C]	3550 (Diamant)
Dichte [kg/m³]	3,51 (Diamant)
Entdecker	Altertum
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	870
Häufigkeit Atmosphäre [Vol.-ppm, ml/m³]	390 (CO_2)

12.4.1 Graphit, Diamant, Fulleren, Graphen – allotrope Modifikationen des Kohlenstoffs

Das Element Kohlenstoff kommt in der Natur in verschiedenen Kristallmodifikationen vor (Allotropie). Allotrope bestehen aus den gleichen Atomen, die jedoch unterschiedliche räumliche Verknüpfungen und dadurch auch unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen (Tab. 12.8). Bis 1985 waren nur die natürlichen Modifikationen Graphit und Diamant bekannt. Furore machte damals die synthetische Herstellung und Charakterisierung von C_{60}-Fulleren, einem weiteren Kohlenstoffallotrop. In den letzten zehn Jahren sorgten weitere allotrope Formen des Kohlenstoffs wie Graphen und Nanoröhren für Aufsehen.

12.4.1.1 Diamant

Diamanten sind reiner Kohlenstoff. Die einzelnen Kohlenstoffatome sind sp^3-hybridisiert (▶ Abschn. 16.1.1), sodass ausschließlich tetraedrisch verknüpfte Kohlenstoffatome vorliegen, die ein dreidimensionales Netz aufspannen. Jedes „rote" C-Atom ist, wie

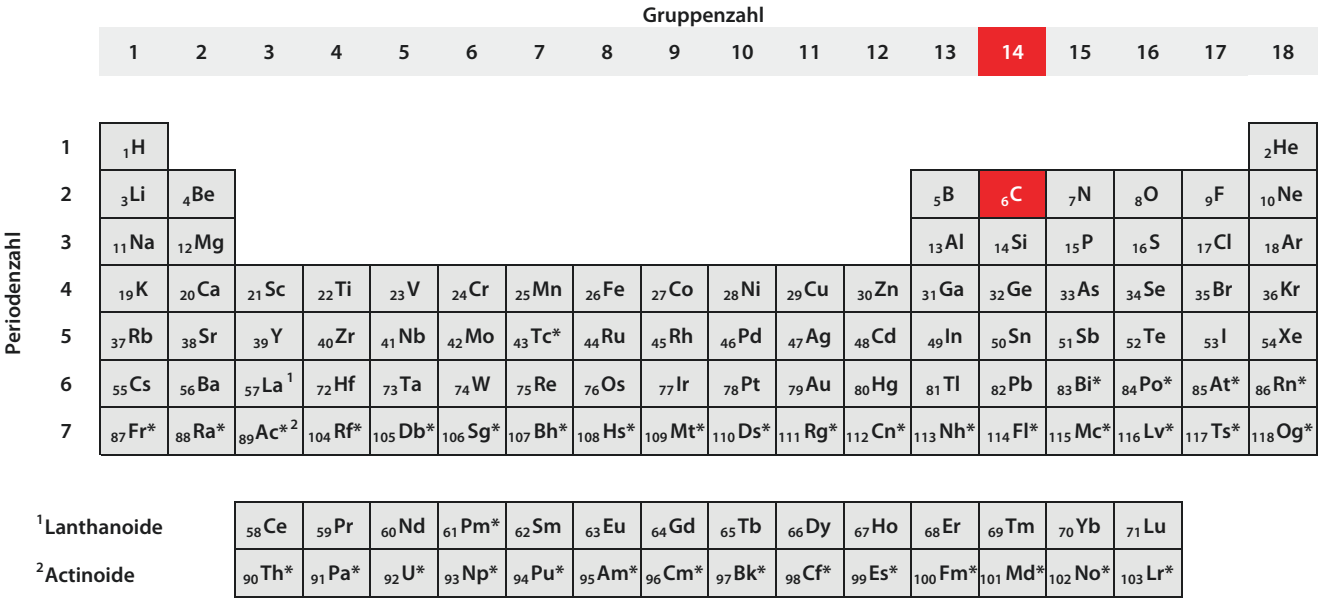


Abb. 12.45 Kohlenstoff – Element in der Mitte des PSE und von zentraler Bedeutung für Flora und Fauna

Tab. 12.8 Typische Eigenschaften allotroper Kohlenstoffformen

C-Allotrop	Graphit	Diamant	C_{60}-Fulleren	Graphen
Geometrische Struktur	Schichten, hexagonal	Tetraedrisch, Sesselkonformation	Fußball	Monolayer, hexagonal
Habitus	Grauschwarz, blättrig	Farblos, kristallin, hart	Dunkelbraun, pulverförmig	Transparent
Hybridisierung	sp^2	sp^3	sp^2	sp^2
Bindungsordnung	1,33	1	1,33	1,33
Bindungslängen [pm]	142 bzw. 335*	154	147	142
Dichte [g/ml]	2,26	3,51	1,66	2,26
Mohs-Härte	1 bzw. 9*	10	k.D.v.	10
Schmelzpunkt [°C]	3750 (127 bar)	3550 (130 bar)	400, Sublimation	4600
Elektr. Leitfähigkeit [S/m]	$3 \cdot 10^6$ bzw. $3 \cdot 10^{2}$*	$< 10^{-4}$, Nichtleiter	Nichtleiter	10^8
Wärmeleitfähigkeit [W/m · K]	1000 bzw. 6*	2300	0,4	5000

*parallel resp. vertikal zur Schichtenstruktur

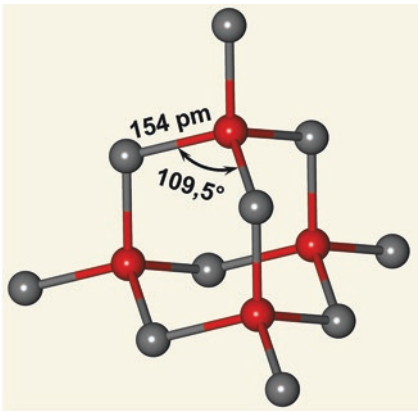


Abb. 12.46 Diamant-Kristallgitterausschnitt – Tetraedrische Anordnung der C-Atome

in Abb. 12.46 illustriert, von vier weiteren Kohlenstoffatomen tetraedrisch umgeben. Der Abstand der kovalent verbundenen C-Atome entspricht mit 154 pm einer klassischen C-C-Einfachbindung. Eine andere Betrachtungsweise deutet die C-Positionen als gewellte Sechsringnetze (Sesselkonformation).

Da sämtliche Elektronen Teil von kovalenten Bindungen sind, ist Diamant elektrisch nicht leitend, weist aber die höchste Wärmeleitfähigkeit und Härte aller natürlichen Stoffe auf. Bei Erwärmung auf 1500 °C unter Luftausschluss wandeln sich Diamanten sehr langsam in Graphit um. An Luft verbrennen die wertvollen Klunker bei 800 °C zu schnödem Kohlenstoffdioxidgas (CO_2). Zum Entsetzen der Hautevolee demonstrierte dies Lavoisier bereits 1780 auf offener Straße durch Verbrennen von Diamanten mittels von großen Brennlinsen gebündelten Sonnenlichts.

Industriediamanten lassen sich aus Graphit durch Erwärmen auf 1500 °C bei 60.000 bar Druck herstellen. Mittlerweile ist diese Technik so weit gereift, dass nicht nur mit kleinen Kristallen (Mohs-Härte 10, ▶ Exkurs 12.3) bestückte Bohrer, Trennscheiben und Sägeketten die Bearbeitung härtester Materialien ermöglichen, sondern auch naturidentische Schmucksteine bis zu einem Karat gefertigt werden können.

Diamantminen befinden sich in Südafrika, Botswana, der Demokratischen Republik Kongo und Sibirien. Das Gewicht von Diamanten wird in Karat angegeben. Ein Karat entspricht einer Masse von 0,20 g. Der Wert von Diamanten (Abb. 12.47) richtet sich nach den 4C: *carat* (Gewicht), *clarity* (Reinheit), *colour* (Farbe) und *cut* (Schliff). Farbige Diamanten enthalten Spuren weiterer Elemente wie z. B. Stickstoff und Bor.

Abb. 12.47 Diamonds are a girl's best friend, obwohl sie nur aus Kohlenstoff bestehen (© jalcaraz/Fotolia)

Exkurs 12.3

Härteskala nach Mohs

Mohs, ein deutscher Mineraloge, ordnete im 18. Jhdt. Minerale durch Vergleich untereinander in zehn Härteklassen ein (Tab. 12.9). Dabei nimmt die relative Härte von Talk (Mohs-Härte1) über Calcit (Mohs-Härte 3), Quarz (Mohs-Härte 7) bis zum Diamant (Mohs-Härte 10) zu.
Als Grundregel gilt, dass das härtere Mineral das weichere, das weichere aber nicht das härtere ritzt. Das erklärt, warum Straßenstaub (Quarzsand, Mohs-Härte 7) an Schuhsohlen auf Marmorböden (Mohs-Härte 3) Kratzspuren hinterlässt. Ritzen sich Mineralien gegenseitig nicht, dann haben sie die gleiche Mohs-Härte.

Tab. 12.9 Mohssche Härteskala – oder die mörderische Frage, wer ritzt wen?

Mohs-Skala	Mineral	Summenformel	Härte
1	Talk	$Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$	Ritzbar mit Fingernagel
2	Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ritzbar mit Fingernagel
3	Calcit (Kalkspat)	$CaCO_3$	Leicht ritzbar mit Messer
4	Fluorit (Flussspat)	CaF_2	Ritzbar mit Messer
5	Apatit	$CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$	Ritzbar mit Messer
6	Orthoklas	$K[AlSi_3O_8]$	Ritzbar mit Stahlfeile
7	Quarz	SiO_2	Ritzt Fensterglas
8	Topas	$Al_2[SiO_4F_2]$	Ritzt Quarz
9	Korund	Al_2O_3	Ritzt Topas
10	Diamant	C	Ritzt Korund

12

12.4.1.2 Graphit

Graphit besteht aus gestapelten Kohlenstoffatomschichten (Abb. 12.48). Die Kohlenstoffatome sind sp^2-hybridisiert (▶ Abschn. 16.2.1), sodass jedes Kohlenstoffatom in den Schichtebenen mit drei weiteren C-Atomen kovalent verbunden ist und planare regelmäßige Sechsecke bildet. Das 4. Elektron der Kohlenstoffatome befindet sich senkrecht zu den planar angeordneten C-Atomen in p-Orbitalen. Die p-Orbitale überlappen in der Ebene aber nicht zwischen den Schichten, sodass sich ein zweidimensionales delokalisiertes π-Elektronensystem ausbildet, das sich über die ganze planare Schicht verteilt, was die gute elektrische Leitfähigkeit entlang den Schichten und die geringe Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten erklärt.

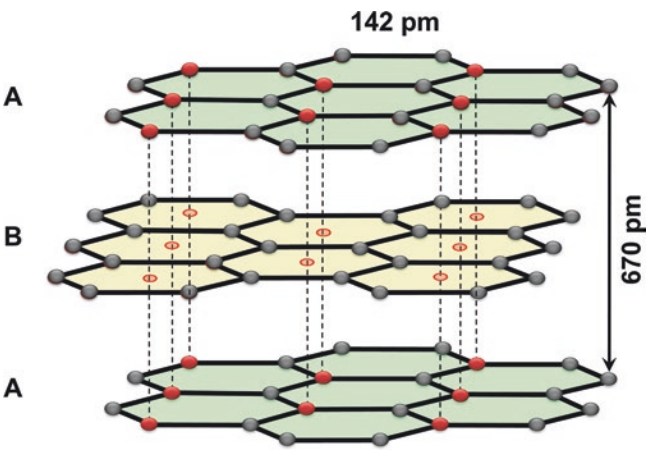
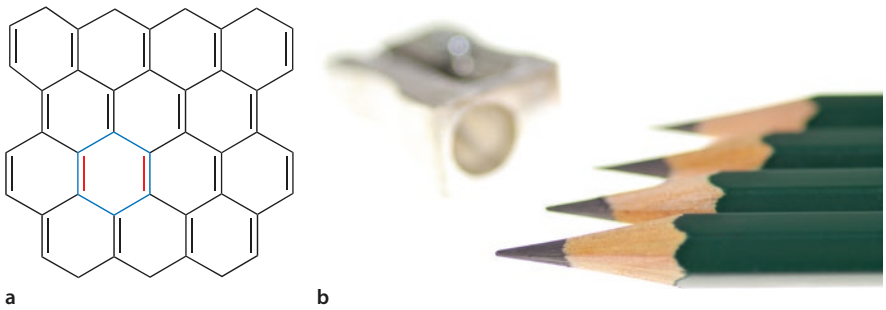


Abb. 12.48 Graphit weist eine versetzt wabenartige Schichtenstruktur auf.

Die einzelnen Schichten sind versetzt angeordnet, sodass sich eine ABAB-Abfolge ergibt. D. h. jeweils die Lagen A resp. die Lagen B sind deckungsgleich. Dabei sind die unter- und oberhalb der gelben B-Schicht angeordneten A-Schichten (grün) so versetzt, dass unter- und oberhalb der Mitte jedes Sechsecks der B-Schichten (rote Kringel, Abb. 12.48) ein C-Atom einer A-Schicht zu liegen kommt.

Der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand in den Schichten beträgt 142 pm, was kürzer als eine C-C-Einfachbindung (154 pm), aber länger als eine klassische C=C-Doppelbindung (133 pm) ist (▶ Abschn. 16.2.1). Folgerichtig ergibt sich die durchschnittliche effektive Anzahl an Bindungen an einem Kohlenstoffatom aus sechs Einfach- (blau) und zwei Doppelbindungen (rot) pro Sechsring dividiert durch 6 Kohlenstoffatome (6 + 2)/6 = 1,33 (Abb. 12.49).

Da der Abstand zwischen den hexagonalen Kohlenstoffebenen 335 pm beträgt, wirken zwischen den Schichten nur geringe Van-der-Waals-Kräfte, sodass diese ohne großen Kraftaufwand aneinander vorbeigleiten können. Graphit färbt dadurch leicht schwarz ab, was man sich für „Blei-“ oder besser gesagt Graphitstiftminen und als Schmierstoffe für Achslager zu Nutze macht. Weitere typische Anwendungen des Graphits sind hochtemperaturbeständige Behälter und elektrische Elektroden. Große Graphitvorkommen gibt es in China, Indien, Korea, Kanada und Mexiko.



a b

Abb. 12.49 (**a**) Graphitschicht mit polyaromatischem Ringsystem, (**b**) Bleistifte mit Graphitminen (**b** © Qyzz/Fotolia)

12.4.1.3 Fullerene

Fullerene sind kugelförmige Kohlenstoffverbindungen. Als erstes Fulleren wurde das Buckminsterfulleren im Jahr 1985 synthetisiert. Es wurde nach dem amerikanischen Architekten Richard Buckminster Fuller benannt, dessen weltbekannte geodätische Kuppelbauten als Blaupause für die Fullerenstruktur hätten dienen können. Das einfachste Fulleren besteht aus 60 Kohlenstoffatomen, die durch Kombination von 12 Fünfecken und 20 Sechsecken die Struktur eines Minifußballs von 0,7 nm Durchmesser annehmen (Abb. 12.50). Dabei ist jedes Fünfeck von fünf Sechsecken umgeben, während jedes Sechseck an drei Fünfecke und drei Sechsecke angrenzt.

Heute ist eine Vielzahl weiterer Fullerene (C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{84}, C_{90}) bekannt, die alle mit 12 Fünfecken und einer variablen Anzahl von Sechsecken eine kugelähnliche Struktur ergeben. Fullerene bilden gelb- bis schwarzbraune Kristalle, die weich wie Graphit sind, aber durch ihre käfigartige Struktur eine geringere Dichte aufweisen.

Die Kohlenstoffatome der Fullerene sind sp^2-hybridisiert, sodass eine räumliche Ausdehnung von π-Bindungen entsteht. Über die konjugierten Doppelbindungen sind sämtliche p-Elektronen über das ganze Molekül delokalisiert. Im Vergleich zu Graphit ist Buckminsterfulleren um 38 kJ pro C-Atom instabiler, sodass es durch UV-Strahlung und Luft zu Kohlenstoffdioxid zersetzt wird.

Obwohl Fullerene in rußenden Flammen vorkommen, sind ergiebige Syntheserouten erst seit den 1990er Jahren bekannt. Buckminsterfulleren lässt sich durch Verdampfen von Graphit im elektrischen Lichtbogen und anschließender Kondensation im Tonnenmaßstab herstellen.

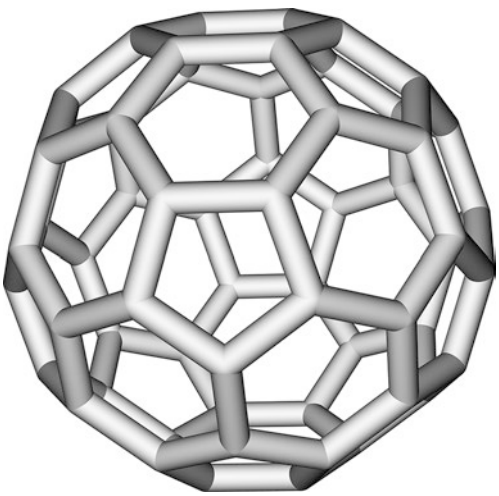


Abb. 12.50 C_{60}-Buckminsterfulleren – Kohlenstoff in vollendeter Struktur (© Leonid Adronov/Fotolia)

12.4.1.4 Graphen

Graphen weist wie Graphit eine bienenwabenförmige Struktur auf (Abb. 12.51, rotes Sechseck). Jedes Kohlenstoffatom ist von drei weiteren Kohlenstoffatomen umgeben, sodass eine Kristallmatte aus C-Atomen vergleichbar einem Hasendraht entsteht. Im Unterschied zu Graphit besteht Graphen nur aus einer **einzigen** zweidimensionalen Kohlenstofflage. Graphen kann auch als unendlicher polyaromatischer Kohlenwasserstoff (► Abschn. 16.5.4) betrachtet werden.

Graphen wurde erstmals von den Physikern Konstantin Sergejewitsch Novoselov und Andre Konstantin Geim 2004 hergestellt und charakterisiert, wofür sie 2010 den Physik-Nobelpreis erhielten. Graphen ist härter als Diamant und dennoch biegsam. Es hat eine 125fach höhere Zugfestigkeit als Stahl, eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Diamant, und eine hundertmal bessere elektrische Leitfähigkeit als Kupfer. Graphen ist transparent, absorbiert nur 2 % Licht und ist selbst für Helium und Wasserstoff undurchlässig.

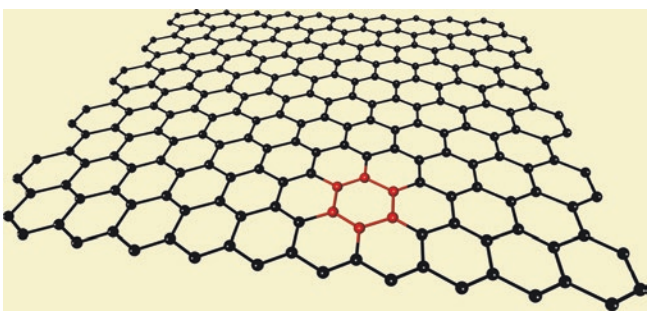


Abb. 12.51 Graphen – eine einzige Lage Graphit, deshalb nicht grau, sondern transparent

Wegen seiner einzigartigen Eigenschaften wird Graphen als innovativer Werkstoff für diverse Anwendungen untersucht:

- Miniaturisierung elektronischer Schaltelemente wie Transistoren. Mikrochips könnten um den Faktor 100 schneller, kleiner, leichter und energieeffizienter gestaltet werden als die zurzeit siliciumbasierten Elemente.
- Die hohe Lichtdurchlässigkeit in Kombination mit der hohen elektrischen Leifähigkeit macht ultradünne und rollbare Touchscreenfolien denkbar.
- Beschichten von Kunststoffen mit einer Graphenlage könnte diese elektrisch leitend, antistatisch und kratzfest gestalten.
- Graphenbeschichtete Verpackungen ergeben gasdichte Getränkeflaschen und neue Möglichkeiten des Schutzes von Medikamenten vor Feuchtigkeit.

12.4.1.5 Nanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren sind zu Zylindern aufgerolltes Graphen (Abb. 12.52). Die Herstellung von Nanoröhren erfolgt durch katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf nanostrukturierten Eisenpartikeln. Dabei entstehen einwandige (einfache) oder mehrwandige, teleskopartig ineinander geschachtelte Nanoröhren.

Mehrwandige Nanoröhren haben einen Durchmesser bis 100 nm und Längen von wenigen Millimetern. Der Abstand zwischen den Graphenwänden beträgt wie der Schichtenabstand im Graphit 335 pm. Mehrwandige Nanoröhren zeichnen sich durch 20mal höhere Zugfestigkeit und doppelt so hohes Elastizitätsmodul wie Stahl bei gleichzeitig geringerer Dichte aus. Hochfeste verwindungssteife Windräder, Tennisschläger etc. basierend auf dieser Technologie sind vorstellbar.

Einfache Nanoröhren dagegen weisen einen Durchmesser von nur wenigen Nanometern und extrem hohe elektrische Leitfähigkeit entlang der Röhre auf. Deshalb sind Nanoröhren für die Miniaturisierung von Halbleiterelementen in den Fokus des Interesses gelangt. Durch die hohe elektrische Leitfähigkeit könnten verlustarme, schnelle Transistoren und Computerprozessoren aus Graphen hergestellt werden.

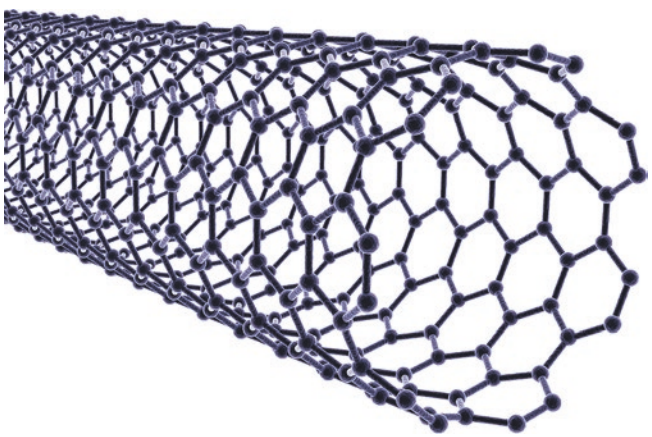


Abb. 12.52 Nanoröhren sind nichts anderes als aufgerolltes Graphen (© Tyler Boyes/Fotolia)

12.4.2 Inkohlung – Pflanzen werden zu Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit oder Graphit

In Mitteleuropa bildete sich vor etwa 300 Mio. Jahren (Zeitalter des Karbon) elementarer Kohlenstoff in großen Mengen durch Inkohlung (Carbonisierung) abgestorbener Pflanzen. Der Prozess der allmählichen Metamorphose (griech. für Umwandlung) von Pflanzenmasse (Baumfarne, Schachtelhalme, Schuppenbäume, Koniferen, Bärlappgewächse) dauerte Jahrmillionen und führte je nach vorherrschenden Bedingungen zu Torf, Braunkohle, Anthrazit oder Graphit. Mit zunehmendem Inkohlungsgrad steigt der Kohlenstoffgehalt, während die Gehalte an Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff abnehmen (Abb. 12.53).

Nach Absterben von Pflanzen in Moorwäldern (50 % C-Gehalt) wurden diese durch Sumpf und Wasser luftdicht überdeckt, sodass anaerobe Bakterien im ersten Schritt die Biomasse in Torf überführten. Torf hat bröckelige Konsistenz mit noch erkennbaren Pflanzenresten und einem Kohlenstoffgehalt von 55 bis 65 %. Der Heizwert von Torf beträgt ca. 15 MJ pro Kilogramm.

Mit steigender Sedimentüberdeckung wurde der Torf mehr und mehr verdichtet und zunehmend Wasser und Gas ausgepresst. Aufgrund der ansteigenden Temperatur nahm die Bakterienaktivität ab und chemische Reaktionen wandelten Lignin und Cellulose des Torfes in Braunkohle (60–75 % C, fest, dunkelbraun, kaum noch pflanzliche Reste, Heizwert Braunkohlebrikett 20 kJ/kg) um. Da Braunkohleflöze meist oberflächennah sind, wird Braunkohle im Tagebau abgebaut.

Mit zunehmender Tiefe der Flöze nahmen Temperatur und Druck weiter zu, sodass Lipide, Proteine und Harze ebenfalls verkohlt wurden. Kohlenstoffgehalt und Heizwert steigen dabei über Steinkohle (78–90 % C, schwarz, fest, keine Pflanzenreste erkennbar, Heizwert 30 kJ/kg) und Anthrazit (94–98 % C, schwarz, fest, Heizwert 35 kJ/kg) bis hin zu Graphit (100 % C, grau, schmierig, Heizwert 35 kJ/kg) weiter an.

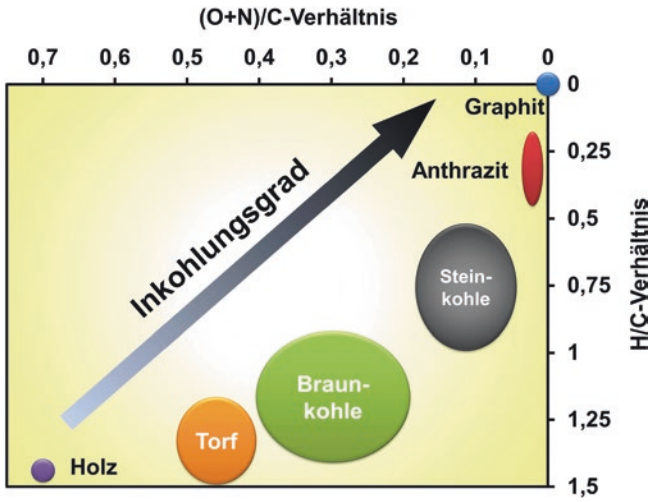


Abb. 12.53 Von Holz zum Graphit – mit zunehmendem Inkohlungsgrad steigt der Kohlenstoffgehalt

Abb. 12.54 Brikett – Kohlenstoff in handlicher und staubfreier Form (© womue/Fotolia)

Abb. 12.55 Holzkohle – Basis aller Grillfreuden (© Sandra Knopp/Fotolia)

12.4.3 Brikett, Koks, Holzkohle, Aktivkohle, Ruß – Gebrauchsprodukte des Kohlenstoffs

12.4.3.1 Brikett und Koks

Um Verunreinigungen durch Kohlestaub zu minimieren, Lagerung und Transport effizienter zu gestalten und die Energiedichte zu erhöhen, wird Braunkohle seit dem 19. Jhdt. in quaderförmige Formen, sog. Briketts (*brique*, franz. für Ziegel) gepresst (Abb. 12.54).

Für die Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel in Hochöfen ist Braunkohle ungeeignet. Deshalb muss Kokskohle, eine besondere Spezifikation von Steinkohle in Koks überführt werden. Dazu wird in speziellen Koksöfen unter Luftausschluss bei 1200 °C der Kokskohle restliches Wasser und Gase (Luft, Methan, Kohlenoxide) und ein Teil des Schwefels ausgetrieben. Zurück bleibt dichter aber hochporöser Koks, der gebrochen und klassiert wird. Aus dem Kokereigas werden Nebenprodukte wie Benzol, Ammoniak, Teer und Stadtgas gewonnen. Pro Tonne Kokskohle fallen typischerweise 500 kg Koks, 35 kg Teer, 11 kg Benzol, 2 kg Ammoniak, 150 kg Wasser und 370 m^3 Gas an.

12.4.3.2 Holzkohle – Aktivkohle – Ruß

Während die Natur für den Inkohlungsprozess Jahrmillionen benötigte, hat der Mensch es gelernt, diesen auf wenige Stunden zu verkürzen. Bei der industriellen Holzkohlenfertigung werden Buchenholzscheiter unter Ausschluss von Luft ca. zwölf Stunden in 100 m^3 großen Retorten auf 500 °C erhitzt, wodurch Wasserdampf, Kohlenstoffoxide, Methanol, Essig, Teeröle etc. aus dem Buchenholz entweichen und Holzkohle zurückbleibt. Im Vergleich zu Holz verfügt Holzkohle über eine wesentlich höhere Energiedichte, schließlich werden 1000 kg Holz in nur 200 kg Holzkohle überführt. Holzkohle wird hauptsächlich zur Herstellung von Aktivkohle und zum Grillen verwendet (Abb. 12.55). Weltweit werden ca. 50 Mio. Tonnen Holzkohle jährlich produziert.

Wird Holzkohle mit 1000 °C heißem Wasserdampf behandelt, werden deren Poren von flüchtigen Bestandteilen und von einem Teil des Kohlenstoffs befreit, sodass hochporöse Kohle mit Mikro- (< 1 nm), Meso- (1 – 25 nm) und Makroporen (> 25 nm) entsteht. Die innere Oberfläche des Porensystems beträgt bis zu 1000 m^2 pro Gramm Aktivkohle. Weltweit werden jährlich ca. 250.000 t Aktivkohle in Form von Pulver, Granulat und Pellets hergestellt. Sie wird als Adsorptionsmittel z. B. zur Entfernung von Farb- und Geschmackstoffen aus Spirituosen, zur Adsorption von Giften, zur Abwasserreinigung und als Träger für Edelmetallkatalysatoren verwendet.

Ruß ist fein verteilter Kohlenstoff (C-Gehalt 99,5 %) mit Teilchengrößen von 1 nm bis 10 µm. Industrieruß wird durch Einsprühen von Erdöl oder Kohleöl in eine Erdgasflamme bei unvollständiger Sauerstoffzufuhr erhalten. Der resultierende Ruß wird mit Wasser schockartig abgekühlt, sodass unerwünschte Nebenreaktionen ausbleiben. Ruß wird als Leitfähigkeits-, Farb- und Lackzusatz verwendet. Zwei Drittel des Rußes gehen in die Reifenindustrie. Schließlich verbessern drei Kilogramm Ruß pro Autoreifen dessen Abriebfestigkeit. In der Metallurgie verwendet man Ruß zur Herstellung von Metallcarbiden.

12.4.4 Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid – Verbrennungsprodukte des Kohlenstoffs

12.4.4.1 Boudouard-Gleichgewicht

Bei der Verbrennung (Oxidation) von Kohle (C) entstehen die Brandgase Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO_2). Die Verbrennungsprodukte CO und CO_2 stehen mit Kohlenstoff in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, das erstmals 1905 von dem französischen Chemiker Boudouard beschrieben wurde. Danach entsteht bei einer Verbrennungstemperatur unter 400 °C ausschließlich Kohlenstoffdioxid, während über 1000 °C nur Kohlenstoffmonoxid erhalten wird (Abb. 12.56 und 12.57).

Zwischen 400 und 1000 °C zeigen die Volumenanteile der Gase Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid einen temperaturabhängigen, *sigmoiden* (lat. für S-förmig) Verlauf (Abb. 12.57).

$$\overset{0}{C} + \overset{+IV}{CO_2} + 162\ kJ/mol \underset{\text{Disproportionierung}}{\overset{\text{Synproportionierung}}{\rightleftharpoons}} \overset{+II}{2\ CO}$$

Abb. 12.56 Boudouard-Gleichgewicht – C, CO und CO_2 wechselwirken miteinander

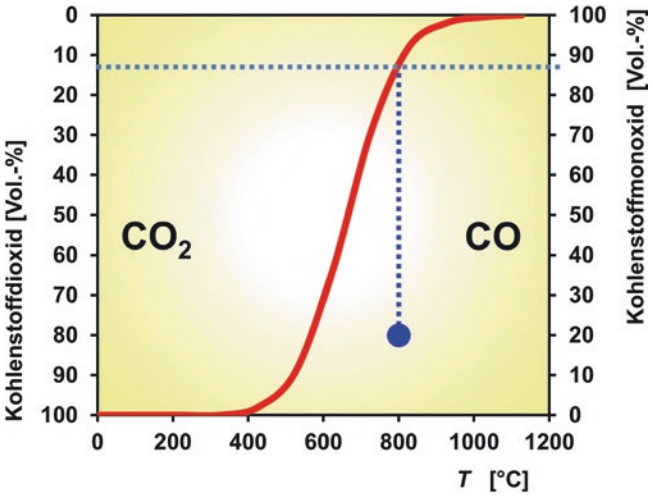


Abb. 12.57 Boudouard-Gleichgewicht – das Verhältnis von CO und CO_2 ist temperaturabhängig

Gemäß dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier (▶ Abschn. 8.5) weicht die endotherme Reaktion bei Temperaturerhöhung in Richtung Wärmeverbrauch, d. h. in Richtung Kohlenstoffmonoxid aus. Bei zunehmendem Druck dagegen verlagert sich das Gleichgewicht auf die Seite mit dem kleineren Volumenanspruch. Da auf der linken Seite neben Kohlenstoff (Feststoff) nur ein Mol Gas Kohlenstoffdioxid, auf der rechten Seite dagegen zwei Mole Gas Kohlenstoffmonoxid vorliegen, verschiebt sich durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung Kohlenstoffdioxid.

In Abb. 12.57 befinden sich alle Kohlenstoffmonoxid-Kohlenstoffdioxid-Kombinationen auf der roten Linie im Gleichgewicht. Eine Kombination aus 20 % Kohlenstoffmonoxid und 80 % Kohlenstoffdioxid (blauer Punkt) stellt dagegen bei 800 °C einen instabilen Zustand dar. Da die Kombination sich im Zustandsgebiet „CO" befindet, zerfällt solange CO_2 in CO, bis die vertikale blauer Linie die rote Boudouard-Gleichgewichtslinie schneidet. Es stellt sich letztendlich eine Gleichgewichtskonzentration von ca. 12 % Kohlenstoffdioxid und 88 % Kohlenstoffmonoxid (Abb. 12.57, waagrechte, blaue Linie) ein.

Das Boudouard-Gleichgewicht spielt u. a. eine zentrale Rolle im Hochofenprozess (▶ Abschn. 14.7.1). Es erklärt auch, warum Dieselmotoren im Vergleich zu Ottomotoren mehr rußen und weniger Kohlenstoffmonoxid ausstoßen. Schließlich beträgt das Verdichtungsverhältnis von Dieselmotoren 20 zu 1 und das von Benzinmotoren lediglich 10 zu 1. So liegt bei annähernd gleicher Verbrennungstemperatur für Dieselmotoren wegen des höheren Druckes im Zylinderraum das Boudouard-Gleichgewicht mehr auf der Seite von Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoff (Ruß, Feinstaub).

12.4.4.2 Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid ist ein farbloses-, geruchloses, brennbares und sehr giftiges Gas. In der Lewis-Schreibweise wird es am besten mit einer Dreifachbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff repräsentiert (Abb. 12.58). Der Bindungsabstand zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ist mit 113 pm tatsächlich kürzer als eine klassische C=O-Doppelbindung (119 pm). Die Formalladungen betragen –I für Kohlenstoff resp. +I für Sauerstoff.

Technisch wird Kohlenstoffmonoxid durch Kohlevergasung hergestellt (Abb. 12.8). Koks reagiert dabei mit 1000 °C heißem Wasserdampf zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff.

Kohlenstoffmonoxid ist äußerst giftig. Es bindet irreversibel an die Eisenzentren des Hämoglobins, sodass kein Sauerstofftransport mehr erfolgen kann, wodurch innere Erstickung eintritt.

CO ist trotz seiner Giftigkeit ein bedeutender Rohstoff für die großindustrielle Herstellung von Methanol, Kohlenwasserstoffen (Kohleverflüssigung), Aldehyden und Ameisensäure.

12.4.4.3 Kohlenstoffdioxid

Kohlenstoffdioxid nimmt eine zentrale Rolle in der belebten Natur ein. Pflanzen sind in der Lage, aus Wasser und Kohlenstoffdioxid mithilfe von Sonnenlicht und Chlorophyll per Photosynthese komplexe Kohlenhydrate aufzubauen (▶ Abschn. 20.8). Mensch und Tier verbrennen Kohlenhydrate in der Zellatmung kontrolliert zu Kohlenstoffdioxid und Wasser, wobei die durch Photosynthese eingefangene Sonnenenergie wieder freigesetzt und zur Aufrechterhaltung von Stoffwechselvorgängen, Körpertemperatur und Mobilität genutzt wird. Verstärkte Freisetzung von Konhlenstoffdioxid seit Beginn der industriellen Revolution durch Verbrennung fossiler Brennstoffe trägt in erheblichem Maße zum Treibhauseffekt bei (▶ Exkurs 12.4).

Kohlenstoffdioxid ist wie Kohlenstoffmonoxid ein farb- und geruchloses Gas. Im Unterschied zu Kohlenstoffmonoxid ist es aber nicht brennbar und ungiftig, in höherer Konzentration jedoch betäubend. Da bei der Gärung von Biomasse wie Gras oder Mais Kohlenstoffdioxid entsteht, ist besondere Vorsicht beim Einsteigen und Arbeiten in landwirtschaftlichen Silos geboten. Kohlenstoffdioxid ist mit einer molaren Masse von (44,0 g/mol) schwerer als Luft (29,0 g/mol) und verdrängt dadurch den Sauerstoff aus dem Silo, zurück bleibt quasi ein Kohlenstoffdioxidsee. Kohlenstoffdioxid kann mit den Sinnesorganen nicht wahrgenommen werden und führt beim Einatmen ab Konzentrationen von 10 % zu spontaner Bewusstlosigkeit und letztendlich innerhalb Minuten

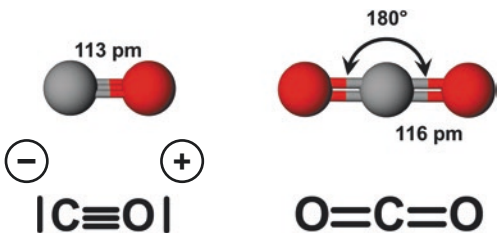


Abb. 12.58 Bindungsparameter und Struktur von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid

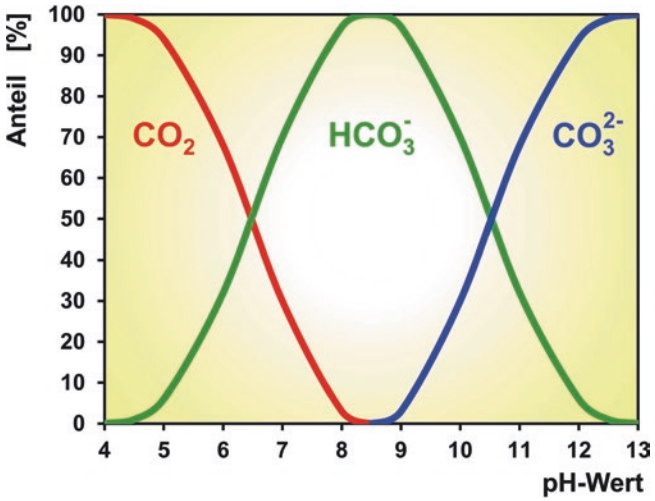


Abb. 12.59 Vom pH-Wert abhängiges Gleichgewicht von Kohlenstoffdioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat

zum Ersticken. Deshalb dürfen landwirtschaftliche Silos nur nach guter Belüftung und unter Aufsicht bestiegen werden.

Kohlenstoffdioxid entsteht in großen Mengen beim Kalkbrennen ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) oder kann gezielt durch Totaloxidation von Kohle ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) hergestellt werden. Kohlenstoffdioxidgas kann nur unter Druck verflüssigt werden, da es bei Normaldruck unter −78 °C direkt zu Trockeneis auskristallisiert. Kohlenstoffdioxid weist eine lineare Struktur (sp-Hybridisierung) und einen für C=O-Doppelbindungen kurzen Bindungsabstand von 116 pm auf (Abb. 12.58).

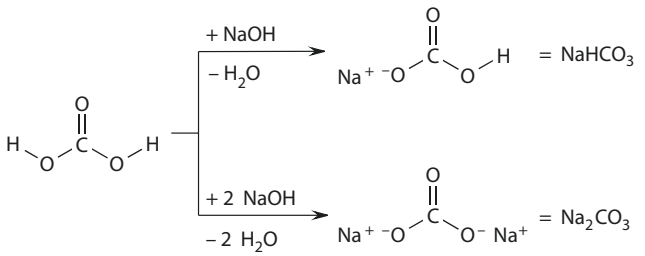


Abb. 12.61 Natronlauge neutralisiert Kohlensäure zu Natriumhydrogencarbonat resp. Natriumcarbonat (Na_2CO_3)

Kohlenstoffdioxid wird hauptsächlich als Kühlmittel, Treibmittel für Spraydosen, Löschmittel und zum Ansäuern von Getränken (Sodawasser) verwendet.

12.4.4.4 Kohlensäure

Bei Normaldruck und 20 °C lösen sich ca. 1,7 g Kohlenstoffdioxid in einem Liter Wasser. Generell gilt, dass sich mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur mehr Kohlenstoffdioxid in Wasser löst. 99,8 % des Kohlenstoffdioxids liegen physikalisch gelöst vor. Lediglich 0,2 % reagieren mit Wasser (Abb. 12.59 und 12.60) zu Kohlensäure (H_2CO_3), sodass der pH-Wert der Lösung 4 beträgt.

Kohlensäure spaltet abhängig vom pH-Wert ein bzw. zwei Protonen (pH > 12) ab. Die korrelierenden Salze werden als Hydrogencarbonate bzw. Carbonate bezeichnet (Abb. 12.61).

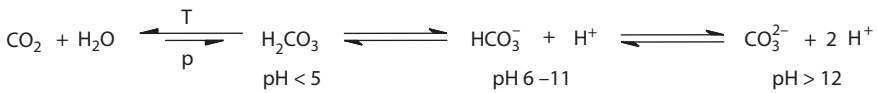


Abb. 12.60 Kohlenstoffdioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat stehen in einem komplexen Gleichgewicht

Exkurs 12.4

Treibhauseffekt – *global warming*

Sonnenenergie strahlt in Form von sichtbarem Licht und UV-Strahlung auf die Erde ein. Auf der Erdoberfläche wird diese Energie in Infrarotstrahlung – gleichbedeutend mit Wärme – umgewandelt. Würde die Infrarotstrahlung an das Weltall wieder verloren gehen, würde die durchschnittliche Erdtemperatur lediglich −30 °C betragen. Da die Atmosphäre jedoch einen Teil der Infrarotstrahlung absorbiert, beträgt die globale Durchschnittstemperatur +1,0 °C, Tendenz steigend. Während ein- und gleichatomige Bestandteile der Atmosphäre (Ar, N_2, O_2) Infrarotstrahlung nicht absorbieren, speichern Wasser und Kohlenstoffdioxid einen Teil der Infrarotstrahlung als Molekülschwingungen. Im Prinzip wirkt Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre wie die Einglasung von Treibhäusern, was den Ausdruck Treibhauseffekt (engl. *greenhouse effect*) erklärt.

Quellen für atmosphärisches Kohlenstoffdioxid sind Vulkanaktivitäten, der Abbau von Biomasse und die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Erdgas, Erdöl, Kohle). Seit den 1960er Jahren wird der anthropogene Anteil, d. h. der Einfluss des Menschen auf den Treibhauseffekt, diskutiert. Messungen zeigen nämlich, dass in den letzten 50 Jahren der Kohlenstoffdioxidgehalt der Atmosphäre um ca. 30 % zugenommen hat (Abb. 12.62b). Untersuchungen an Bohrkernen von Tiefeneis zeigen zudem, dass vor 1850 der CO_2-Gehalt über mehr als 1000 Jahre um den statistischen Mittelwert von 285 Vol.-ppm pendelte (Abb. 12.62a). Erst seit 1850, mit Beginn der industriellen Revolution, steigt der CO_2-Gehalt stetig durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas) auf derzeit 390 Vol.-ppm an.

Folge der erhöhten Kohlenstoffdioxidemission ist z. B. eine Versauerung der Weltmeere (pH-Abfall), was sich negativ auf die Kalkriffe wie das Great Barrier Reef (Abb. 12.63) auswirkt. Außerdem führt der globale Temperaturanstieg zu erhöhter Wolkenbildung und Niederschlagsmenge, stärkeren Winden und zum Abschmelzen der Polkappen mit steigendem Meeresspiegel und erhöhter Überflutungsgefahr von flachen Inselgruppen (Malediven) und tief liegenden Küsten. Um diese nachteiligen Effekte zu verhindern, wird heute darüber nachgedacht, Kohlenstoffdioxid mit Pipelines in große Ozeantiefen zu entsorgen oder durch verstärktes Aufforsten in Biomasse zu überführen.

Exkurs 12.4 Fortsetzung

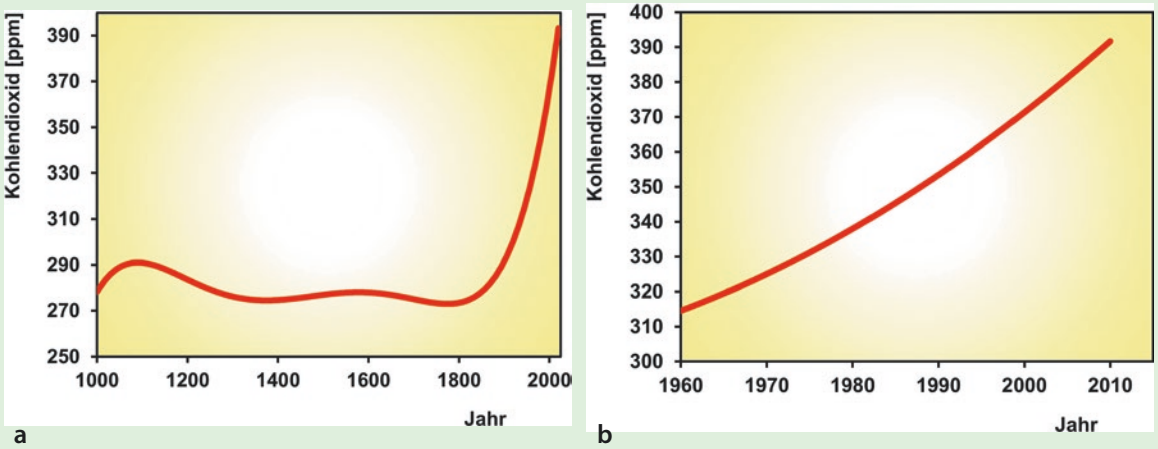


Abb. 12.62 Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid in der Atmosphärenluft nimmt seit der industriellen Revolution deutlich zu

Abb. 12.63 Great Barrier Reef – das größte Korallenriff der Erde ist durch die globale Erwärmung bedroht (© vlad61_61/Fotolia)

12

12.4.5 Carbide – Kohlenstoff mit partiell negativer Ladung

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen oder Halbmetallen werden als Carbide bezeichnet. Da in Carbiden der Kohlenstoff das elektronegativere Element ist, weist dieser negative Oxidationszahlen auf. Prinzipiell wird zwischen kovalenten, ionischen und metallischen Carbiden unterschieden.

Kovalente Carbide sind von Bor und Silicium bekannt. Da die Elektronegativitätsunterschiede zwischen C und B resp. Si klein sind, sind beiden Verbindungen kovalenter Natur, was sie extrem hart macht.

Sowohl Borcarbid (B_4C, ▶ Abschn. 12.3.5.2) und Siliciumcarbid (Caborund, SiC, $OZ_C = -IV$) zeichnen sich durch extreme Härte (Mohs-Härte 9,5) und hohe Temperatur- und Thermoschockbeständigkeit aus. Siliciumcarbid wird für verschleißfeste Gleitlager, Dichtringe, Heizwiderstände, Zahnräder, Schleifscheiben etc. und als Halbleiter zur Herstellung elektronischer Dioden und Widerstände eingesetzt. Borcarbid findet Anwendung als Schleif- und Läppmittel, Verschleißschutz für Drahtsägen, Ultraschallbohrer und Sandstrahldüsen.

Das wohl bekannteste **ionische Carbid** ist Calciumcarbid (Abb. 12.64). Es besteht aus einem Acetyliddianion (C_2^{2-}), siehe auch Abb. 12.65, und einem Calciumkation (Ca^{2+}). Calciumacetylid wird durch Erhitzen von Calciumoxid und Kohlenstoff auf über 2000 °C im elektrischen Ofen erhalten.

Jedes Kohlenstoffatom verfügt über eine negative Ladung und auch über die Oxidationszahl –I. Aufgrund des hohen Elektronegativitätsunterschieds zwischen Metallkation und Carbidanion weisen ionische Carbide salzartigen Charakter auf. Entsprechend ihrer Polarisierung reagieren ionische Carbide mit Wasser zu Hydroxiden und Acetylen (C_2H_2, Abb. 12.66, oben).

$$CaO + 3\,C \xrightarrow{2100\,°C} CaC_2 + CO\,;\ \Delta H_R = +465\ kJ/mol\ C_2H_2$$

Abb. 12.64 Gebrannter Kalk (CaO) und Kohlenstoff ergeben Calciumcarbid (CaC_2)

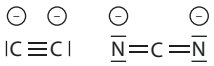


Abb. 12.65 Lewis-Formeln für Acetyliddianion (links) und Cyanamiddianion (rechts) mit Formalladungen

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1000\,°C} CaCN_2 + C\,;\ \Delta H_R = -291\ kJ/mol\ CaCN_2$$

$$CaCN_2 + 3\,H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3$$

Abb. 12.66 Reaktionen von Calciumacetylid (*oben, Mitte*) und Calciumcyanamid (*unten*)

Acetylen wird als Schweißgas verwendet (▶ Abschn. 16.3.2). Eine kommerziell wichtige Anwendung ist die Umsetzung von Calciumacetylid mit Stickstoff zu Calciumcyanamid ($CaCN_2$). Calciumcyanamid oder Kalkstickstoff war der erste Mineraldünger, der Luftstickstoff für Pflanzen nutzbar machte (▶ Abschn. 12.5.5). Durch langsame Hydrolyse (Abb. 12.66, unten) versorgt es nicht nur Pflanzen über einen längeren Zeitraum bedarfsgerecht mit Stickstoff in Form von Ammoniak (NH_3), sondern mineralisiert zusätzlich den Boden mit Calcium.

Übergangsmetalle lagern Kohlenstoff in die Zwickelräume der dichtesten Kugelpackung aus Metallatomrümpfen (▶ Abschn. 4.4) ein, weshalb diese Verbindungen auch als **Übergangsmetallcarbide oder Einlagerungscarbide** bezeichnet werden. Übergangsmetallcarbide weisen oft kein eindeutiges stöchiometrisches Verhältnis auf, da die eingelagerte Menge Kohlenstoff in erster Linie vom Raumangebot der Zwickelräume abhängt.

Das wichtigste Übergangsmetallcarbid ist Wolframcarbid (WC), das wegen seiner hohen Härte für Bohr- und Schneidwerkzeuge verwendet wird (Abb. 12.67). Mit Cobalt vermahlenes und in Pressen gesintertes Wolframcarbid wird als WIDIA® („wie Diamant“) bezeichnet. Aus dem Material werden hoch verschleißfeste Bohr- und Schneidewerkzeuge gefertigt.

Abb. 12.67 Wolframcarbid – die Härte der Trennscheibe macht den Unterschied (© Ingo Bartussek/Fotolia)

12.4.6 Kohlenwasserstoffverbindungen – Variationsvielfalt als Voraussetzung für Leben

Drei Viertel des auf der Erde vorkommenden Kohlenstoffs ist als Carbonat(CO_3^{2-}) in Kalkstein (überwiegend Calcit, $CaCO_3$) und Dolomitgestein (überwiegend Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$) gebunden. Torf, Humus, Kohle, Gashydrate, andere Sedimentgesteine etc. machen weitere 20 % aus. Kohlenstoffdioxid (CO_2) in der Atmosphäre und in den Meeren trägt lediglich 0,1 % zur gesamten Kohlenstoffmenge bei, steht aber wegen der Global-Warming-Debatte im Fokus.

Das vierbindige Kohlenstoffatom mit seiner halbgefüllten Elektronenschale und mittleren Elektronegativtät geht nahezu mit allen anderen Elementen chemische Verbindungen ein. Zusätzlich ermöglicht seine Atomgröße, dass Kohlenstoff nicht nur mit sich selbst nahezu beliebig lange, verzweigte und cyclische Kohlenstoffskelette, sondern auch Doppel- und Dreifachbindungen ausbilden kann. Allein mit dem Element Wasserstoff bildet Kohlenstoff eine schier unendliche Mannigfaltigkeit an Molekülen. Einige grundlegende Repräsentanten von Kohlenwasserstoffen sind in Tab. 12.10 wiedergegeben.

Mit den **Heteroatomen** (*hetero*, griech. für ungleich) Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel steigen die Variationsmöglichkeiten enorm an, sodass sich die „Lebensmoleküle“ Kohlenhydrate (▶ Abschn. 20.3), Lipide (▶ Abschn. 20.4), Proteine (▶ Abschn. 20.2), Nucleinsäuren (▶ Abschn. 20.7) und DNA (▶ Abschn. 20.7) ausbilden konnten. Da Flora und Fauna auf diesen Molekülen aufbauen, werden Kohlenstoffverbindungen als organische Verbindungen bezeichnet.

Kohlenstoff als Grundlage des Lebens

Die wichtigsten Eigenschaften des Kohlenstoffs, damit er als Grundlage des Lebens dienen kann, sind:

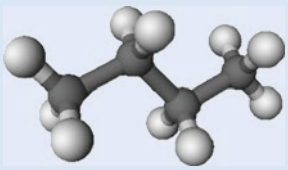
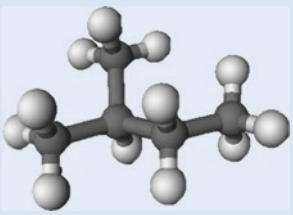
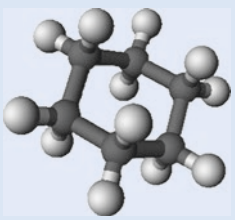
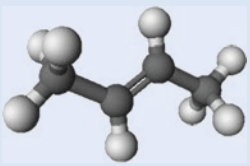
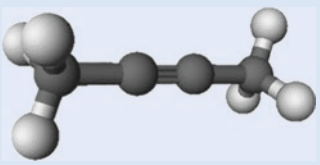
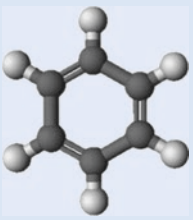
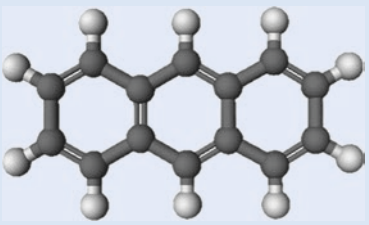
- Seine mittlere Elektronegativität ermöglicht stabile kovalente Verbindungen mit fast allen anderen Elementen.
- Der geringe Elektronegativitätsunterschied zu Wasserstoff ermöglicht zahlreiche stabile Kohlenwasserstoffbindungen.
- Der kleine Atomdurchmesser erlaubt die Ausbildung großer Kohlenstoffgerüste und von C-C-Mehrfachbindungen.

12.4.7 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:

Graphit, Diamant, Fulleren, Graphen, Nanoröhre, Mohssche Härteskala, Inkohlung, Kohle, Holzkohle, Brikett, Aktivkohle, Ruß, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Boudouard-Gleichgewicht, Kohlensäure, Kohlensäure-Gleichgewicht, Carbide, Treibhauseffekt, Kohlenwasserstoffverbindungen

Tab. 12.10 Beispiele grundlegender Kohlenwasserstoffverbindungen

Beispiel	Molekül	Verbindungsklasse	Abschnitt
	Butan	Unverzweigte Alkane	► Abschnitt 16.1.1
	2-Methylbutan	Verzweigte Alkane	► Abschnitt 16.1.2
	Cyclohexan	Cycloalkane	► Abschnitt 16.4
	But-2-en	Alkene	► Abschnitt 16.2
	But-2-in	Alkine	► Abschnitt 16.3
	Benzol	Aromaten	► Abschnitt 16.5.1
	Anthracen	Polyaromaten	► Abschnitt 16.5.4

Verständnisfragen

Übung 1
Was sind Allotrope? Erklären sie die Struktur von Graphit, Diamant und Graphen.

Übung 2
Wie lassen sich Industriediamanten herstellen? Was ist aus thermodynamischer Sicht stabiler Graphit oder Diamant?

Übung 3
Beschreiben Sie die Härteskala nach Mohs.

Übung 4
Graphit leitet den elektrischen Strom, Diamant nicht, wieso?

Übung 5
Wie ist elementarer Kohlenstoff entstanden? Erklären Sie den Inkohlungsprozess.

Übung 6
Wie unterscheiden sich Braunkohle, Holzkohle und Koks?

Übung 7
Welchen Zusammenhang beschreibt das Boudouard-Gleichgewicht? Warum rußen Dieselmotoren stärker als Ottomotoren, obwohl die Verbrennungstemperatur der Treibstoffe nahezu gleich ist?

Übung 8
Warum wirkt Kohlenstoffdioxid als Treibhausgas? Führen Sie dazu eine Internetrecherche durch.

Übung 9
Was ist Calciumcarbid? Wie wird es hergestellt? Wie reagiert Calciumcarbid mit Wasser?

Übung 10
Welche Eigenschaften machen Kohlenstoff zum zentralen Element des Lebens?

12.5 Gruppe 15 – Stickstoff und Phosphor, wichtig für Mensch, Tier und Pflanze

Stickstoff und Phosphor (Abb. 12.68) sind Elemente der 15. Gruppe (5. Hauptgruppe). Die Chemie dieser Elemente wird durch die fünf Außenelektronen (s^2p^3) bestimmt. Neben Stickstoff und Phosphor gehören auch noch Arsen, Antimon und Bismut zur V. Hauptgruppe. Da sie Halbmetalle resp. Metalle sind, werden diese Elemente in ▶ Abschn. 13.5 abgehandelt.

12.5.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung – Luftverflüssigung nach Linde

12.5.1.1 Stickstoff

Nahezu sämtlicher Stickstoff liegt in elementarer Form (N_2) als Bestandteil der Atmosphäre vor. Lediglich ein Prozent des Stickstoffs ist in Chilesalpeter ($NaNO_3$), Kaliumnitrat (KNO_3), Aminosäuren und Proteinen chemisch gebunden.

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1] Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2] Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 12.68 Stickstoff und Phosphor – Elemente der 15. Gruppe verfügen über 5 Valenzelektronen

Tab. 12.11 Physikalische Eigenschaften von Stickstoff und Phosphor

Element	N	P
Kernladungszahl	7	15
Relative Atommasse [g/mol]	14,01	30,97
Elektronegativität	3,04	2,19
Kovalenzradius [pm]	70	110
Ionenradius [pm]	30 (+III, 6) 27 (+V, 6) 132 (–III, 4)	58 (+III, 6) 52 (+V, 6) 212 (–III)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1402	1012
Oxidationszahl	+V, +III, –III	+V, +III, –III
Siedepunkt [°C]	–196	280 (weiß)
Schmelzpunkt [°C]	–210	44 (weiß)
Dichte [g/l]	1,17	1,82
Entdecker	Scheele, 1772	Brand, 1669
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	300	900
Häufigkeit Atmosphäre [Vol.-%]	78,1	0

12

Elementarer Stickstoff ist ein farb- und geruchloses Gas mit einem Schmelzpunkt von –210 °C und einem Siedepunkt von –196 °C (Tab. 12.11). Die Reingewinnung von Stickstoff erfolgt seit ca. 120 Jahren durch Luftverflüssigung nach dem Linde-Verfahren und anschließender Zerlegung der verflüssigten Luft in deren Einzelbestandteile durch Destillation.

12.5.1.2 Linde-Verfahren

Das von Linde 1895 entwickelte Verfahren der Luftverflüssigung basiert auf dem Joule-Thompson-Effekt, wonach sich reale Gase beim Komprimieren erwärmen und beim Entspannen abkühlen.

Im ersten Schritt wird Luft auf 200 bar verdichtet, wodurch sie sich von 20 °C auf 65 °C erwärmt. Die verdichtete Luft wird mit Wärmetauschern wieder auf 20 °C abgekühlt und dann auf 20 bar entspannt, was mit einem Temperaturabfall auf –25 °C einhergeht. In Gegenstrom-Plattenwärmetauschern wird diese Kaltluft zum Vorkühlen der komprimierten Luft genutzt, sodass diese beim Expandieren noch weiter abkühlt (Abb. 12.69).

Durch mehrfaches Wiederholen der Verdichten-Abkühlen-Expansions-Zyklen werden schließlich Temperaturen unter –196 °C erreicht, sodass alle Bestandteile der Luft in flüssiger Form vorliegen. Die Zerlegung der verflüssigten Luft in die Einzelgase erfolgt in einer Rektifikationskolonne (▶ Abschn. 7.1.1), die mit einer Anzahl von Glockenböden versehen ist. Auf den Glockenböden verbleibt konstruktionsbedingt ein Teil der nach unten fließenden flüssigen Luft. Aufsteigende, gasförmige Luft durchströmt die flüssige Luft auf den Glockenböden. Dabei verflüssigt sich aus dem Gasstrom der höher siedende Sauerstoff, während der tiefer

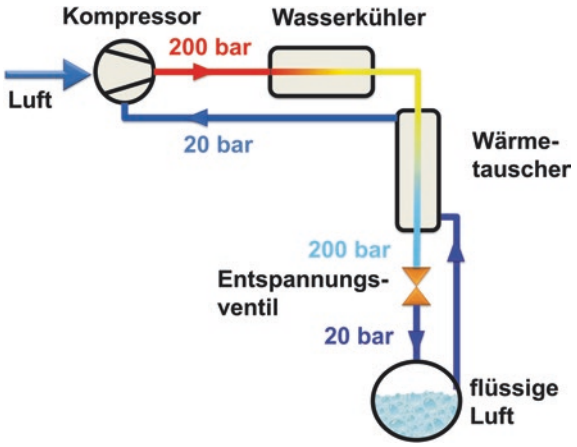


Abb. 12.69 Luftverflüssigung nach Linde – Kompression, Kühlen im Gegenstrom, Entspannen

siedende Stickstoff aus der Flüssigkeit verdampft. Als Ergebnis reichert sich auf den unteren Böden flüssiger Sauerstoff an, während sich flüssiger Stickstoff auf einem höheren Glockenboden ansammelt. Durch mehrfaches Wiederholen der Rektifikation können Sauerstoff, Stickstoff und die Edelgase Argon, Xenon, Krypton, Helium und Neon voneinander abgetrennt werden.

Bei Atmosphärendruck weist flüssiger Stickstoff (Abb. 12.70) eine Temperatur von –196 °C auf. Da selbst bestens isolierte, doppelwandige, verspiegelte und evakuierte Glas- oder Edelstahlgefäße (Dewargefäße) Wärme aus der Umgebung aufnehmen, siedet immer etwas Stickstoff ab. In gut isolierten 10-Liter-Dewargefäßen hält sich jedoch flüssiger Stickstoff bis zu einer Woche.

12.5.1.3 Phosphor

Weißer Phosphor ist sehr reaktiv, sodass in der Natur Phosphor ausschließlich in gebundener Form als Phosphate (Salz der Phosphorsäure) vorkommt. Hydroxyapatit ($Ca_5(OH)(PO_4)$) und mit Calcit durchwobener Phosphorit sind die wichtigsten Phosphorminerale.

Vom Element Phosphor (s. a. Abb. 12.71) gibt es mehrere Allotrope, d. h. Kristallmodifikationen. In allen Modifikationen ist Phosphor dreibindig und weist Edelgaskonfiguration

Abb. 12.70 Umgießen von flüssigen Stickstoff in ein Dewargefäß (© Asmus Koefoed/Shutterstock)

Abb. 12.71 Weißer Phosphor ist weich und hochreaktiv mit Luftsauerstoff (© BXXXD – Weißer Phosphor, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wei%C3%9Fer_Phosphor.JPG)

Abb. 12.73 Sicherheitszündhölzer – Trennung von Oxidationsmittel ($KClO_3$, Kopf) und Reduktionsmittel (P, Reibfläche) (© Joe Belanger/Shutterstock)

(8 Valenzelektronen) auf. Die Allotrope haben unterschiedliche Farben, sodass man von weißem, rotem, violettem und schwarzem Phosphor spricht. Technische Bedeutung haben insbesondere roter und weißer Phosphor.

Das reaktivste Allotrop ist **weißer Phosphor**, der aus Phosphortetraedern (P_4) besteht. Weißer Phosphor ist eine wachsartige Substanz, schmilzt bei 44 °C und siedet bei 280 °C. Er ist äußerst giftig, bereits 0,1 g können tödlich sein. Weißer Phosphor löst sich hervorragend in Kohlenstoffdisulfid (CS_2) und ist praktisch unlöslich in Wasser.

In fein verteilter Form entzündet sich weißer Phosphor von selbst an Luft, weshalb er in Stangenform unter Wasser gelagert wird. Brocken von Phosphor aus Brandbomben des 2. Weltkrieges, die wie Bernsteinklumpen aussehen, stranden gelegentlich an Ostseestränden an, wo sie von Bernsteinsammlern irrtümlicherweise aufgelesen werden, was zu schweren Verbrennungen führen kann. Mit Luftsauerstoff zeigt weißer Phosphor in abgedunkelten Räumen hellgrüne Chemolumineszenz (Phosphoreszenz), d. h. unter Abgabe von grünem Licht verbrennt er zu Tetraphosphordecaoxid (P_4O_{10}). Das hatte bereits Hennig Brand 1669 erfahren, als er auf der Suche nach Gold gelbe Urinrückstände eindampfte und die darin enthaltenen Phosphorspuren plötzlich seine dunkle Alchemistenwerkstatt erleuchteten.

Technisch wird weißer Phosphor aus Calciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$) durch Reduktion mit Koks in Gegenwart von Quarzsand im elektrischen Lichtbogenofen bei 1500 °C erhalten (Abb. 12.72). Der weiße Phosphor dampft dabei aus der Calciumsilicatschlacke ab und wird in Wasserfallen auskondensiert. Nach destillativer Reinigung wird er meist in Stangenform gepresst.

90 % des weißen Phosphors werden mit Luftsauerstoff zu Phosphorpentoxid (P_2O_5) oxidiert, aus dem Phosphorsäure und

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 10\,C + 6\,SiO_2 \xrightarrow{1500\,°C} 6\,CaSiO_3 + 10\,CO + P_4$$

Abb. 12.72 Herstellung von weißem Phosphor aus Calciumphosphat im Lichtbogenofen

Pentanatriumtriphosphat (▶ Abschn. 12.5.5.3) hergestellt werden können. Außerdem dient weißer Phosphor als Ausgangsstoff zur Herstellung von rotem Phosphor und zur Synthese von Phosphorhalogeniden (▶ Abschn. 12.5.4).

Bei eintägigem Erhitzen in Eisenkesseln unter Luftausschluss bei 280 °C geht weißer Phosphor in roten Phosphor über. Der resultierende rote Phosphorkuchen wird vermahlen und durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge von weißem Phosphor befreit.

Roter Phosphor ist ungiftig und wesentlich weniger reaktionsfreudig als weißer Phosphor. Roter Phosphor befindet sich beispielsweise in der Reibfläche von Streichholzpackungen (Abb. 12.73). Der Zündkopf des Streichholzes besteht aus Schwefel, Antimonpentasulfid, Leim, Farbstoff und dem Oxidationsmittel Kaliumchlorat ($KClO_3$). Durch Reiben des Zündkopfes an der Reibfläche reagieren roter Phosphor und Kaliumchlorat und liefern die Initialzündung, sodass das Kaliumchlorat mit dem Schwefel und Antimonpentasulfid des Zündkopfs weiterbrennt.

12.5.2 Ammoniak – großtechnische Synthese aus Luftstickstoff

Ammoniak (NH_3) ist ein farbloses, stechend riechendes, nicht brennbares und giftiges Gas mit einem Stickstoffanteil von 82 %. Sein Siedepunkt liegt bei −33 °C, der Schmelzpunkt bei −78 °C. Ammoniak ist ein hervorragendes Lösemittel für Salze, Alkalimetalle und stickstoffhaltige organische Verbindungen. In der Natur bildet es sich bei der Zersetzung von pflanzlichem und tierischem Material als Abbauprodukt von Proteinen.

Die Wasserstoffatome und das Stickstoffatom des Ammoniakmoleküls bilden eine Dreieckspyramide (Abb. 12.74). Die Bindungslängen zwischen dem N-Atom und den H-Atomen betragen 101,7 pm, die H-N-H-Winkel 107,8°. Der erhöhte Platzbedarf des freien Elektronenpaars ist dafür verantwortlich, dass die H-N-H-Winkel etwas kleiner sind als der ideale Tetraederwinkel von 109,5°. Allerdings ist das Ammoniakmolekül nicht starr, sondern die Wasserstoffatome klappen zwischen unterer und oberer Seite

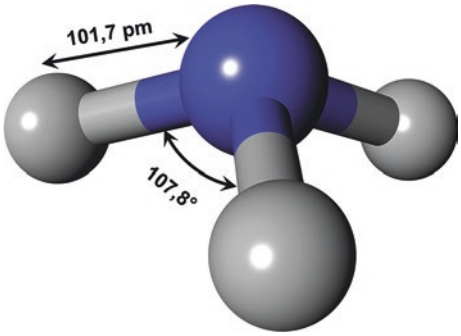


Abb. 12.74 Strukturformel von Ammoniak mit den wichtigsten Bindungsparametern (N - blau, H - grau)

des Stickstoffatoms hin und her, vergleichbar mit einem Regenschirm im Sturm. Diese Inversionsschwingung erfolgt bei Raumtemperatur mit einer Frequenz von 23,8 GHz.

Bis zu 1200 l Ammoniak lösen sich bei Raumtemperatur in einem Liter Wasser unter Bildung von Ammoniumhydroxid (NH_4OH), einer schwachen Base. Dies kann anschaulich mit dem Ammoniak-Springbrunnenversuch gezeigt werden. Ein Rundkolben wird mit Ammoniakgas gefüllt. Über ein Steigrohr wird der Kolben kopfüber in eine Wasser-Phenolphthalein-Lösung getaucht und anschließend der Hahn der Steigleitung geöffnet. Da sich das Ammoniak in Wasser begierig löst, entsteht Unterdruck im Glaskolben und das Wasser schießt in Form einer Fontäne über das Glasrohr in den Rundkolben (Abb. 12.75). Das Wasser färbt sich dabei violett, da die entstehende Ammoniaklösung alkalisch ist.

In flüssigem Ammoniak gelöste Alkalimetalle ergeben tiefblaue Lösungen. Die Elektronen liegen solvatisiert vor. Solche Elektronen sind von einer Koordinationshülle von Ammoniak umgeben. stabilisiert und frei beweglich, wodurch sie den elektrischen Strom leiten (Abb. 12.76, oberste Gleichung). Solche Lösungen reduzieren aromatische Kohlenwasserstoffe (▶ Abschn. 16.5) zu Cycloalkanen, was als Birch-Reduktion (Arthur Birch, australischer Chemiker) in die Literatur eingegangen ist.

Wasserfreies Ammoniak reagiert mit Metallen sukzessive unter Wasserstoffabspaltung zu salzartigen Metallamiden, -imiden und -nitriden (Abb. 12.76, Gl. 2). Bei Kontakt mit Wasser setzen diese Salze unter Metallhydroxidbildung Ammoniak frei.

Abb. 12.75 Ammoniak-Springbrunnen – Ammoniakgas löst sich begierig in Wasser (© G. Bouchon)

Mit Sauerstoff reagiert Ammoniak zu Stickstoffmonoxid (▶ Abschn. 12.5.3.3), was bei der Salpetersäureproduktion nach Ostwald eine wichtige Zwischenstufe darstellt. Eine weitere klassische Reaktion des Ammoniaks ist die Neutralisation von Säuren. So ergibt beispielsweise Ammoniak mit Salpetersäure (HNO_3) den Stickstoffdünger Ammoniumnitrat (NH_4NO_3, Abb. 12.76, unten).

Ammoniak bildet mit Übergangsmetallen sogenannte Metallkomplexe (▶ Abschn. 4.5 und 14.1.3). Dabei gruppieren sich die Ammoniakmoleküle als Liganden um ein zentrales Metallkation

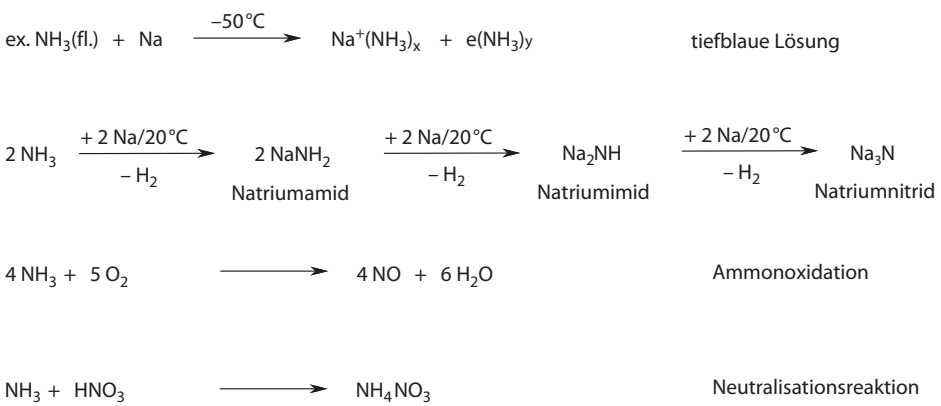


Abb. 12.76 Klassische Reaktionen des Ammoniaks

Abb. 12.77 Fritz Habers Laborapparatur zur Erforschung der Ammoniaksynthese (JGv Berkel – Laborapparatur von Fritz Haber, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Haber_Ammonia.JPG)

wie z. B. Cu^{2+}. Die Bindung der sog. Amminliganden erfolgt über das freie Elektronenpaar an das Metallkation. Die Bildung von Tetraamminkupfer(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, eine tiefblaue wasserlösliche Komplexverbindung (► Abschn. 14.1.3), wird beispielsweise als empfindlicher Nachweis auf Kupfer genutzt.

12.5.2.1 Haber-Bosch-Verfahren

Justus von Liebig erkannte als Erster, dass Pflanzen dem Boden Mineralstoffe wie Nitrate entziehen (► Abschn. 12.5.5.1). Um die Fruchtbarkeit von Böden nachhaltig aufrechtzuerhalten, müssen diesen die durch die Ernte entzogenen Minerale durch Düngung wieder zugeführt werden. Da die Nitratvorkommen (Chilesalpeter) begrenzt sind und der Bedarf an Nahrungsmitteln seit Beginn der industriellen Revolution extrem anstieg, wurde ein Weg gesucht, den in der Erdatmosphäre in nahezu unbegrenzter Menge vorhandenen elementaren Stickstoff zu aktivieren, sodass er der Pflanzendüngung zugeführt werden kann.

Bahnbrechende Arbeiten auf diesem Gebiet erbrachte der deutsche Chemiker Fritz Haber (1868–1934), dem es schließlich 1908 gelang, Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2) unter hohem Druck in Gegenwart von Osmium-Katalysatoren zu Ammoniak (NH_3) zu verknüpfen (Abb. 12.77, ► Exkurs 12.5 und 12.6). Für seine Arbeiten zur Ammoniaksynthese erhielt er 1919 den Nobelpreis für Chemie. Die kommerzielle Ammoniaksynthese erfolgte bereits 1913 durch die BASF, wobei der Chemiker Carl Bosch – Neffe des Elektrokonzerngründers Robert Bosch – vorher immense verfahrenstechnische Probleme zu bewältigen hatte. Die größte Herausforderung war es, Eisenreaktoren zu entwickeln, die Wasserstoff bei hohen Drücken und Temperaturen standhalten konnten. Für die großtechnische Umsetzung der Ammoniaksynthese durfte er 1931 den Nobelpreis für Chemie entgegennehmen.

Exkurs 12.5

Meilensteine der Ammoniaksynthese

1908 Fritz Haber gelingt die erste Laborsynthese von Ammoniak aus Luftstickstoff und Wasserstoff.
10/1908 Patentanmeldung „Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen".
1909 Übernahme der Patente von Fritz Haber durch die BASF.
1909 Auftrag an Carl Bosch, ein Scale-up vom Labormaßstab zur großtechnischen Produktion vorzunehmen.
1910 Alwin Mittasch findet nach 20.000 Laboransätzen einen effizienten Katalysator auf Eisenbasis.
11/1911 Genehmigungsantrag der BASF zur Errichtung einer 30.000 t Ammoniumsulfatanlage in Oppau.
12/1911 Genehmigung des Antrags durch den königlich-bayerischen Berzirksamtmann Berhammer.
9/1913 Erste großtechnische Ammoniakproduktion in Oppau mit einer Tagesproduktion von 30 t.

Exkurs 12.6

Fritz Haber, eine zerrissene Biografie – Chemiker, Patriot, Nobelpreisträger, Giftgasaktivist, Emigrant

9.12.1868 Geburt in Breslau als Sohn einer jüdischen Kaufmannsfamilie.
1891 Promotion in organischer Chemie an der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin.
1893 Haber konvertiert vom jüdischen Glauben zum Protestantismus.
1896 Habilitation zur Verbrennung von Kohlenwasserstoffen an der TH Karlsruhe.
1901 Haber ehelicht Clara Immerwahr, erste promovierte deutsche Chemikerin, Feministin und Pazifistin.
1908 Synthese von Ammoniak aus Luftstickstoff, Durchbruch in der Düngemittelindustrie („Brot aus Luft").
1911 Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts (heute Fritz-Haber-Institut der MPG) für physikalische Chemie in Berlin.
1914 Berater des Kriegsministeriums für die Entwicklung von Giftkampfstoffen („Tod aus der Luft").
1915 Haber überwacht den ersten deutschen Giftgasangriff an der Westfront. Anschließend erfolgt die Beförderung zum Hauptmann. Kurz darauf nimmt sich seine Frau, die unter der Dominanz und den militärischen Aktivitäten ihres Mannes zerbrach, das Leben.
1918 Anklage als Kriegsverbrecher, die jedoch nach der Verleihung des Nobelpreises fallengelassen wurde.
1919 Auszeichnung mit dem Chemie-Nobelpreis für die Entwicklung der Ammoniaksynthese
1925 Langjährige Arbeiten, aus Meerwasser Gold für Reparationszahlungen zu extrahieren, bleiben erfolglos.
1933 Machtergreifung der Nationalsozialisten.
1933 Der jüdisch stämmige, jedoch konvertierte Haber wird aus der Position des Institutsleiters gedrängt.
1933 Emigration nach England.
29.01.1934 Haber stirbt während einer Erholungsreise in Basel.

12.5.2.1.1 Großtechnische Ammoniaksynthese

Die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff ist eine exotherme Gleichgewichtsreaktion (► Abschn. 8.4), d. h. nur ein Teil der Ausgangsstoffe Stickstoff und Wasserstoff wird in Ammoniak umgewandelt. Die Lage des Gleichgewichts ist

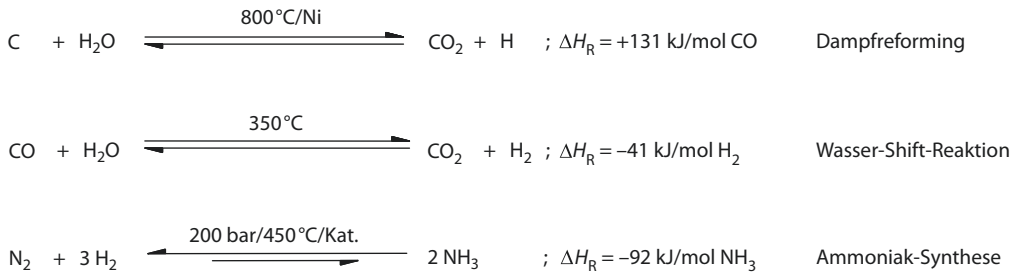


Abb. 12.78 Wichtige Reaktionen der technischen Ammoniaksynthese

druck- und temperaturabhängig. Gemäß des Prinzips des kleinsten Zwanges von Le Chatelier verlagert sich das Gleichgewicht einer exothermen Reaktion bei niedrigen Temperaturen in Richtung Energiefreisetzung, also bei der Ammoniaksynthese auf die Seite des Ammoniaks. Bei hohem Druck erfolgt ebenfalls eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Ammoniak, da aus vier Mol Ausgangsgasen lediglich zwei Mol Ammoniak entstehen (Abb. 12.78, unten).

Die erste Herausforderung bei der großtechnischen Produktion von Ammoniak ist, Wasserstoff in der benötigten Menge und Reinheit bereitzustellen. Das bevorzugte, da kostengünstigste Verfahren ist das Dampfreforming (Abb. 12.78, oben), wobei Methan (Erdgas) oder Naphtha (Fraktion der Erdöldestillation, Siedebereich 150–200°C) mit Wasserdampf von 800 °C an einem Nickelkatalysator zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff umgesetzt wird. Das entstandene Kohlenstoffmonoxid (CO) wird durch Wasser-Shift-Reaktion zur weiteren Wasserstofferzeugung verwendet. Als Nebenprodukt entstehen äquimolare Mengen Kohlenstoffdioxid (Abb. 12.78, Mitte).

Im zweiten Schritt wird dem Rohgas so viel Stickstoff – meist aus einer integrierten Luftzerlegungsanlage nach Linde – beigemischt, bis das molare Verhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff eins zu drei beträgt. In weiteren Reinigungsschritten wird noch vorhandenes Kohlenstoffmonoxid in Kohlenstoffdioxid transformiert, das durch Wäsche mit Diethanolmethylamin aus dem Rohgas entfernt wird. Nach weiteren Reinigungsschritten liegt letztendlich reines Frischgas mit 75 Vol.-% Wasserstoff (3 mol H_2) und 25 Vol.-% Stickstoff (1 mol N_2) vor.

Die Reaktion von Wasserstoff mit Stickstoff erfolgt in Hochdruckreaktoren, den sog. Kontaktöfen, bei 200 bar und 450 °C (Abb. 12.79). Hinsichtlich der Reaktionstemperatur befindet man sich in einem Dilemma. Einerseits verschiebt sich das Gleichgewicht der exothermen Reaktion mit zunehmender Temperatur in Richtung der Ausgangsstoffe, d. h. die Ausbeute an Ammoniak nimmt ab. Andererseits verlagert sich zwar bei tiefen Temperaturen das Gleichgewicht auf die Seite des Ammoniaks, jedoch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und somit der Ausstoß an Ammoniak massiv ab.

Ein technisch akzeptabler Kompromiss aus Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage konnte erst durch die Einführung von Eisenoxid-Mischkatalysatoren ($Fe_3O_4/K_2O/CaO/Al_2O_3/SiO_2$), die die Aktivierungsenergie (▶ Abschn. 9.1) der Ammoniakbildung von 239 auf 83 kJ/mol absenken, gefunden werden. Das Katalysatorsystem erlaubt die großtechnische Herstellung von Ammoniak bei 450 °C und 200 bar. Zwar würden höhere Drucke generell das Gleichgewicht noch mehr auf die Seite

Abb. 12.79 Historischer Haber-Bosch-Kontaktofen auf dem Werksgelände der BASF (© BASF SE, 2016)

Tab. 12.12 Grundchemikalien (Bulk-Chemikalien, Commodities) der Anorganischen Chemie

Chemikalie	Weltproduktion [Mio. Tonnen/Jahr]	Hauptverwendungen
Calciumcarbonat	350	Stahlproduktion, Bauindustrie, Bleichen von Papier
Schwefelsäure	200	Phosphatdünger, Detergenzien
Ammoniak	180	Stickstoffdünger, Salpetersäure, Sprengstoffe
Natriumhydroxid	66	Neutralisationsreagenz, Seifenherstellung
Salpetersäure	60	Ammoniumnitratdünger, Nitroaromaten, Polyamid-Kunststoffe
Chlor	56	PVC, Herstellung von Isocyanaten, Monomer für Polyurethane
Soda	50	Glasherstellung, Flussmittel
Schwefel	49	Schwefelsäureproduktion, Düngemittelindustrie
Wasserstoff	45	Ammoniak (Dünger), Hydrierungsreaktionen, Methanolherstellung
Phosphorsäure	40	Phosphatdünger, Waschmittelindustrie

des Ammoniaks verschieben, andererseits aber auch die Kosten für die Anlage exponentiell ansteigen lassen.

Durch den hohen Durchsatz an Frischgas durch den Kontaktofen werden statt der bei 200 bar und 450 °C theoretischen 27 % nur 17 % des Ausgangsgases in Ammoniak umgesetzt, 83 % bleiben unverändert. Das gebildete Ammoniak wird auskondensiert und das verbleibende, nicht umgesetzte Ausgangsgas (H_2, N_2) dem Reaktor wieder im Kreislauf zugeführt. Bei der großtechnischen Produktion gilt es, ein Optimum hinsichtlich Katalysator, Reaktionsdruck, Reaktionstemperatur und Durchsatz zu finden, sodass eine sichere kontinuierliche Fahrweise des Kontaktofens bei optimaler Wirtschaftlichkeit gewährleistet ist. Ammoniak ist eine der wichtigsten Grundchemikalien der Anorganischen Chemie. Tabelle 12.12 faßt die mengenmäßig wichtigsten Basischemikalien der Anorganischen Chemie mit ihren Hauptanwendungen zusammen.

Großanlagen produzieren 3000 t Ammoniak pro Tag. Weltweit werden ca. 180 Mio. Jahrestonnen Ammoniak produziert. Der größte Ammoniakproduzent mit ca. einem Drittel der Weltproduktion ist derzeit China, gefolgt von Indien, Russland und den Vereinigten Staaten. 85 % des global produzierten Ammoniaks geht in die Düngemittelindustrie (▶ Abschn. 12.5.5.1), aus den anderen 15 % werden Explosivstoffe und Feinchemikalien wie Amine, Salpetersäure etc. produziert.

Der Großteil des Ammoniaks wird in Harnstoff überführt (Abb. 12.80). Harnstoff ist der billigste und deshalb auch weltweit meistverwendete N-Dünger. Das Ammoniak wird mit Kohlenstoffdioxid in einem Hochdruckreaktor bei 150 bar in Ammoniumcarbamat überführt, das durch Erwärmen letztendlich zu Harnstoff umlagert. Die anfallende 70 %ige Harnstofflösung wird eingeengt, ausfallender Harnstoff abzentrifugiert und granuliert. Es werden weltweit über 150 Mio. Tonnen Harnstoff pro Jahr produziert. Großanlagen stellen 4000 Tonnen Harnstoff pro Tag her.

12.5.3 Oxide und Sauerstoffsäuren – Salpeter- und Phosphorsäure für die Düngemittelindustrie

12.5.3.1 Stickstoffoxide

Stickstoffoxide (Tab. 12.13 und Abb. 12.81) oder Stickoxide sind Oberbegriffe für gasförmige Oxidationsprodukte von Stickstoff mit den allgemeinen Summenformeln NO_x(x = 1,2) und N_2O_y(y = 1, 3, 4, 5).

12.5.3.1.1 Lachgas (N_2O)

Lachgas (N_2O) weist einen leicht süßlichen Geruch auf. Geringe Mengen führen – *nomen est omen* – zu rauschähnlichem Zustand und Lachanfällen. Die Synthese von N_2O erfolgt durch thermische Zersetzung (< 300 °C! Ansonsten Explosionsgefahr) von Ammoniumnitrat ($NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2\ H_2O$) zu Lachgas und Wasser.

Lachgas wird nach wie vor als Anästhetikum verwendet, da es neben der anästhesierenden auch eine schmerzbetäubende Wirkung aufweist und die Narkosewirkung schnell eintritt. Darüber hinaus findet es als geschmackneutrales Treib- und Lockerungsgas z. B. für Sprühsahne und Softeis Anwendung. Der in Actionfilmen bei Verfolgungsjagden beliebte Boost der Motorleistung um bis zu 50 % beruht auf einer Direkteinspritzung von Lachgas in die Ansaugleitung des Motors, sodass auf Grund des höheren Sauerstoffgehalts (N_2O ca. 36 %, Luft 20 %) und der oxidativen Kraft von Distickstoffoxid mehr Benzin pro Zeiteinheit verbrannt werden kann.

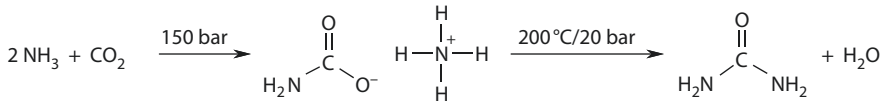


Abb. 12.80 Herstellung von Harnstoff aus Ammoniak via Ammoniumcarbamat

Tab. 12.13 Stickstoffoxide und ihre Eigenschaften

Summenformel	Bezeichnung	OZ_N	Farbe	Mp [°C]	Bp [°C]	Geruch
NO	Stickstoffmonoxid	+II	Farblos	−164	−152	Geruchlos
NO_2	Stickstoffdioxid	+IV	Rotbraun	−11	+21	Stechend
N_2O	Distickstoffmonoxid	+I	Farblos	−91	−88	Süßlich
N_2O_3	Distickstofftrioxid	+III	Blau	−100	Zersetzung	k.D.v.
N_2O_4	Distickstofftetraoxid	+IV	Farblos	−11	+21	Stechend
N_2O_5	Distickstoffpentaoxid	+V	Farblos	+32	Zersetzung	Farblos

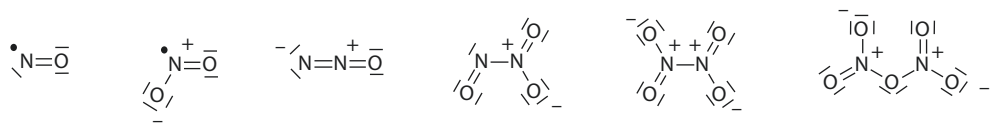


Abb. 12.81 Lewis-Valenzstrichformeln von Stickstoffoxiden

12.5.3.1.2 Stickstoffmonoxid/-dioxid (NO/NO_2)

Unter besonderer Beobachtung stehen Stickstoffmonoxid (NO) und -dioxid (NO_2), da sie als Luftschadstoffe gelten. Sie entstehen bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe, z. B. beim Hausbrand, als Verkehrsabgase und aus Industrieanlagen. Stickstoffoxide (NO, NO_2) sind schädlich für die obere Ozonschicht, schwächen Herz- und Lungenfunktion, verstärken asthmatische Anfälle und generieren sauren Regen. Hauptverursacher für Stickstoffoxidemissionen ist der Straßenverkehr dabei insbesondere Diesel-PKW und LKW. Ab 1.9.2014 mit Einführung von Euro 6 wurde der Grenzwert für den Ausstoß von Stickoxiden nochmals von 180 mg auf max. 80 mg pro gefahrenen Kilometer reduziert. EU-weit gilt ein maximaler Jahresmittelwert von 40 µg (ca. 33 ppb) Stickoxid pro Kubikmeter Luft.

Stickstoffmonoxid ist ein giftiges, farbloses Gas mit einem Siedepunkt von −152 °C. Es kann gezielt durch katalytische Verbrennung von Ammoniak nach dem Ostwald-Verfahren ($4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$) hergestellt werden. Mit Sauerstoff reagiert Stickstoffmonoxid zu dem dunkelbraunen, giftigen Gas Stickstoffdioxid ($2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$). Stickstoffdioxid weist mit 17 Valenzelektronen eine ungerade Elektronenzahl auf, sodass es zur Dimerisierung neigt. Es befindet sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid ($2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$). Bei Temperaturen über 130 °C liegt das Gleichgewicht weit auf der dunkelbraunen NO_2-Seite, unter −11 °C liegt nur noch festes, farbloses N_2O_4 vor.

12.5.3.1.3 Distickstofftrioxid

Distickstofftrioxid (N_2O_3) kann durch Reaktion von NO und NO_2 bei −20 °C hergestellt werden, ist aber nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig. Bei −101 °C verflüssigt sich N_2O_3 mit blassblauer Farbe, über −20 °C zerfällt es in NO und NO_2.

12.5.3.1.4 Distickstoffpentoxid

Distickstoffpentoxid (N_2O_5) ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der bei 32 °C schmilzt. Im Feststoff liegen Nitrylkationen (NO_2^+) und Nitratanionen (NO_3^-) als Ionengitter vor. N_2O_5 – Anhydrid der Salpetersäure – wird durch Entwässerung von Salpetersäure (HNO_3) durch das stark hygroskopische Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) hergestellt (Abb. 12.83, Mitte). Bei Raumtemperatur zerfällt N_2O_5 in NO_2, NO und O_2.

12.5.3.2 Phosphoroxide

Verbrennt weißer Phosphor (P_4) an trockener Luft so entsteht **Tetraphosphordecaoxid** (P_4O_{10}), das im Laboralltag wegen seiner Verhältnisformel (P_2O_5) und Oxidationsstufe des Phosphors (+V) **als Phosphorpentoxid** bezeichnet wird. Phosphorpentoxid weist eine sog. **Adamantanstruktur** auf (Abb. 12.82). Der Kern besteht aus vier sesselförmigen miteinander kondensierten P_3O_3-Sechserringen, sodass sich ein P_4O_6-Käfig ergibt. Da jedes Phosphoratom noch ein endständiges Sauerstoffatom trägt, komplettiert sich die Summenformel zu P_4O_{10} mit Phosphor in der maximalen

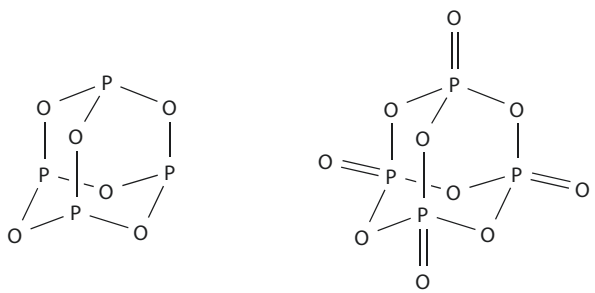


Abb. 12.82 Phosphortrioxid (P_4O_6, *links*) und Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) weisen Adamantanstruktur auf

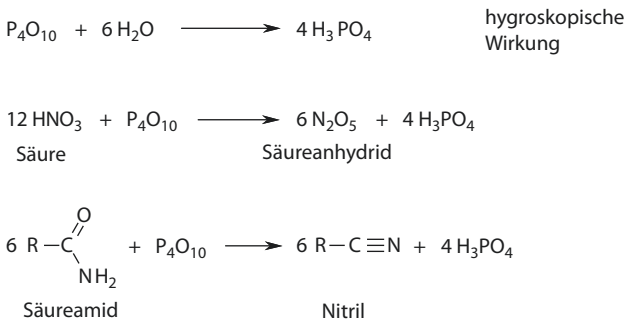


Abb. 12.83 Dehydratisierungsreaktionen mit Phosphorpentoxid

Oxidationsstufe +V. Von Kondensationsreaktionen wird gesprochen wenn sich mindestens zwei Moleküle unter Abspaltung eines kleineren Moleküls, meist Wasser, zu einem größeren Molekül vereinigen.

Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) ist ein farbloses, weißes Pulver mit stark hygroskopischen Eigenschaften, weshalb es als Entwässerungs- und Trocknungsmittel Verwendung findet (Abb. 12.83). Es entreißt auch chemischen Verbindungen Wasser, sodass Säureanhydride oder Nitrile aus Säureamiden hergestellt werden können. Dabei wird P_4O_{10} selbst sukzessive zu Phosphorsäure (H_3PO_4) hydrolysiert. Im Unterschied zu N_2O_5 ist P_4O_{10} kein Oxidationsmittel.

Tetraphosphorhexaoxid (P_4O_6, Phosphortrioxid) kann durch kontrollierte Oxidation von weißem Phosphor hergestellt werden. Die Struktur ist analog zu P_4O_{10}, lediglich die endständigen Sauerstoffatome des Phosphors fehlen, sodass die Oxidationszahl der Phosphoratome nur +III beträgt. P_4O_6 bildet weiche, farblose Kristalle und ist sehr giftig. Es ist instabil und verbrennt beim Erhitzen unter den Zwischenstufen P_4O_7, P_4O_8 und P_4O_9 zu Phosphorpentoxid. Mit Wasser hydrolysiert es zu phosphoriger Säure ($P_4O_6 + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_3$).

12.5.3.3 Salpetersäure

Salpetersäure (HNO_3) kann aus Chilesalpeter ($NaNO_3$) mit konzentrierter Schwefelsäure freigesetzt werden (Abb. 12.84). Durch Destillation kann der Gehalt an Salpetersäure auf maximal 68 % aufkonzentriert werden. Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die lichtgeschützt in braunen Flaschen aufbewahrt werden sollte, da sich ansonsten durch Lichteinstrahlung Stickstoffdioxid (NO_2) bildet (Abb. 12.85).

50 %ige Salpetersäure wird als Scheidewasser bezeichnet, da es Silber in wasserlösliches Silbernitrat ($AgNO_3$) überführt, während Gold nicht gelöst wird und somit die Abtrennung von Gold und Silber ermöglicht. Ein Gemisch aus drei Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil konzentrierter Salpetersäure setzt atomares Chlor frei, das oxidativ elementares Gold zu Tetrachloridogoldsäure ($HAuCl_4$) auflöst und deshalb als Königswasser bezeichnet

Abb. 12.84 Freisetzung von Salpetersäure aus Chilesalpeter

Abb. 12.85 Rauchende Salpetersäure in lichtdurchlässigen Glasflaschen färbt sich gelb (© W. Oelen – Salpetersäure, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fuming_nitric_acid_40ml.jpg)

wird. Silber wird übrigens von Königswasser nicht gelöst, da Silber mit dem Chlor des Königswassers an der Oberfläche eine dichte, wasserunlösliche Passivschicht aus Silberchlorid (AgCl) bildet, die sie vor weiterem Angriff schützt.

Großtechnisch wird Salpetersäure seit über hundert Jahren durch katalytische Verbrennung von Ammoniak nach dem **Ostwald-Verfahren** (Abb. 12.86) hergestellt. Im ersten Schritt reagiert Ammoniak mit Luft bei 650 °C an einem Platin-Rhodium-Netz (1024 Maschen/cm²) zu Stickstoffmonoxid (NO).

Der Durchsatz muss so hoch sein, damit die Kontaktzeit des sich bildenden NO am Katalysatornetz unter 0,1 Millisekunden bleibt, ansonsten zerfällt NO wieder in Stickstoff und Sauerstoff. Anschließend erfolgt die Oxidation des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid (NO_2). Stickstoffdioxid steht dabei temperaturabhängig im Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid (N_2O_4).

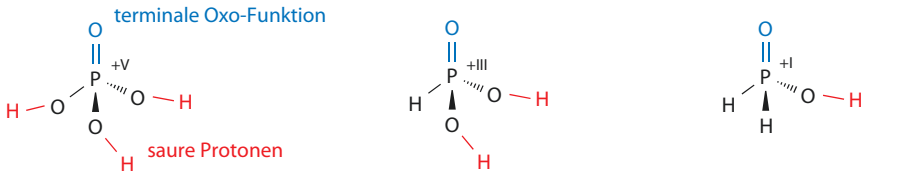
Im letzten Schritt wird NO_2 resp. Distickstofftetroxid (N_2O_4) mit Wasser in mit Füllkörpern gefüllten Reaktionskolonnen in Salpetersäure und salpetrige Säure (HNO_2) umgesetzt. Durch Einblasen von Sauerstoff wird die Bildung von salpetriger Säure ($2\,HNO_2 + O_2 \rightarrow 2\,HNO_3$) unterdrückt.

Da alle Reaktionen exotherm verlaufen, sowie die Oxidations- und Absorptionsreaktionen mit einer Volumenverringerung einhergehen, muss zur Steigerung der Salpetersäure-Ausbeute bei niedrigen Temperaturen und einem Druck von 3 bis 10 bar gearbeitet werden.

Salpetersäure ist ein wichtiger Rohstoff in der chemischen Industrie. Weltweit werden jährlich 60 Mio. Tonnen produziert.

$4\,NH_3 + 5\,O_2$	$\xrightarrow{\text{Pt-Rh-Kat./650 °C}}$	$4\,NO + 6\,H_2O$; $\Delta H_R = -227$ kJ/mol NO	Ammonoxidation
$4\,NO + 2\,O_2$	$\rightleftharpoons$	$4\,NO_2$; $\Delta H_R = -114$ kJ/mol NO_2	Oxidation
$4\,NO_2$	$\rightleftharpoons$	$2\,N_2O_4$; $\Delta H_R = -57$ kJ/mol N_2O_4	Gleichgewicht
$2\,N_2O_4 + 2\,H_2O$	$\longrightarrow$	$2\,HNO_3 + 2\,HNO_2$	Hydrolyse
$2\,HNO_2 + O_2$	$\longrightarrow$	$2\,HNO_3$	Oxidation
$4\,NH_3 + 8\,O_2$	$\longrightarrow$	$4\,HNO_3 + 4\,H_2O$	Summengleichung
$NH_3 + 2\,O_2$	$\longrightarrow$	$HNO_3 + H_2O$	Summengleichung, normiert

Abb. 12.86 Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak nach dem Ostwald-Verfahren



ortho-Phosphorsäure | Phosphonsäure (Phosphorige Säure) | Phosphinsäure (Hypophosphorige Säure)

Abb. 12.87 Phosphorsäure, Phosphonsäure und Phosphinsäure – Phosphor in unterschiedlichen Oxidationsstufen

85 % der Salpetersäureproduktion werden mit Ammoniak zu Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) neutralisiert (Abb. 12.76, unten). Der größte Teil des Ammoniumnitrats wird für die Kunstdüngerindustrie hergestellt, der andere Teil geht in die Sprengstofffertigung. Weitere Anwendungen betreffen die Farbstoff-, Kunststoff-, Kunstleder- und Arzneimittelindustrie.

12.5.3.4 Oxosäuren des Phosphors

Kein Element bildet so viele unterschiedliche Oxosäuren, also Säuren, die neben den sauren Hydroxyfunktionen (-OH) auch noch terminale, doppelt gebundene O-Atome (= O, rot, Abb. 12.88) aufweisen, wie Phosphor. Alle Oxosäuren des Phosphors verfügen über mindestens folgende Strukturelemente:

- tetraedrische Umgebung der Phosphoratome,
- mindestens eine P=O-Doppelbindung,
- mindestens eine „saure" P-OH-Funktion.

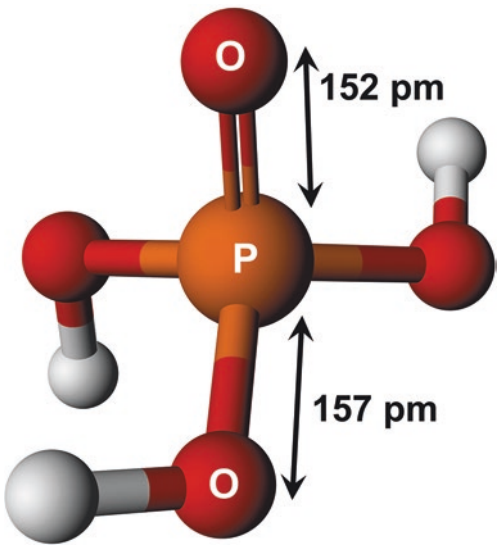


Abb. 12.88 Strukturformel Phosphorsäure mit P-O-Bindungslängen

12.5.3.4.1 Monophosphorsäuren

Reine Phosphorsäure (Abb. 12.88), die u.a. für die Lebensmittelindustrie und medizinische Zwecke benötigt wird, wird durch Hydrolyse von weißem Phosphor hergestellt (Abb. 12.89, oben). Für die Düngemittel- und Metallindustrie reicht technisch reine Phosphorsäure aus, die nach dem Nassverfahren aus Hydroxyapatit ($Ca_5[(F,Cl,OH)|(PO_4)_3]$) erhalten wird. Dabei treibt die stärkere Schwefelsäure die schwächere Phosphorsäure aus dem Apatitmineral aus. Als Nebenprodukte entstehen Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (Abb. 12.89, unten und Flusssäure (HF)).

Abbildung 12.88 gibt die tetraedrische Konfiguration um das Phosphoratom plastisch wieder. Die P=O-Doppelbindung ist erwartungsgemäß kürzer als die P-O-Einfachbindungen.

Reine Phosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure und aufgrund der zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen viskos wie

$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_4$$ reine Phosphorsäure

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5\,H_2SO_4 + 10\,H_2O \longrightarrow 5\,CaSO_4{\cdot}2\,H_2O + HF + 3\,H_3PO_4$$ technische Phosphorsäure

Abb. 12.89 Herstellung von reiner und technischer Phosphorsäure

Honig. Phosphorsalze sind wichtige Minerale für die Düngemittelindustrie (▶ Abschn. 12.5.5.1). Darüber hinaus wird Phosphorsäure als Rostumwandler und Säuerungsmittel in Softgetränken (0,05 %) verwendet.

In „normaler" Phosphorsäure, der sog. **Orthophosphorsäure** (H_3PO_4) liegt Phosphor in der maximalen Oxidationsstufe +V vor. Orthophosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure mit drei „sauren" Hydroxyfunktionen (-OH), die Protonen an Wasser abgeben können (Abb. 12.87, links). Ihre Salze werden als Dihydrogenphosphate (primäre Phosphate), Hydrogenphosphate (sekundäre Phosphate) und Phosphate (tertiäre Phosphate) bezeichnet, abhängig davon, ob ein, zwei oder drei Protonen der Orthophosphorsäure durch Metallkationen substituiert wurden.

Phosphate finden zahlreiche technische Anwendungen, z. B. Dinatriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4) als Emulgator bzw. Stabilisator in Lebensmitteln wie Käse, Wurst, Puddingpulver etc.

Phosphonsäure (H_3PO_3), auch als **phosphorige Säure** bezeichnet, entsteht bei der Hydrolyse von Phosphortrioxid mit Wasser (Abb. 12.90). Phosphonsäure ist eine zweiprotonige Säure, die mit Laugen Hydrogenphosphonate und Phosphonate (andere Bezeichnungen Hydrogenphosphite und Phosphite) bildet. Sie bildet farblose Kristalle, die bei 74 °C schmelzen. Als zweiprotonige Säure weist sie zwei Hydroxyfunktionen und eine Phosphor-Wasserstoff-Bindung auf.

Phosphinsäure (H_3PO_2) wird durch Hydrolyse von weißem Phosphor erhalten (Abb. 12.90). Dabei disproportioniert elementarer Phosphor ($OZ_P = 0$) zu Phosphinsäure ($OZ_P = +I$) und Phosphin ($OZ_P = -III$). Phosphinsäure ist eine einprotonige Säure, d. h. sie enthält lediglich eine saure Hydroxyfunktion und zwei P-H-Bindungen, die nichts zur Acidität beitragen. Die Salze der

$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3\overset{+V}{P}O_4$$ Phosphorsäure

$$P_4O_6 + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3\overset{+III}{P}O_3$$ Phosphonsäure

$$P_4 + 6\,H_2O \longrightarrow 3\,H_3\overset{+I}{P}O_2 + PH_3$$ Phosphinsäure

Abb. 12.90 Herstellung der drei Monophosphorsäuren

Phosphinsäure werden als Phosphinate (früher Hypophosphite) bezeichnet.

12.5.3.4.2 Polyphosphorsäuren

Lineare Polyphosphorsäuren

Aus dem Grundbaustein (Monomer) Orthophosphorsäure H_3PO_4 bilden sich beim Erwärmen via Kondensationsreaktionen ketten- und ringförmige Polyphosphorsäuren. Zur besseren Unterscheidung werden ringförmige Polyphosphorsäuren als Metapolyphosphorsäuren bezeichnet.

Polyphosphorsäuren sind je nach Polymerisationsgrad farblose, hochviskose bis glasartige Stoffe, deren Säurestärke mit zunehmender Kettenlänge zunimmt. Die einfachsten Vertreter sind Diphosphorsäure ($H_4P_2O_7$), auch als Pyrophosphorsäure bezeichnet, und Triphosphorsäure ($H_5P_3O_{10}$), die durch Kondensation von zwei resp. drei Orthophosphorsäuremoleküle im Drehrohrofen bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C entstehen (Abb. 12.91).

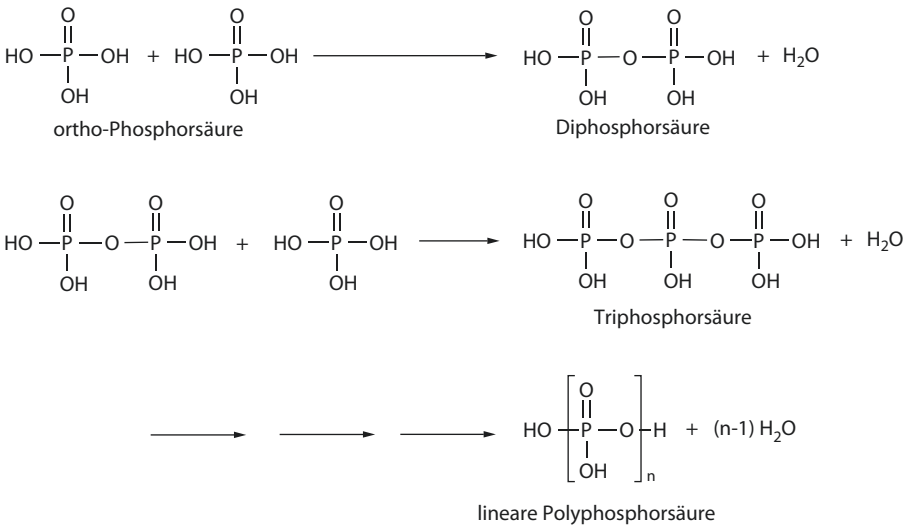


Abb. 12.91 Kondensation von Orthophosphorsäure zu linearer Polyphosphorsäure

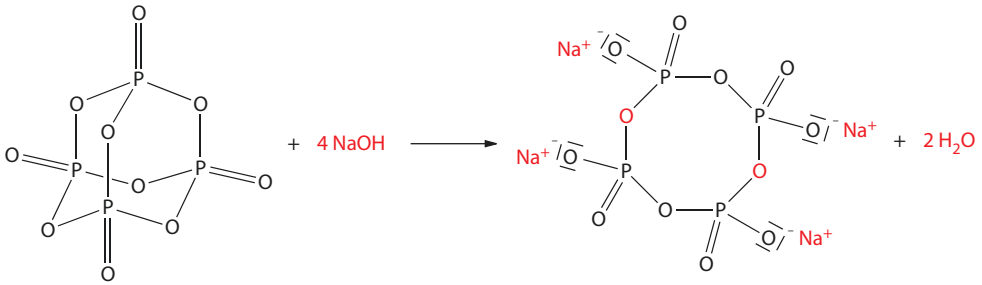


Abb. 12.92 Hydrolyse von Tetraphosphordecaoxid zu Natriumtetrametaphophat

Je nach Zeitdauer der Wärmeeinwirkung und Temperatur kann der Kondensationsgrad n bis auf 10.000 anwachsen. Die allgemeine Summenformel für Polyphosphorsäuren lautet: $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ oder $HO(PO_2OH)_nH$.

Die Salze der Polyphosphorsäuren werden als Polyphosphate bezeichnet. Kommerziell bedeutsam ist insbesondere Pentanatriumtripolyphosphat, das als Wasserenthärtungsmittel Verwendung findet (Abb. 12.98).

Cyclische Polyphosphorsäuren – Metapolyphosphorsäure

Polyphosphorsäuren können auch ringförmige Strukturen ausbilden, die man als Metapolyphosphorsäuren bezeichnet. Hinsichtlich des strukturellen Aufbaus gilt alles bereits für Polyphosphorsäuren gesagte, außer dass Anfangs- und End-Hydroxyfunktion eine weitere Kondensationsreaktion unter Ringbindung eingehen. Die allgemeine Formel der Metapolyphosphorsäuren ist $(HPO_3)_n$ oder $(PO_2OH)_n$. Bekannte Vertreter sind die Tri- (n = 3) und Tetrametaphosphorsäure (n = 4). Die Salze der Metapolyphosphorsäuren werden als Metapolyphosphate bezeichnet und können beispielsweise durch alkalische Hydrolyse von Phosphorpentoxid gewonnen werden (Abb. 12.92).

Aus struktureller Sicht teilen sich in Polyphosphor- und Metapolyphosphorsäuren die einzelnen PO_4-Tetrader (O-Atome – Tetraederecken, P-Atom – Tetraederzentrum) ausschließlich *eine* Ecke über eine P-O-P-Bindung aber niemals mehrere Ecken, d. h. Kanten oder Flächen einzelner Tetraeder. Letztendlich entsteht ein Rückgrat aus alternierenden P- und O-Atomen. Jedes P-Atom trägt noch eine saure Hydroxyfunktion (-OH) und eine terminale Oxofunktion (=O).

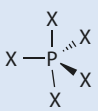
12.5.4 Halogenverbindungen

Stickstoff und Phosphor gehen zahlreiche Halogenverbindungen ein (Tab. 12.14). Die bevorzugten Oxidationsstufen sind dabei +V und insbesondere +III. Generell gilt, dass die Stabilität der Halogenverbindungen von Stickstoff zu Phophor und von Iod zu Fluor zunimmt. So sind fünfwertige Halogenidverbindungen von Stickstoff bis jetzt nicht bekannt und Phosphortrihalogenide stabiler als Phosphorpentahalogenide und Stickstofftrihalogenide.

Stickstofftrihalogenide (NX_3) sind von allen Halogenen bekannt. Sie können aus Ammoniak durch Umsetzen mit den Halogenen (X_2) hergestellt werden (Abb. 12.93, oberste Gleichung). Stickstofftrifluorid (NF_3) ist ein farbloses, stabiles Gas. Von NCl_3 (gelbe Flüssigkeit) über NBr_3 (tiefroter Feststoff) zu NI_3 (tiefroter Feststoff) werden die Verbindungen zunehmend instabiler. Allgemein weisen Stickstofftrihalogenide analog Ammoniak eine tetraedrische (trigonal-pyramidale) Struktur auf.

Phosphortrihalogenide (Abb. 12.93) sind wesentlich stabiler als Stickstofftrihalogenide und werden ebenfalls aus den Elementen synthetisiert. Lediglich PF_3 wird einfacher aus PCl_3 durch Ionenaustausch mit z. B. Calciumfluorid hergestellt. PF_3 ist äußerst giftig, da es mit dem Eisenatom des Hämoglobins eine irreversible Bindung eingeht, sodass dieses für den Sauerstofftransport nicht mehr zur Verfügung steht. Phosphortrichlorid ist eine farblose, stechend riechende, stark ätzende Flüssigkeit. Aufgrund seiner Reaktionsfähigkeit ist es Ausgangsstoff für organische Phosphorverbindungen, die als Weichmacher, Flammschutzmittel, Insektenschutzmittel etc. benötigt werden. Mit Wasser, Alkohol und Laugen reagiert Phosphortrichlorid heftig bis explosionsartig.

Tab. 12.14 Schmelz-/Siedepunkte und geometrische Struktur von Stickstoff-/Phosphorhalogeniden

X	F	Cl	Br	I	geom. Struktur
NX_3	−207 °C/−129 °C farbloses Gas	−40 °C/+71 °C gelbes Öl	> −100°C Explosion tiefrote Kristalle	> −78°C Zersetzung roter Feststoff	
PX_3	−152 °C/−95 °C farbloses Gas	−112 °C/+76 °C farblose Flüssigkeit	−40 °C/+173 °C farblose Flüssigkeit	+61 °C/k.D.v. rote Kristalle	
PX_5	−94 °C/−85 °C farbloses Gas	sublimiert bei +160 °C gelbe Kristalle	+106 °C/k.D.v gelber Feststoff	+41 °C/k.D.v. schwarzer Feststoff	

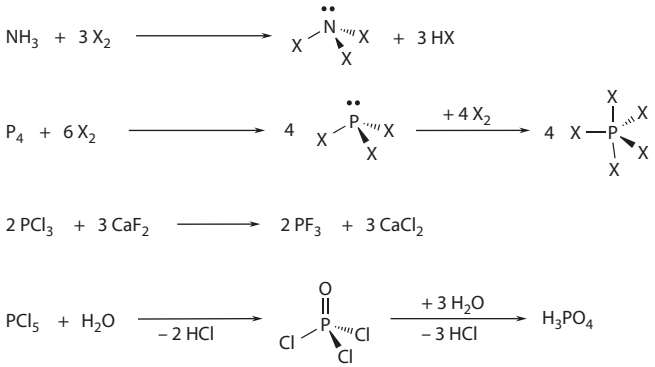


Abb. 12.93 Synthese und Reaktionen von Stickstoff- und Phosphortrihalogeniden

Mit Halogenen reagiert Phosphortrichlorid wie die anderen Phosphortrihalogenide zu Phosphorpentahalogeniden, mit Wasser zu phosphoriger Säure (H_3PO_3). PBr_3 ist ein beliebtes Bromierungsmittel und wird beispielsweise für die Bromierung von Alkoholen zu Alkylbromiden verwendet.

Phosphorpentahalogenide sind ebenfalls von allen Halogenen bekannt, allerdings wegen des größeren Raumbedarfs der fünf Halogenatome weniger stabil als Phosphortrihalogenide. Die Verbindungen können aus den Elementen synthetisiert werden. Phosphorpentafluorid wird am einfachsten durch Austausch der Chloratome von PCl_5 durch die Fluoratome von Arsenpentafluorid hergestellt.

In gasförmigem Zustand weisen Phosphorpentahalogenide trigonal bipyramidale Struktur auf. Analytische Untersuchungen zeigen jedoch, dass die fünf Halogenatome äquivalent sind. Es muss also ein schneller Austausch zwischen den äquatorialen ($\angle$X-P-X = 120°) und den axialen Halogenatomen ($\angle$X-P-X = 180°) erfolgen.

Mit Wasser reagieren Phosphorpentahalogenide zuerst zu Phosphoroxytrihalogeniden und dann zu Orthophosphorsäure. Phosphorpentachlorid wird in der organischen Chemie als Chlorierungsmittel eingesetzt.

12.5.5 Verwendung – Düngemittel, Sprengstoffe, Waschmittelzusätze

12.5.5.1 Düngemittel

Justus von Liebig erkannte bereits im 19. Jhdt., dass Stickstoff-, Phosphor- und Kaliumsalze essenziell für Pflanzen sind. Durch das Abernten von Feldern und Wiesen werden diese den Fluren entzogen, sodass von Jahr zu Jahr die Bodenfruchtbarkeit rasch abnimmt. Bei einer Weizenernte von 8 t pro Hektar werden dem Boden beispielsweise ca. 220 kg Stickstoff, 30 kg Phosphor und 150 kg Kalium entzogen. Diese Elemente müssen dem Boden durch Düngung wieder zugeführt werden, um die Erträge nachhaltig zu sichern.

Das explosionsartige Bevölkerungswachstum seit Einsetzen der Industrialisierung um 1850 ist eine weitere Notwendigkeit für den Einsatz von Mineraldüngern. Die Vorkommen an Chilesalpeter ($NaNO_3$) neigten sich im 19. Jhdt. bereits dem Ende zu, sodass

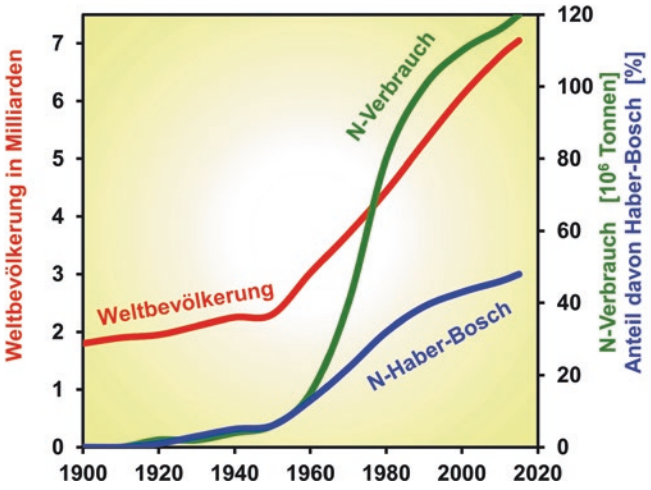


Abb. 12.94 Seit 1980 entwickelt sich der N-Düngerverbrauch parallel zum Bevölkerungswachstum

unbedingt eine Methode gefunden werden musste, um den in der Atmosphäre reichlich vorhandenen elementaren Luftstickstoff in eine für Pflanzen verwertbare gebundene Form überzuführen. Zum Glück gelang es Haber 1908 aus Luftstickstoff Ammoniak zu synthetisieren und der BASF diesen Prozess großtechnisch umzusetzen. Man geht davon aus, dass die Hälfte der heutigen Weltbevölkerung, also ca. 3,5 Mrd. Menschen, durch den Haber-Bosch-Prozess „ernährt" werden (Abb. 12.94, blaue Linie). Oder anders ausgedrückt, jedes zweite Stickstoffatom im menschlichen Körper hat den Haber-Bosch-Prozess durchlaufen.

Darüber hinaus werden nachwachsende Rohstoffe wie Mais und Raps vermehrt zur Produktion von Bioenergie herangezogen. Da nur noch wenig Ackerland neu erschlossen werden kann, ist man auf höhere Ernteerträge, die nur durch intensivere Düngung bestehender landwirtschaftlicher Flächen erreicht werden können, angewiesen. So erzeugt ein Kilogramm Stickstoffdünger einen Mehrertrag von ca. 12 kg Weizen.

Prinzipiell wird zwischen organischen und anorganischen Düngern unterschieden. Zu den organischen Düngern, auch als Wirtschaftsdünger bezeichnet, zählen Mist, Gülle, Jauche, Kompost, Klärschlamm etc., während unter die Rubrik anorganische Dünger großtechnisch hergestellte Mineraldünger wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, synthetischer Harnstoff, Calciumphosphat etc. fallen. Der Vorteil von Mineraldüngern gegenüber Wirtschaftsdüngern ist deren kontrollierte Zusammensetzung und bessere Lagerfähigkeit.

Stickstoff können Pflanzen nur über die Wurzeln in Form von Nitrat- oder Ammoniumionen aufnehmen. Stickstoff ist wichtig für das Pflanzenwachstum und wird letztendlich Bestandteil von Chlorophyll, Proteinen und Enzymen der Pflanzen. Stickstoffmangel äußert sich in gelbgrünen Blättern, Kleinwuchs und kleinen Blüten.

Klassische Stickstoff-Mineraldünger sind Kalkammoniumsalpeter ($CaCO_3 \cdot NH_4NO_3$). Der Vorteil von Nitratstickstoff (NO_3^-) ist seine schnelle Verfügbarkeit, da er mit dem Bodenwasser an die Wurzeln gelangt. Dagegen ist Ammoniumstickstoff (NH_4^+) im Boden weniger mobil. So wird der Großteil des Ammoniumstickstoffs (NH_4^+) im Erdreich durch Bodenbakterien in

Nitratstickstoff umgewandelt (Nitrifikation), was einige Wochen beansprucht. Für ein nachhaltiges Pflanzenwachstum ist ein gleichzeitiges Angebot an Nitrat- und Ammoniumstickstoff von Vorteil, da dadurch eine kontinuierliche N-Versorgung gewährleistet ist.

Amidstickstoff (-CO-NH_2), wie er in Harnstoffdüngern vorliegt, kann nicht direkt von Pflanzen verstoffwechselt werden. Deshalb wird Amidstickstoff durch Bodenbakterien innerhalb weniger Tage in Ammoniumstickstoff umgewandelt, der dann zum Teil noch nitrifiziert wird. Harnstoff versorgt die Pflanze somit langsamer mit Stickstoff als Ammoniumdünger.

Die wichtigsten Stickstoffdünger für den Ackerbau sind Kalkammoniumsalpeter ($CaCO_3 \cdot NH_4NO_3$), Ammoniumsulfatsalpeter ($(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$), Ammoniumsulfat ($(NH_4)_2SO_4$), Kalisalpeter ($KNO_3$) und Harnstoff ($NH_2$-CO-$NH_2$).

Als Adenosintriphosphat (ATP, ▶ Abschn. 20.8) ist Phosphor der Energielieferant von Pflanzenzellen schlechthin und an allen zentralen Stoffwechselvorgängen der Pflanze wie Blüten-, Samen- und Fruchtbildung beteiligt. Außerdem ist Phosphor essenziell für die Zellmembran- und Wurzelbildung. Phosphor nimmt die Pflanze über die Wurzeln als Phosphationen auf. Phosphormangel führt zu roter Blattfärbung.

Phosphathaltige Mineraldünger werden aus Apatit durch Säureaufschluss erhalten. Im Gegensatz zu Chilesalpeter gibt es große natürliche Vorkommen von Apatit in Marokko und im Nahen Osten mit P_2O_5-Gehalten von 5 bis 35 %. Die schwerlöslichen tertiären Rohphosphate [$Ca_3(PO_4)_2$] werden entweder mit Schwefelsäure zu halblöslichem Superphosphat [$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$] mit einem P_2O_5-Gehalt von ca. 20 % oder mit Phosphorsäure zum vollllöslichen Doppelsuperphosphat [$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$] mit einem P_2O_5-Gehalt von ca. 35 % aufgeschlossen. Weltweit werden ca. 45 Mio. Tonnen P_2O_5 in Form von Mineraldünger ausgebracht.

Kalium steuert den Wasserhaushalt von Pflanzen. Über die Kaliumkonzentration werden der osmotische Druck in den Zellen und das Öffnen und Schließen der für die Photosynthese wichtigen Spaltöffnungen reguliert. Kalium führt zu aromatischen, langhaltbaren Früchten und Gemüse. Gerade stärkehaltige Knollen wie Kartoffeln, die eingelagert werden, müssen widerstandsfähig und lange haltbar sein. Kalium wird in Form von Kaliumnitrat (Kalisalpeter, KNO_3) oder Kaliumsulfat (K_2SO_4) gestreut.

In sogenannten Nitrophoska-Volldüngern (Nitro = Nitrat, phos = Phosphor, ka = Kalium, $(NH_4)_2SO_4 \cdot (NH_4)H_2PO_4 \cdot KNO_3$, ◘ Abb. 12.95) werden die einzelnen Mineraldünger vor der Granulation homogenisiert, sodass jedes Düngerkorn die gleiche Zusammensetzung aufweist. Die Einzelbestandteile werden als NPK-Wert auf Basis von N, P_2O_5 und K_2O in Prozenten angegeben. So bedeutet ein NPK-Wert 15-5-10, dass der Dünger 15 % Stickstoff (N), 5 % Phosphorpentoxid (P_2O_5) und 10 % Kaliumoxid (K_2O) enthält.

Der gezielte Einsatz von Mineraldüngern führt zu erhöhten Erträgen, die für die Ernährung der Weltbevölkerung unverzichtbar sind. Übermäßiger Düngereinsatz oder Düngung zum falschen Zeitpunkt muss allerdings vermieden werden, da die Minerale dann von der Pflanze nicht aufgenommen werden können und letztendlich in Grundwasser, Seen, Küstengewässer etc. ausgewaschen werden. Die Folge ist Eutrophierung, d. h. verstärktes Algenwachstum in den Gewässern bis hin zum Fischsterben durch Sauerstoffmangel.

◘ **Abb. 12.95** Nitrophoska-Volldünger versorgen unterschiedlichste Kulturen mit Mineralen (© BASF SE, 2016)

12.5.5.2 Sprengstoffe

Stickstoff resp. Salpetersäure spielt bei der Herstellung von Sprengstoffen wie Trinitrotoluol (TNT, ▶ Abschn. 18.6.3), Trinitroglycerin und Schwarzpulver eine entscheidende Rolle. In organischen Sprengstoffen wie TNT werden die Nitrofunktionen durch Nitrierung von Toluol (▶ Abschn. 18.6.3) mit Nitriersäure (HNO_3/H_2SO_4) eingeführt. Durch die Nitrofunktionen tragen diese Explosivstoffe den für die Detonation erforderlichen Sauerstoff (Oxidationsmittel) bereits auf molekularer Ebene in sich.

In Schwarzpulver, einer Mischung aus Schwefel, Kaliumnitrat und Holzkohle, ist Kaliumnitrat der Sauerstofflieferant, also das Oxidationsmittel, während Schwefel und Holzkohle als korrespondierende Reduktionsmittel (Brennstoff) dienen (◘ Abb. 12.96 und 12.97). Die Explosionswirkung beruht auf der schlagartigen Freisetzung enormer Mengen erhitzter Gase (450 l pro kg Schwarzpulver).

Aber bereits der Stickstoffdünger Ammoniumnitrat weist extrem hohe Sprengkraft aus. Er detoniert ausschließlich zu Gasen. Pro Kilogramm Ammoniumnitrat entstehen nahezu 1000 l Detonationsgase. Eine verheerende Detonation von Ammoniumnitrat

$$16\,C + 10\,KNO_3 + 4\,S \longrightarrow 15\,CO + 5\,N_2 + K_2CO_3 + 4\,K_2SO_3$$

◘ **Abb. 12.96** Bei der Explosion von 1 kg Schwarzpulver entstehen 20 mol Gase

Abb. 12.97 Feuerwerk und Böller – Schwarzpulver sorgt für den lauten Knall (© rcfotostock/Fotolia)

ereignete sich 1921 auf dem Werksgelände der BASF. Ammoniumnitrat ist hygroskopisch und verfestigte sich dadurch in den 20 m hohen Düngemittelsilos, sodass es nicht mehr mit Schaufeln zu entnehmen war.

Die Arbeiter versuchten am Unglückstag in gewohnter Weise, die Halde mit einer kleinen Dynamitsprengung aufzulockern, was letztendlich 5000 t Ammoniumnitrat-Ammoniumsulfat-Gemisch zur Explosion brachte. Durch die Detonation wurden über 500 Arbeiter getötet und Tausende von Menschen obdachlos. Auf dem Werksgelände bildete sich ein 90 m breiter und 20 m tiefer Krater. Der Knall war bis Frankfurt, evtl. sogar im 300 km entfernten München zu hören.

12.5.5.3 Waschmittelindustrie

Lösliche Calciumsalze machen Wasser „hart". Phosphate, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, auch als Natriumtripolyphosphat oder nur Triphosphat bezeichnet ($Na_5P_3O_{10}$), enthärten Wasser. Durch die stärkere Bindung der zweiwertigen Calciumkationen an die fünffach negativ geladenen Triphosphatanionen werden diese gegen die schwächer gebundenen einprotonigen Natriumionen ausgetauscht, wodurch das Wasser „weicher" wird (Abb. 12.98).

So tauscht ein Gramm Triphosphat in etwa 0,2 g Calciumionen gegen Natriumionen aus. Im Unterschied zu den Calciumionen sind Natriumionen nicht imstande, waschaktive Substanzen wie Seifen auszufällen, sodass diese ihre volle Waschkraft entfalten können.

Allerdings gelangen die Phosphate mit dem Abwasser über die Kanalisation in Flüsse, Seen und Meere, wo sie als Dünger für die Wasserpflanzen dienen und insbesondere das Algenwachstum anregen (Eutrophierung).

Abb. 12.99 Geschirrspültabs dürfen bis 2017 Polyphosphate enthalten (© Jultud/Fotolia)

Deshalb ist seit 2013 EU-weit der Einsatz von Phosphaten in Waschmitteln verboten. In Geschirrspülmitteln dürfen sie noch bis 2017 eingesetzt werden (Abb. 12.99). Die Enthärtung des Wassers erfolgt in modernen Waschmitteln durch das Gerüstsilicat Zeolith A (▶ Abschn. 13.4.3), das keine Eutrophierungseffekte zeigt.

12.5.6 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Luftverflüssigung nach Linde, weißer Phosphor, roter Phosphor, Ammoniak, Haber-Bosch-Verfahren, Ammonoxidation, Ostwald-Verfahren, Salpetersäure, Stickoxide, Phosphoroxide, Phosphorsäure, Poplyphosphorsäuren, Düngemittel, Nitrifikation, Wasserenthärtung

Verständnisfragen

Übung 1
Welche physikalischen Eigenschaften weist Stickstoff auf? Wie kommt Stickstoff in der Natur vor?

Übung 2
Erklären Sie das Prinzip der Luftverflüssigung nach Linde.

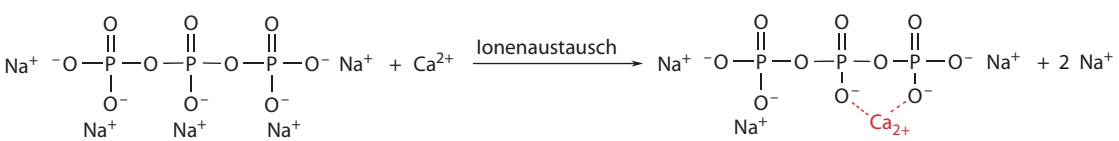


Abb. 12.98 Natriumtripolyphosphat enthärtet Wasser durch Austausch von Ca- und Mg-Ionen durch Natriumionen

Übung 3
Warum kommt Phosphor in der Natur nicht elementar vor? Wie wird er technisch hergestellt?

Übung 4
Wofür werden jährlich 180 Mio. Tonnen Ammoniak benötigt?

Übung 5
Nach welchem Verfahren wird Ammoniak großtechnisch hergestellt?

Übung 6
Wer war Fritz Haber?

Übung 7
Nach welchem Verfahren wird Salpetersäure hergestellt? Wofür wird Salpetersäure benötigt?

Übung 8
Phosphorsäure hat welche Strukturformel? Warum ist Phosphorsäure (H_3PO_4) eine dreiprotonige Säure, Phosphonsäure (H_3PO_3) dagegen nur eine zweiprotonige Säure? Erklären Sie dies anhand der Strukturformeln.

Übung 9
Weshalb ist Phosphorsäure für die Düngemittelindustrie von so großer Bedeutung?

Übung 10
Pentanatriumtriphosphat enthärtet Wasser effektiv. Was ist das Wirkprinzip?

12.6 Gruppe 16 – Chalkogene, wichtige Bestandteile von Erzen und Mineralien

Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se), Tellur (Te) und Polonium (Po) verfügen als Elemente der 16. Gruppe des Periodensystems (◘ Abb. 12.100) über sechs Valenzelektronen (s^2p^4). Sauerstoff und Schwefel sind Nichtmetalle. Auf die Halbmetalle Selen und Tellur und das radioaktive Metall Polonium wird in ▶ Abschn. 13.6 eingegangen.

12.6.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung

12.6.1.1 Sauerstoff

12.6.1.1.1 Vorkommen

Sauerstoff ist mit 0,8 % das dritthäufigste Element im Universum und mit 49,4 % das weitaus häufigste Element der Erdkruste. So besteht die Atmosphäre aus 21 Vol.-% (23,2 %) elementarem Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) aus 88,9 % gebundenen Sauerstoff. Weitverbreitete Gesteine und Minerale wie Silicate, Sulfate, Phosphate und Quarz enthalten ebenfalls Sauerstoff in großen Mengen. Als Hauptelement des menschlichen Körpers (◘ Abb. 1.3) trägt Sauerstoff 65 % zum Körpergewicht bei.

12.6.1.1.2 Eigenschaften

Sauerstoff (◘ Tab. 12.15) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das unter −183 °C als hellblaue Flüssigkeit kondensiert und bei −218 °C kristallisiert. In der Natur kommen drei Isotope des

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu	
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*	

◘ **Abb. 12.100** Sauerstoff und Schwefel – klassische Nichtmetalle und Elemente der sechsten Hauptgruppe

Tab. 12.15 Physikalische Eigenschaften der Elemente Sauerstoff und Schwefel

Element	O	S
Kernladungszahl	8	16
Relative Atommasse [g/mol]	16,00	32,07
Elektronegativität	3,44	2,58
Kovalenzradius [pm]	66	104
Ionenradius [pm]	124 (–II, 4)	170 (-II, 6) 43 (+VI, 6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1311	999
Oxidationszahl	–I, **–II**	**+VI**, +IV, +II, –II
Siedepunkt [°C]	–183	445
Schmelzpunkt [°C]	–218	119
Dichte [g/l]	1,33	2060
Entdecker	Priestley, Scheele, 1774	Altertum
Häufigkeit Erdhülle	49,4 %	480 ppm
Häufigkeit Atmosphäre	21,0 Vol.-%	0,1 Vol.-ppm

Sauerstoffs vor: ^{16}O (99,76 %), ^{17}O (0,04 %) und ^{18}O (0,2 %). Bei 20 °C lösen sich ca. 6,3 ml Sauerstoff in Wasser. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Damit Fische überleben können, müssen Gewässer einen Mindestgehalt von ca. 3 ml Sauerstoff pro Liter Wasser aufweisen.

Sauerstoff ist ein sehr reaktives Element, das mit fast allen Elementen (außer He, Ne, Ar, Kr) Verbindungen eingeht, wenngleich die Reaktionen mit Edelmetallen und Halogenen langsam erfolgen. Die bevorzugte Oxidationsstufe von Sauerstoff ist –II. Mit Alkali- und Erdalkalimetallen bildet es **Oxide** (Na_2O, MgO, $OZ_O = -II$), **Peroxide** (Na_2O_2, BaO_2, $OZ_O = -I$) und **Hyperoxide** (KO_2, CsO_2, $OZ_O = -1/2$). Während Metalloxide sich in Wasser alkalisch lösen, ergeben Nichtmetalloxide mit Wasser saure Lösungen.

Sauerstoff ist eines der wenigen Gase, die von einem Magnetfeld angezogen werden. Dieses paramagnetische Verhalten (▶ Abschn. 14.1.4) ist auf ungepaarte Elektronen zurückzuführen. Mit der Lewis-Formelschreibweise (Abb. 12.101, links) sind ungepaarte Elektronen nicht erkennbar. Einen tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffmoleküls erlaubt die Molekülorbitaltheorie. Molekülorbitale (MO) entstehen durch Überlagerung von Atomorbitalen (AO), was mathematisch einer Addition (bindende Wirkung) resp. Subtraktion (antibindende Wirkung) der Schrödinger-Wellengleichungen (▶ Abschn. 2.6) der Atomorbitale entspricht. Generell gilt, dass Atomorbitale nur dann miteinander zu Molekülorbitalen wechselwirken können, wenn sie in etwa die gleiche Energie und Symmetrieform aufweisen.

Aufgrund des Energieerhaltungssatzes geht bei der Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen keine Energie

Abb. 12.101 Die Lewis-Formel des Sauerstoffmoleküls (links) erklärt nicht dessen diradikalischen Charakter

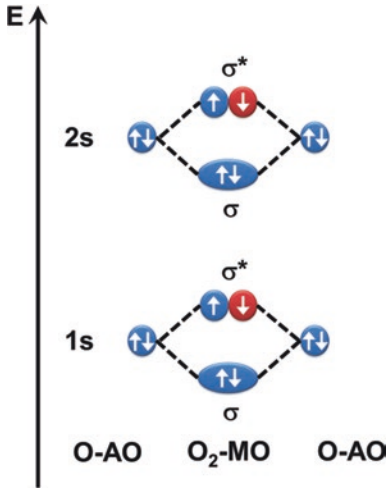


Abb. 12.102 Überlagerung der Atomorbitale (AO) zu bindenden (σ) und antibindenden (σ^*) Molekülorbitalen (MO); die Wechselwirkung der s-Orbitale trägt nichts zur Bindungsordnung des Sauerstoffmoleküls bei

verloren. Da die Energieunterschiede zwischen den O-Atomorbitalen sehr groß sind, wechselwirken separat voneinander jeweils die 1s-, 2s- und die drei 2p-Orbitale der beiden Sauerstoffatome zu Molekülorbitalen.

Die insgesamt sechszehn Elektronen der beiden Sauerstoffatome füllen die Molekülorbitale des Sauerstoffmoleküls nach steigender Energie und gemäß der Hundschen Regel (▶ Abschn. 3.3) auf. Letztere besagt, dass Orbitale gleicher Energie (entartete Orbitale) nur dann mit einem zweiten Elektron besetzt werden, wenn alle anderen entarteten Orbitale bereits einfach belegt sind.

Die 1s- und 2s-Orbitale der beiden Sauerstoffatome haben kugelförmige Gestalt und überlagern im Sauerstoffmolekül zu je einem bindenden (σ, Anziehung) und antibindenden (σ^*, Abstoßung) Molekülorbital (Abb. 12.102). Zur O-O-Bindungsachse rotationssymmetrische MO werden als Sigma-Orbitale (σ) bezeichnet. Das bindende MO, das aus AO mit gleichen mathematischen Vorzeichen hervorgeht, erhöht die Elektronendichte zwischen den O-Atomen und ist energieärmer als die entsprechenden s-Atomorbitale des Sauerstoffs. Das antibindende, mit Asterisk versehene, σ^*-MO dagegen weist einen Knotenpunkt entlang der O-O-Bindungsachse auf, d.h. zwei Sauerstoff-AO mit unterschiedlichem mathematischen Vorzeichen überlagern sich und schwächen dadurch die Elektronendichte zwischen den O-Atomkernen (Abb. 12.102).

Da der Energiegewinn der bindenden σ-O_2-MO durch die energetisch ungünstigen antibindenden σ^*-MO wieder aufgehoben wird, und sowohl die bindenden als auch die anti-bindenden MO mit je zwei Elektronen besetzt sind, tragen die Wechselwirkungen der 1s- und 2s-AO der Sauerstoffatome nichts zur Molekülbildung bei (Abb. 12.102).

Zielführender sind da die Wechselwirkungen der drei entarteten p-Orbitale. Von den drei energetisch entarteten 2p-Orbitalen des Sauerstoffatoms ist eines doppelt und zwei einfach mit Elektronen besetzt. Abbildung 12.103 zeigt die entstehenden Molekülorbitale (links) und gibt rechts die Energielevel der Wechselwirkungen schematisch wieder. Die positive Überlagerung der beiden p_z-Orbitale ergibt ein bindendes, energetisch

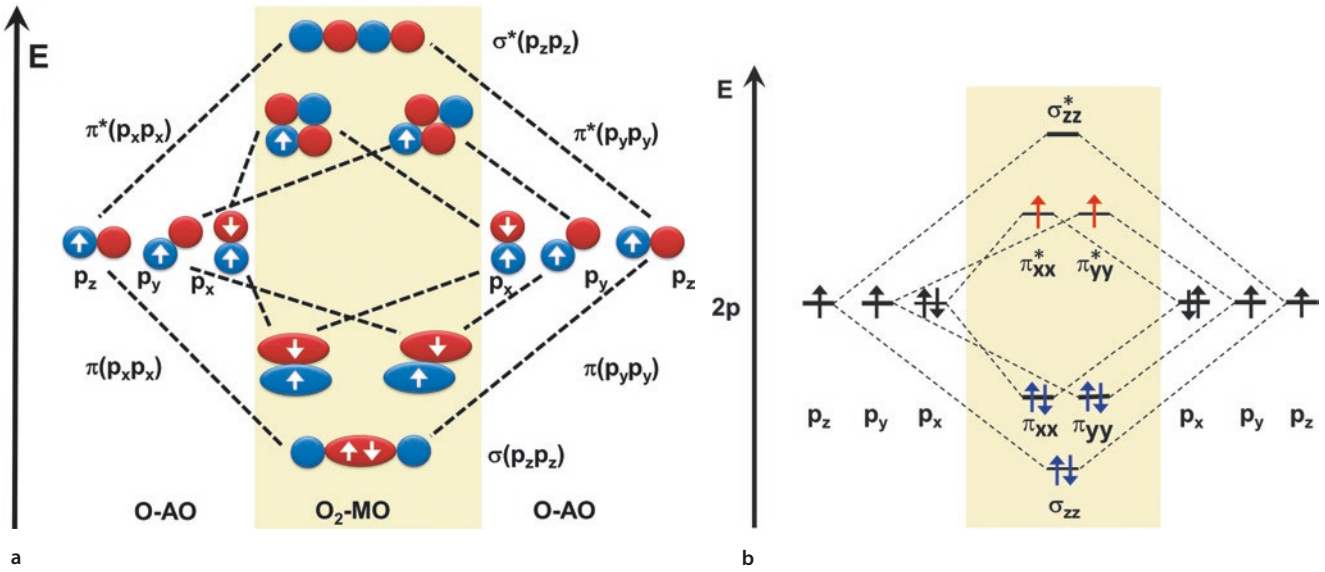


Abb. 12.103 Wechselwirkungen der energetisch entarteten 2p-Atomorbitale der Sauerstoffatome im Sauerstoffmolekül

tiefliegendes, rotationssymmetrisches $\sigma(p_zp_z)$ oder σ_{zz}-Molekülorbital. Die negative Überlagerung dagegen ein energetisch entsprechend hoch liegendes antibindendes $\sigma^*(p_zp_z)$ oder σ^*_{zz} Molekülorbital.

Die analogen bindenden und antibindenden Wechselwirkungen der p_x und p_y-Orbitale sind ebenfalls in Abb. 12.103 illustriert. Diese Molekülolorbitale (MO) sind nicht rotationssymmetrisch entlang der O-O-Bindung und werden deshalb als π-MO bezeichnet.

Die einzelnen Sauerstoffatome des Sauerstoffmoleküls weisen in der Valenzschale die Elektronenkonfiguration $2s^22p^4$ auf. Somit befinden sich in den drei p-Orbitalen pro Sauerstoffatom jeweils vier Elektronen (Abb. 12.103), sodass in den durch Wechselwirkung der 2p-Orbitale resultierenden sechs MO (Abb. 12.103, gelb hinterlegt) des Sauerstoffmoleküls insgesamt acht Elektronen Platz finden müssen. Dazu füllt man die MO nach steigender Energie mit Elektronen auf. Abbildung 12.103b zeigt deutlich, dass sechs der 2p-Elektronen in drei bindenden MOs zu liegen kommen (blaue Pfeile), während die restlichen zwei Elektronen unter Beachtung der Hundschen Regel die beiden antibindenden π^*_{xx}- und π^*_{yy}-MOs jeweils einfach besetzen (rote Pfeile). Diese beiden **ungepaarten Elektronen** mit gleich gerichtetem Elektronenspin (beide Pfeile zeigen in die gleiche Richtung) erklären letztendlich den **Paramagnetismus** des natürlich vorkommenden Sauerstoffs.

Die Bindungsordnung (BO) errechnet sich aus der Differenz der Anzahl der Elektronen in bindenden π-Molekülorbitalen (blaue Pfeile) minus der Anzahl der Elektronen in antibindenden π^*-Molekülorbitalen (rote Pfeile) dividiert durch zwei, schließlich besteht eine chemische Bindung aus zwei Elektronen. So errechnet sich für das Sauerstoffmolekül eine Bindungsordnung von BO = (6 – 2)/2 = 2, was mit dem Doppelbindungscharakter des Sauerstoffmoleküls in der Lewis-Formel (Abb. 12.101, links) übereinstimmt.

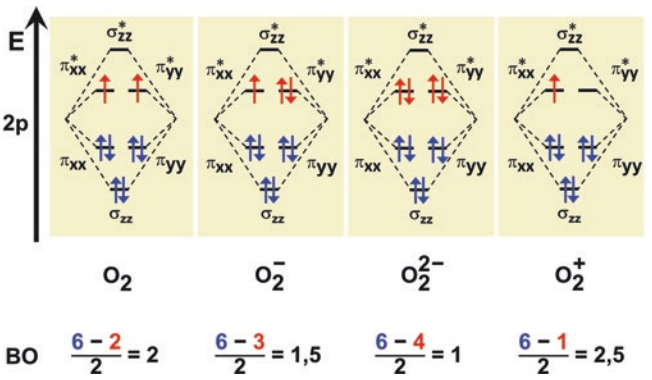


Abb. 12.104 Bindungsverhältnisse in Sauerstoff (**a**), Hyperoxidanion (**b**), Peroxidanion (**c**) und Dioxygenylkation (**d**)

Das MO-Modell von Sauerstoff beschreibt anschaulich, wie eine Ionisierung des Sauerstoffmoleküls die Bindungsordnung verändert. In Oxidanionen wie dem Hyperoxidanion (O_2^-) in Kaliumhyperoxid (KO_2) oder dem Peroxidanion (O_2^{2-}) in Bariumperoxid (BaO_2) nimmt die Anzahl der Elektronen in den antibindenden π^*-MO zu und dadurch die BO und Bindungsenergie im Vergleich zu molekularem Sauerstoff (O_2) ab (Abb. 12.104 und Tab. 12.16). Der Bindungsabstand zwischen den O-Atomen nimmt dagegen mit abnehmender Bindungsordnung zu. Das Dioxygenylkation (Abb. 12.104d) hat dagegen nur ein Elektron in antibindenden MO, wodurch die BO auf 2,5 ansteigt und die Bindungsenergie zunimmt. Der Bindungsabstand zwischen den O-Atomen nimmt folgerichtig ab.

12.6.1.1.3 Singulett- und Triplettsauerstoff

Gemäß der MO-Theorie verfügt Sauerstoff im Grundzustand, also im energieärmsten Zustand, über zwei ungepaarte Elektronen mit gleichgerichtetem Spin, symbolisiert durch die parallele

Tab. 12.16 Bindungsordnung, -länge und -energie von Dioxygenylkation, Sauerstoff, Hyperoxidanion und Peroxidanion

Molekül	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Bezeichnung	Dioxygenylkation	Sauerstoffmolekül	Hyperoxidanion	Peroxidanion
Bindungsordnung (BO)	2,5	2	1,5	1
Bindungslänge [pm]	112	120	126	149
Bindungsenergie [kJ/mol]	632	493	398	139

Pfeilrichtung der beiden Elektronen (Abb. 12.103). Dieser Spinzustand des Sauerstoffmoleküls wird als Triplettzustand bezeichnet und kann mit $^3O_2(\uparrow\uparrow)$ oder $^3O_2$ indiziert werden.

Der Triplettzustand beschreibt somit ein diradikalisches (zwei ungepaarte Elektronen) Sauerstoffmolekül, dessen paramagnetischer Charakter in der Lewis-Valenzschreibweise (Abb. 12.101, links) nicht wiedergegeben wird. Korrekter wäre die rechte Schreibweise in Abb. 12.101, die sich aber nach den Regeln von Lewis nicht herleitet, sondern Erkenntnisse der MO-Theorie berücksichtigt. Radikale sind Atome oder Moleküle mit einem ungepaarten Valenzelektron. Diradikale weisen zwei ungepaarte Valenzelektronen auf.

Singulettsauerstoff

Durch Energiezufuhr kann Triplettsauerstoff $^3O_2(\uparrow\uparrow)$ zu Singulettsauerstoff (lat. für einzeln) angeregt werden. $^1O_2(\uparrow\downarrow)$ weist zwei antiparallele Elektronenspins (Pfeile) auf. Der Spinzustand S des Singulettsauerstoffmoleküls (Index 1 links oben) errechnet sich zu $S = 2 \cdot [(+1/2) + (-1/2)] + 1 = 1$. Singulettsauerstoff ist diamagnetisch, da keine ungepaarten Elektronen vorliegen. Nach der Hundschen Regel ist Singulettsauerstoff ($^1O_2$) energiereicher als Triplettsauerstoff ($^3O_2$), sodass für die Spinumkehr pro Mol Sauerstoff ca. 94,5 kJ aufgebracht werden müssen (Abb. 12.105).

Wird Triplettsauerstoff mit 157,6 kJ/mol angeregt entsteht eine noch energiereichere Singulettvariante, mit zwei ungepaarten Elektronen bei anti-parallelem Spin. Chemisch kann Singulettsauerstoff durch die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Natriumhypochlorit hergestellt werden.

$$H_2O_2 + NaOCl \rightarrow {}^1O_2(\uparrow\downarrow) + NaCl + H_2O$$

Singulettsauerstoff ist energiereicher und deshalb reaktiver als Triplettsauerstoff. Er wird in der organischen Chemie als hochreaktives Oxidationsmittel verwendet. Der Übergang von kurzlebigen Singulettsauerstoff in den stabilen Triplettzustand erfolgt durch Kollision zweier Singulettsauerstoffmoleküle und Elektronenaustausch untereinander. Der Energieüberschuss des Singulettsauerstoffes wird dabei als langwelliges rotes Chemolumineszenz-Licht abgestrahlt.

$$^1O_2(\uparrow\downarrow) + {}^1O_2(\uparrow\downarrow) \rightarrow {}^3O_2(\uparrow\uparrow) + {}^3O_2(\downarrow\downarrow) + h \cdot v$$

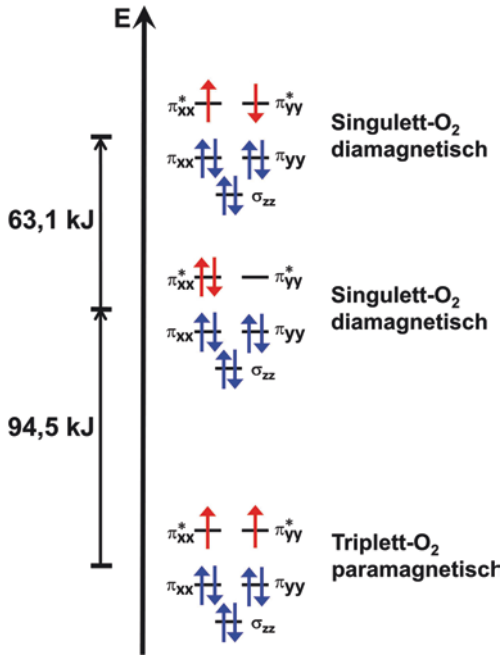


Abb. 12.105 Energielevel von Triplettsauerstoff und den beiden Singulettsauerstoffmolekülen

12.6.1.1.4 Herstellung

Pro Jahr erzeugen Pflanzen über 300 Mrd. Tonnen Sauerstoff durch Photosynthese (▶ Abschn. 20.8). Ein ausgewachsener Laubbaum produziert täglich ca. 10 kg Sauerstoff, was dem Sauerstoffbedarf von 10 Menschen entspricht.

Großtechnisch wird reiner Sauerstoff durch Luftverflüssigung nach Linde (▶ Abschn. 12.5.1.2) und anschließender Rektifikation (▶ Abschn. 7.1.1.4) gewonnen. Im Labor können bei Bedarf kleinere Mengen durch katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid ($2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$) oder durch thermische Zersetzung von Kaliumchlorat ($2\,KClO_3 \rightarrow 2\,KCl + 3\,O_2$) erzeugt werden.

12.6.1.1.5 Ozon

Eigenschaften

Ozon (O_3) besteht aus drei Sauerstoffatomen. Es ist ein blassblaues, giftiges Gas von stechend-scharfem Geruch mit einer Dichte von 1,46 g/ml und einem Siedepunkt von −112 °C. Ozon ist im flüssigen Zustand hochexplosiv, wobei es unter Freisetzung von 285 kJ/mol Energie zu Sauerstoff zerfällt ($2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$). Die Halbwertszeit des Ozons beträgt bei −50 °C ca. 90 Tage und bei 20 °C drei Tage.

Struktur

Der O-O-O-Bindungswinkel beträgt 116,8° und die Bindungslängen zwischen den Sauerstoffatomen 128 pm (Abb. 12.106). Die O-O-Bindungslängen sind somit kürzer als eine O-O-Einfachbindung (148 pm) und länger als eine O=O-Doppelbindung (120 pm). Plastisch gesprochen liegt eine Eineinhalb-Bindung vor, was auch mit den Lewis-Resonanzstrukturformeln übereinstimmt (Abb. 12.107). Eine Dreieckstruktur (120° Bindungswinkel) mit O-O-Einfachbindungen (148 pm) erfüllt zwar die

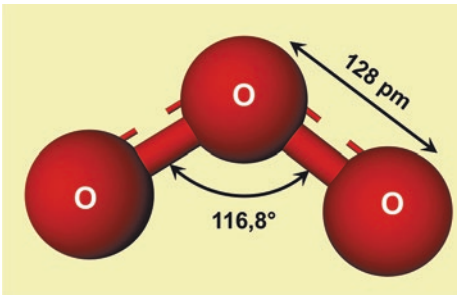


Abb. 12.106 Ozon (O_3) – Molekül mit gewinkelter Struktur

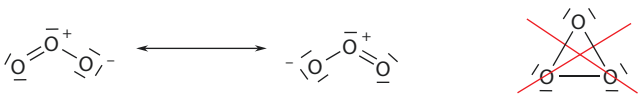


Abb. 12.107 Resonanzstrukturformeln von Ozon – Ausschluss der „Dreiecksformel"

8-Elektronenregel, ist jedoch mit den empirisch ermittelten O-O-Abständen und dem Bindungswinkel des Ozons nicht im Einklang.

Herstellung

Da Ozon eine energiereiche, labile Verbindung ist, kann es nicht über längere Zeit gelagert und erst recht nicht in Stahlflaschen bezogen werden. Deshalb wird Ozon bei Bedarf vor Ort „frisch" produziert.

Der für die Ozonherstellung erforderliche atomare Sauerstoff wird durch Spaltung von Sauerstoffmolekülen mit dem Siemens'schen Ozonisator erzeugt. Der Ozonisator besteht aus zwei ineinander gestaffelten Glasrohren, die auf den Innenseiten mit Metall (Abb. 12.108, blau und rot) beschichtet sind. Die Metallschichten werden mit niederfrequenter Hochspannung von 20.000 V beladen, sodass zwischen Kathode und Anode Koronaentladung (Plasmaentladung) auftritt. Durch den Apparat strömt trockener Sauerstoff, der durch die Koronaentladung in atomaren Sauerstoff gespalten wird ($O_2 \rightarrow 2O$). Die hochreaktiven Sauerstoffatome reagieren mit nicht gespaltenen Sauerstoffmolekülen zu Ozon ($O_2 + O \rightarrow O_3$), das in einer nachgeschalteten Kühlfalle auskondensiert wird. Zur Erhöhung der Ozonausbeute (Umsatz ca. 15 %) werden die Außenwände des Ozonisators mit Wasser gekühlt.

Stratosphärenozon

Leben konnte erst vor 400 Mio. Jahren vom Wasser an Land wechseln, als sich ein genügend starker Ozonschutz in der Stratosphäre aufgebaut hatte, der die Lebewesen vor der aggressiven

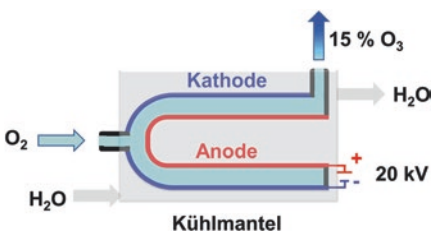


Abb. 12.108 Siemens' scher Ozonisator zur Erzeugung von Ozon aus Sauerstoff

$$O_2 + \text{UV-C} \longrightarrow O + O$$
$$2\,O + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,O_3$$
$$3\,O_2 + \text{UV-C} \longrightarrow 2\,O_3$$

Abb. 12.109 Entstehung von Ozon in der Stratosphäre durch UV-C-Strahlung

UV-Strahlung schützte. Stratosphärisches Ozon entsteht durch Spaltung von Sauerstoffmolekülen in Sauerstoffatome durch kurzwellige, hochenergetische UV-C-Strahlung (100–280 nm). Die Sauerstoffatome reagieren dann mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon (Abb. 12.109). Sämtliches Ozon der Erdatmosphäre (9 Mrd. Tonnen) würde auf der Erdoberfläche bei Normaldruck eine Schichtdicke von lediglich drei Millimetern einnehmen. Zu Ehren des Ozonforschers Dobson wird eine Ozonschichtdicke von 0,01 mm als eine Dobson-Einheit (DU, Dobson-Unit) definiert. Der Gehalt sämtlichen Ozons in der Stratosphäre beträgt somit 300 DU.

UV-B-Strahlung (280–320 nm) spaltet Ozon in Sauerstoffmoleküle und -atome, die dann mit weiteren Ozonmolekülen zu Sauerstoffmolekülen reagieren (Abb. 12.110). Im Laufe der Zeit hat sich ein Gleichgewicht zwischen ozonaufbauenden (UV-C-Strahlung) und ozonabbauenden Prozessen (UV-B-Strahlung) in der Stratosphäre eingestellt, mit einer maximalen Ozonkonzentration in 25 bis 35 km Höhe. Oberhalb ist die Sauerstoffkonzentration zu gering, unterhalb ist die UV-C-Strahlung nicht mehr intensiv genug, um Ozon zu bilden. Da ozonaufbauende und ozonabbauende Reaktionen den energiereichen Anteil der UV-Strahlung absorbieren, ist überhaupt erst Leben auf Land möglich.

Dieses Gleichgewicht ist in den letzten 50 Jahren durch anthropogene (griech. für durch den Menschen verursacht) Effekte aus der Balance geraten (▶ Exkurs 12.7). So führten insbesondere Kühlmittel auf Basis von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW), (▶ Abschn. 16.1.5) wie z. B. Freon-11 ($CFCl_3$) zu Ende des 20 Jhdt. zu einer Absenkung des Ozongehalts in der Antarktis (Südpol), was gemeinhin als Ozonloch bekannt ist. FCKW gelangen in die Stratosphäre und spalten unter der Einwirkung von UV-Strahlung bereitwillig Chlorradikale (Cl·) ab, die dann in einem katalytischen Prozess über 1000 Ozonmoleküle in Sauerstoffmoleküle spalten (Abb. 12.111 und 12.112).

$$O_3 + \text{UV-B} \longrightarrow O_2 + O$$
$$O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2$$
$$2\,O_3 + \text{UV-B} \longrightarrow 3\,O_2$$

Abb. 12.110 Abbau des Ozons in der Stratosphäre durch UV-B-Strahlung

$$Cl\bullet + O_3 \longrightarrow ClO\bullet + O_2$$
$$O_3 + \text{UV-B} \longrightarrow O_2 + \bullet O\bullet$$
$$ClO\bullet + \bullet O\bullet \longrightarrow Cl\bullet + O_2$$
$$2\,O_3 + \text{UV-B} \longrightarrow 3\,O_2$$

Abb. 12.111 Mechanismus des katalytischen Ozonabbaus in der Stratosphäre durch Chlorradikale

12

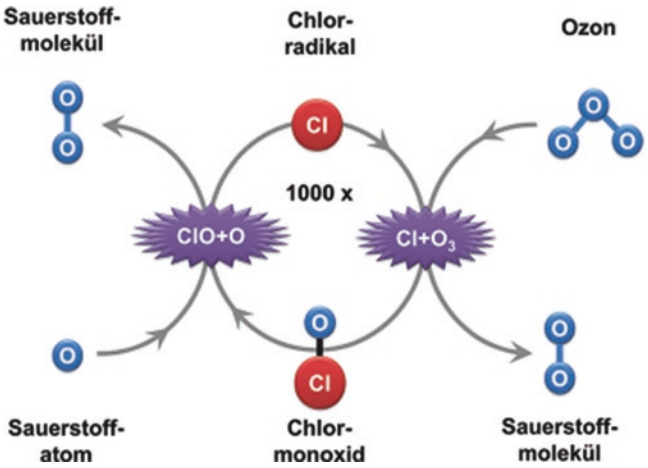


Abb. 12.112 Katalysewirkung von Chlorradikalen beim Ozonabbau

Exkurs 12.7

Ozonloch

Ozon bildet sich insbesondere an der Äquatorregion, da dort die Sonne über das Jahresmittel am intensivsten ist. Durch Luftzirkulation wird das Ozon aus der Äquatorregion in Richtung Pole transportiert. Da sich in den Wintermonaten ein stabiler Wirbel um dem Südpol (Antarktis) bildet, und dadurch ein Austausch mit der restlichen Erdatmosphäre kaum gegeben ist, dünnt dort der Ozongehalt während der Wintermonate aus und es bildete sich insbesondere in den 1990er Jahren das gefürchtete Ozonloch. Die in den 1970er Jahren in die Umwelt freigesetzten FCKW führten in der Antarktis zu einem Abbau der Ozonkonzentration von 320 DU in 1960 zu lediglich 100 DU in den 1990er Jahren.

Im antarktischen Frühling löst die vermehrte Sonneneinstrahlung den antarktischen Luftwirbel auf, sodass während der Sommermonate der Ozongehalt in der Antarktis wieder anstieg, jedoch auf der Südhalbinsel über bewohnten Gebieten, wie z. B. Australien, zu geringeren Ozongehalten führte.

Die dadurch vermehrt die Stratosphäre durchdringende UV-B-Strahlung führte nachweislich zu einem zehnfachen Anstieg des malignen Melanoms (schwarzer Hautkrebs). Der Verzicht auf ausgiebige Sonnenbäder insbesondere um die Mittagszeit, das Vermeiden von Sonnenbränden, das Tragen von Kleidung und das Auftragen von Sonnencreme bietet Schutz vor den negativen Auswirkungen der UV-B-Strahlung. Seitdem weitestgehend auf die Verwendung von Ozonschadstoffen wie Fluorkohlenwasserstoffen (FCKW) verzichtet wird, hat sich der Ozonabbau in den Wintermonaten auf der Südhalbkugel erheblich verringert.

Bodennahes Ozon

Während Ozon in der Stratosphäre die Erde vor schädlicher UV-C und UV-B-Strahlung schützt, sind erhöhte Ozonkonzentrationen in Erdnähe gesundheitsschädlich. Messungen ergeben, dass der Ozongehalt im Sommer insbesondere in ländlichen Gegenden stark ansteigt. Wie kann das sein?

Das durch Autoabgase und durch Kraftwerke emittierte Stickstoffdioxid (NO_2) begünstigt erhöhte Ozonwerte in Bodennähe. Stickstoffdioxid zerfällt durch energiearme UV-A-Strahlung (320–380 nm), wie sie verstärkt an heißen Sommertagen auf der Erde ankommt, in Stickstoffmonoxid (NO) und atomaren Sauerstoff (O). Die hochreaktiven Sauerstoffatome reagieren dann mit Sauerstoffmolekülen (O_2) zu Ozon (O_3). Da Ozon wiederum

$$NO_2 + \text{UV-A} \longrightarrow NO + O$$
$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$
$$O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2$$

Abb. 12.113 Auf- und Abbau von bodennahem Ozon durch Stickstoffdioxid (Autoabgas)

mit Stickstoffmonoxid zu den Ausgangstoffen Sauerstoff und Stickstoffdioxid abreagiert, bildet sich mit der Zeit ein stationäres Gleichgewicht zwischen ozonaufbauender und -abbauender Reaktion und somit der Ozonkonzentration in Bodennähe (Abb. 12.113).

Summa summarum verstärkt die auf der Erde ankommende UV-A-Sonneneinstrahlung die Ozonbildung, was mit dem empirischen Befund übereinstimmt, dass in den Sommermonaten zwischen 15 und 18 Uhr die Ozonkonzentration in Bodennähe generell am höchsten ist. Da in der Stadt und gerade an verkehrsreichen Straßen der Stickstoffmonoxidgehalt (NO) aus Verkehrsabgasen hoch ist, findet dort aber auch erhöhter Ozonabbau statt.

Mit der Zeit verfrachtet der Wind das NO_2 der Stadt in ländliche verkehrsarme Gegenden, was dort die Bildung des Ozons begünstigt. Wegen des fehlenden NO der Autoabgase wird weit langsamer Ozon abgebaut, sodass der Ozongehalt auf dem Land oft höher ist als in der Stadt.

Ozon wirkt reizend auf Schleimhäute (Augen, Atemwege, Lunge) und sich negativ auf die körperliche Leistungsfähigkeit aus. Erhöhte Ozonwerte sind insbesondere für Asthmatiker und Kinder belastend, da diese einen höheren Sauerstoffbedarf haben als Erwachsene und somit häufiger atmen. Die Beeinträchtigungen nehmen mit steigender Ozonkonzentration, Einwirkungsdauer und erhöhter körperlicher Aktivität zu.

Es wird ein maximaler Ozongehalt von 120 µg/m³ Luft (8-h-Mittelwert) angestrebt. Ab 180 µg/m³ (1-h-Mittelwert) wird die Bevölkerung informiert und ab 240 µg/m³ (1-h-Mittelwert) vor den schädlichen Wirkungen des Ozons gewarnt. Da Stickoxide hauptsächlich für bodennahes Ozon sind, wurden allgemein die Grenzwerte für den Stickoxidausstoß (60 mg/km für Ottomotor, 80 mg/km für Dieselmotor) von Dieselmotoren (EURO 6) stark reduziert. Bei sehr hohen Ozonwerten kann ggf. die Benutzung von Fahrzeugen eingeschränkt werden (Abb. 12.114).

12.6.1.1.6 Verwendung von Sauerstoff

Beim Sauerstoffeinblasen nach dem Linz-Donawitz-Verfahren zum Frischen von Eisen (▶ Abschn. 14.7.1) wird kohlenstoffreiches Roheisen unter großer Wärmeentwicklung in kohlenstoffarmen Stahl überführt. Zusätzlich werden Verunreinigungen wie Silicium, Mangan, Schwefel, Phosphor etc. aufoxidiert, die dann als Schlacke auf dem flüssigen Eis schwimmen. Luft kann dafür nicht verwendet werden, da wegen des Stickstoffanteils unerwünschte Metallnitride entstehen würden.

Weitere Verwendungen von Sauerstoff sind:

- Treibstoff in der Raketentechnik,
- Klärmittel für Abwasseranlagen,
- Bestandteil von Narkosegasen,
- Therapiemaßnahme bei eingeengten Atemwegen, Lungenödemen, Bronchiolitis etc.,
- autogenes Schweißen und Schneiden von Metallen.

Abb. 12.114 Umweltzonen – Gebiete, in denen das Befahren nur mit emissionsarmen Fahrzeugen erlaubt ist (© FM2/Fotolia)

12.6.1.2 Schwelel

12.6.1.2.1 Vorkommen

Die Vorkommen von elementarem Schwefel werden auf ca. 600 Mio. Tonnen geschätzt. Er kommt gediegen als Schwefelblüte (S_8) auf Sizilien, Japan und in Nordamerika vor. In Louisiana und Texas gibt es Lagerstätten von elementarem Schwefel in 400 m Tiefe mit einer Mächtigkeit von bis zu 100 m. Sulfidische Erze, die je nach Optik von den Bergmännern umgangssprachlich als Kiese, Glanze oder Blenden klassifiziert werden, und Sulfate wie z. B. Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Anhydrit ($CaSO_4$), Bittersalz ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) und Baryt (Schwerspat, $BaSO_4$) kommen ubiquitär vor (Abb. 12.117).

Schwefel ist darüber hinaus auch ein essenzielles Element der belebten Natur. Als Bestandteil schwefelhaltiger Aminosäuren und Proteine ist es beispielsweise in Haaren, Nägeln, Horn, Muskeln, Eiern etc. anzutreffen.

12.6.1.2.2 Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften von Schwefel sind in Tab. 12.15 aufgeführt. Bei Raumtemperatur liegt elementarer Schwefel in fester, kristalliner Form als kronenförmige S_8-Moleküle (α-Schwefel) vor. Die einzelnen S-Atome sind über Einfachverbindungen miteinander verknüpft. Der S-S-S-Bindungswinkel in der S_8-Kronenform beträgt 108°, die S-S-Bindungslänge 206 pm (Abb. 12.115). α-Schwefel ist hellgelb, kristallin und spröde.

Weitere allotrope Formen des Schwefels (Abb. 12.116):

- Ab 96 °C ordnen sich die S_8-Kronen im Kristall um. Aus orthorhombischem α-S_8 wird weniger dichter, monokliner ß-S. Ab 119 °C schmilzt Schwefel. Vom flüssigen Schwefel sind drei allotrope Formen bekannt:

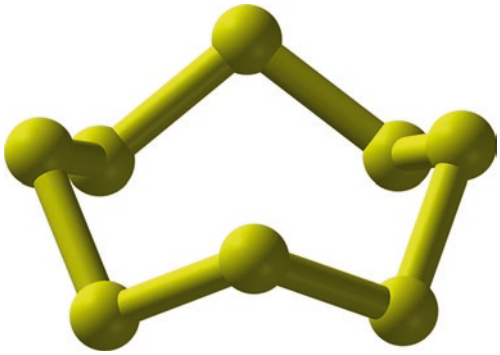


Abb. 12.115 Kronenform des α- und β-Schwefels (© Ben Mills – Schwefelkrone, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cyclooctasulfur-above-3D-balls.png)

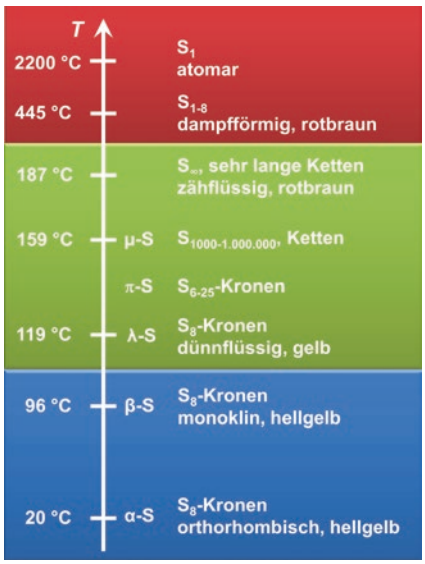


Abb. 12.116 Schwefel ist das Element mit den meisten allotropen Formen

- Ab 119 °C schmilzt β-S zu einer hellgelben, leicht beweglichen Flüssigkeit (λ-Schwefel), wobei zunächst die S_8-Ringe erhalten bleiben.
- Ab 159 °C wechselt die Farbe nach braun (π-Schwefel) und die Viskosität nimmt zu. π-Schwefel ist ein Gemisch von Ringen mit 6 bis 25 Schwefelatomen und parallel formen sich auch Schwefelketten (μ-Schwefel).
- Bei 187 °C ist die Viskosität maximal, da der Anteil an langkettigem μ-Schwefel am höchsten ist. Die Schmelze ist zähflüssig und rotbraun. Die Länge der helicalen Ketten beträgt bis zu einer Mio. Schwefelatome.
- Ab 445 °C wird die Schwefelschmelze wieder dünnflüssig und es bilden sich dunkel-rotbraune Dämpfe. Aus molekularer Sicht zersetzen sich die Ketten und bilden wieder Kronen mit maximal acht Schwefelatomen. Mit steigender Temperatur zerfallen diese Kronen in immer kleinere Schwefelfragmente.
- Ab 2200 °C liegen nur noch einzelne Schwefelatome vor.

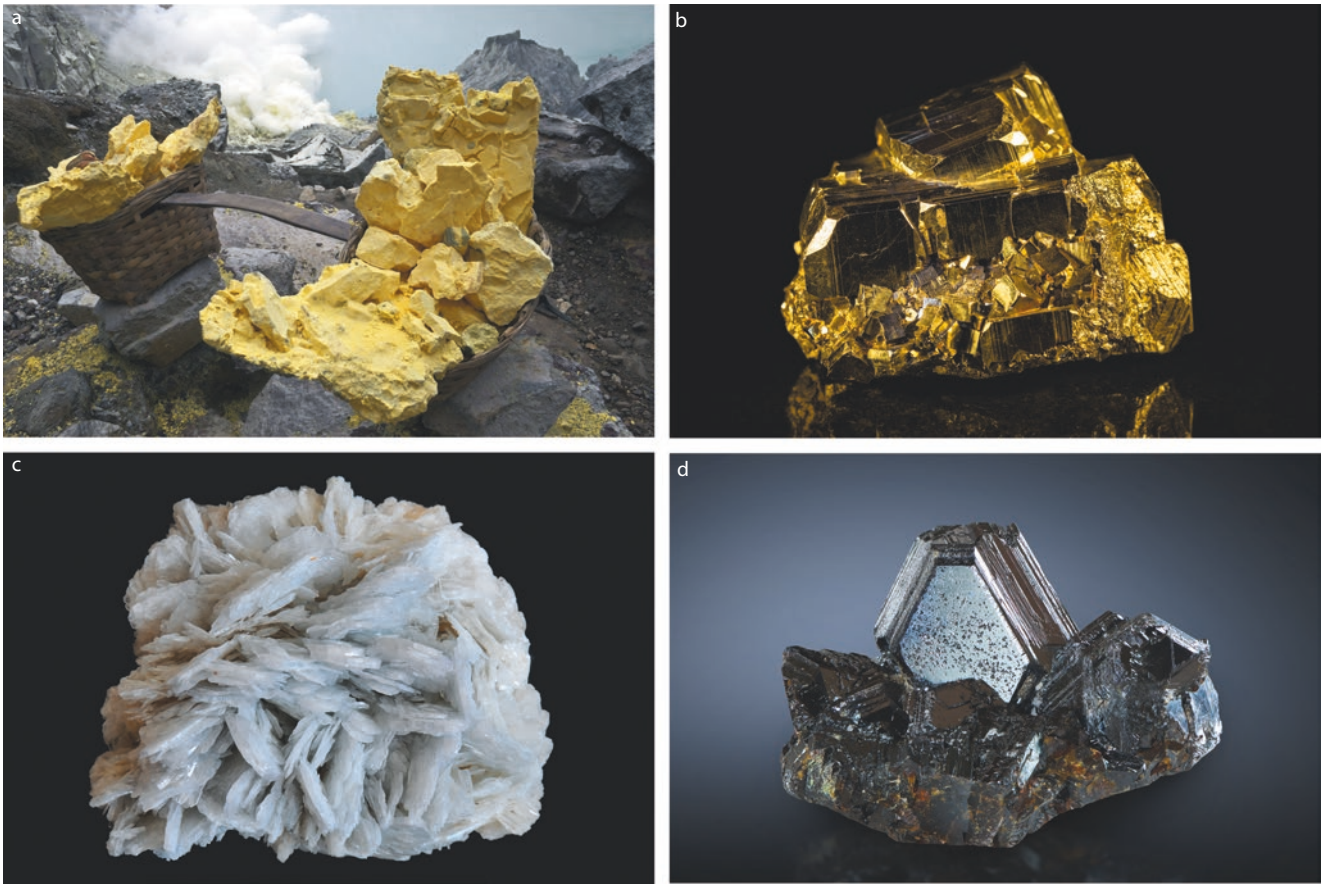


Abb. 12.117 (**a**) Schwefelblüte (S), (**b**) Pyrit (FeS_2), (**c**) Baryt (Schwerspat, $BaSO_4$) und (**d**) Sphalerit (Zinkblende, ZnS) (© **a** rigamondis/Fotolia, **b** Miriam Dörr/Fotolia, **c**, **d** Albert Russ/Shutterstock)

Schwefel reagiert mit Alkali- und Erdalkalimetallen zu ionischen, wasserlöslichen Sulfiden wie z. B. Natriumsulfid (Na_2S), Magnesiumsulfid (MgS) etc. Mit Schwermetallen bilden sich schwerlösliche, kovalente Sulfide wie Bleisulfid (PbS) resp. Quecksilbersulfid (HgS). Mit Sauerstoff reagiert Schwefel zu Schwefeloxiden (S_xO_y, ▶ Abschn. 12.6.2) und mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff (H_2S).

12.6.1.2.3 Gewinnung

Frasch-Verfahren

Das von Hermann Frasch 1891 entwickelte Verfahren erlaubt das Fördern von elementarem Schwefel aus tiefliegenden Gesteinsformationen ohne bergmännischen Aufwand. Dazu wird ein Metallrohr mit 25 cm Durchmesser in die schwefelführende Lagerstätte abgeteuft. Anschließend werden dann zwei weitere Rohre mit ca. 15 und 7 cm Durchmesser abgelassen, sodass drei teleskopartig ineinander geführte Rohre in die Schwefellagerstätte reichen. Durch das äußere Rohr wird Heißwasserdampf von 160 °C mit 25 bar eingepresst, wodurch der Schwefel aufschmilzt (Smp. 119 °C) und aus der Lagerstätte herausgelöst wird. Durch das Innenrohr wird Luft mit 40 bar Druck eingespeist, sodass täglich 300 t geschmolzener Schwefel als Schaum im mittleren Rohr nach oben gefördert wird (Abb. 12.118). Der gewonnene Rohschwefel weist eine Reinheit von mehr als 98 % auf und lässt sich durch Vakuumdestillation weiter reinigen. Heute wird knapp die Hälfte an Schwefel mit dem Frasch-Verfahren gewonnen.

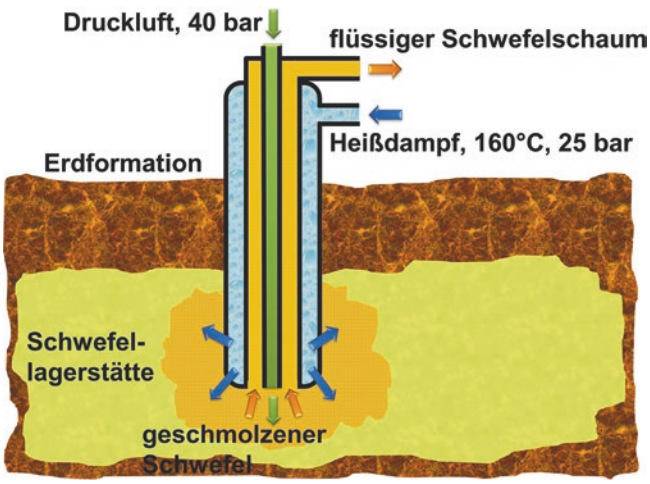


Abb. 12.118 Frasch-Verfahren – Schwefelgewinnung aus tiefliegenden Lagerstätten mit Wasserdampf und Pressluft

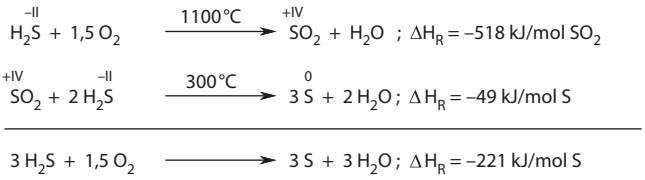


Abb. 12.119 Claus-Prozess – Schwefelwasserstoff wird in Schwefel überführt

Claus-Prozess

Die andere Hälfte an Schwefel wird aus Schwefelwasserstoff (H_2S) nach dem Claus-Prozess hergestellt. Schwefel und Schwefelwasserstoff sind Bestandteile von Erdöl und saurem Erdgas. Aus ökologischen Gründen muss der Schwefel dem Erdöl durch katalytisches Hydrieren (350 °C, 50 bar, Co-Mo-Trägerkatalysator) in Raffinerien entzogen werden.

Der dabei in großen Mengen anfallende Schwefelwasserstoff wird anschließend nach dem Claus-Prozess in elementaren Schwefel überführt. Dazu wird der Schwefelwasserstoff ($OZ_S = -II$) aus dem Erdöl ausgewaschen und dann in einer Brennkammer bei 1100 °C unter Sauerstoffunterschuss zu Schwefeldioxid (SO_2, $OZ_S = +IV$) oxidiert (Abb. 12.119, erste Gleichung). Drei Viertel des entstehenden Schwefeldioxids reagieren bereits in diesem Stadium mit restlichem H_2S zu elementarem Schwefel (zweite Gleichung).

Noch verbleibendes Schwefeldioxid wird dann bei 300 °C über porösen Bauxitkatalysator (Poren < 8 nm, spezifische Oberfläche > 300m²/g) mit Schwefelwasserstoff zu Schwefel ($OZ_S = 0$) reduziert (Abb. 12.119, zweite Gleichung). Da dabei Schwefel sowohl oxidiert ($H_2S \rightarrow S$) als auch reduziert ($SO_2 \rightarrow S$) wird, handelt es sich um eine Synproportionierungsreaktion. Moderne Schwefelrückgewinnungsanlagen nach Claus konvertieren 99,8 % des Schwefelwasserstoffs in elementaren Schwefel mit einer Reinheit von mehr als 99 %.

12.6.1.2.4 Verwendung

Aus dem überwiegenden Teil des Schwefels (85 %) wird Schwefelsäure (▶ Abschn. 12.6.2.4) hergestellt, die zur Produktion von Mineraldüngern benötigt (▶ Abschn. 12.5.5.1) wird. Der Rest wird zum Vulkanisieren, d. h. Härten von Kautschuk zu Gummi, für Pyrotechnik (Zündhölzer, Abb. 12.120, Feuerwerkskörper) und Schwarzpulver benötigt. Schwarzpulver ist eine Mischung aus Kalisalpeter (KNO_3), Kohle (C) und Schwefel (S) im Verhältnis sechs zu zwei zu eins.

12.6.2 Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen – Schwefelsäure als wichtigster Vertreter

Es sind zahlreiche Schwefeloxide bekannt, z. B. SO, SO_2, SO_3, S_2O, S_2O_2, $(S_2O_3)_x$, $(SO_4)_x$ etc., wovon die meisten nur kurzlebig und kommerziell ohne Belang sind. Mit Abstand am bedeutendsten sind die stabilen Verbindungen Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefeltrioxid (SO_3).

Abb. 12.120 Kein Zündholz ohne Schwefel (© jjoja/Fotolia)

12.6.2.1 Schwefeldioxid

Schwefeldioxid kommt in der Natur in Erdgas und Vulkangasen vor. Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas mit einem Schmelzpunkt von −76 °C und einem Siedepunkt von −10 °C. In einem Liter Wasser lösen sich bei Raumtemperatur ca. 35 l (100 g) Schwefeldioxid. Unter Druck kondensiert SO_2 zu einer farblosen Flüssigkeit.

Das Schwefelatom und die beiden Sauerstoffatome bringen jeweils sechs Bindungselektronen ein, sodass insgesamt 18 Elektronen in der Lewis-Formel untergebracht werden müssen. Unter Einhaltung der 8-Elektronen-Regel ergeben sich zwei mesomere Resonanzstrukturen (Abb. 12.121a). Das zentrale Schwefelatom ist sp^2-hybridisiert, sodass sich ein O-S-O-Bindungswinkel von 119° einstellt. Die S-O-Bindungslängen der formalen 1½-Bindung betragen 143,1 pm.

Schwefeldioxid wird gezielt durch die Verbrennung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff bzw. durch Rösten von

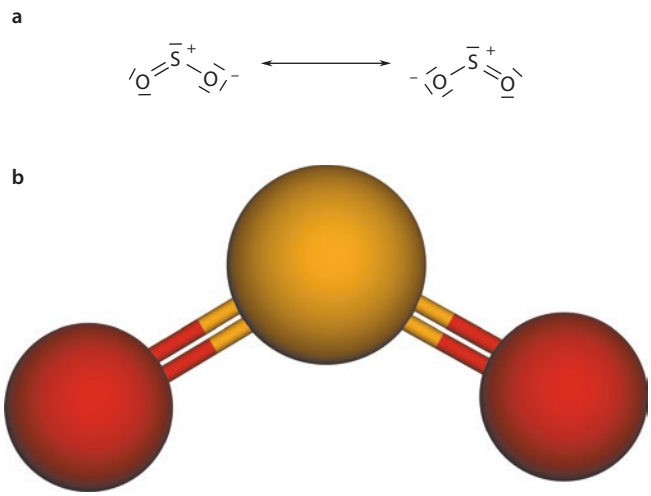


Abb. 12.121 Resonanzstrukturen (**a**) und Kugel-Stab-Modell (**b**) von Schwefeldioxid (O - rot, S - goldbraun)

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

Abb. 12.122 Diverse Syntheserouten zu Schwefeldioxid

Metallsulfiden (Abb. 12.122, unten) hergestellt. Zur Reinigung wird es bei –70 °C und 50 bar auskondensiert.

Schwefeldioxid (SO_2), das Anhydrid (griech. für wasserfreie Verbindung) der schwefligen Säure (H_2SO_3) reagiert mit alkalischen Lösungen zu sauren Hydrogensulfiten ($MHSO_3$) und basischen Sulfiten (M_2SO_3). Schwefeldioxid hat reduzierende Eigenschaften, so reduziert es Iod zu Iodid ($H_2O + SO_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI + SO_3$) und reagiert mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid. Die Reaktion von Schwefeldioxid mit Sauerstoff ($2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$) verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam, sodass für die großtechnische Herstellung von Schwefeltrioxid (▶ Abschn. 12.6.2.4) durch Druck, Temperatur und Katalysator (Vanadiumpentoxid) beschleunigt wird.

Schwefeldioxid ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die großindustrielle Herstellung von Schwefelsäure. Kleinere Anwendungen sind die Desinfektion von Weinfässern, Konservengläsern und das Abtöten von Hefen, Pilzen und Bakterien. Schwefeldioxid und seine Salze, die Sulfite, werden außerdem zur Konservierung von Trockenfisch, Kartoffelprodukten, Nüssen und Fleischprodukten eingesetzt.

Da fossile Brennstoffe (Erdöl, Kohle) organischen Ursprungs sind, enthalten sie auch Schwefel, weshalb bei deren Verbrennung umweltschädliches Schwefeldioxid in die Atmosphäre gelangt. In den 1950er Jahren heizten viele Privathaushalte mit Braunkohle, wodurch sich in Großstädten wie London bei ungünstigen Inversionswetterlagen über Wochen dichtester Smog – englisches Kunstwort aus **Sm**oke (Rauch) und F**og** (Nebel) – bildete. Seitdem schwefelarme Brennstoffe wie Erdgas verwendet werden, gehört dieses Phänomen der Vergangenheit an (Abb. 12.123).

Schwefeldioxid wird in der Atmosphäre zu Schwefeltrioxid oxidiert und regnet letztendlich als saurer Regen (pH = 4, H_2SO_4) ab, was zu Korrosionsschäden an Stahlbauten, Steinfraß und Waldsterben führt.

12.6.2.1.1 Rauchgasentschwefelung

In modernen Kohlekraftwerken wird deshalb das bei der Verbrennung entstehende Schwefeldioxid in Gegenstromwäschern mit Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) aus dem Rauchgas entfernt. Aufsteigendes Schwefeldioxid reagiert mit fein verteiltem Calciumhydroxid zu Calciumsulfit ($CaSO_3$), das im Sumpfbehälter mit Sauerstoff zu Calciumsulfat ($CaSO_4$) oxidiert wird (Abb. 12.124).

Letztendlich wird sogenannter Rauchgasentschwefelungsanlagen-Gips oder REA-Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) erhalten, der als Rohstoff für Gipsplatten oder Calciumsulfatestriche verwendet wird (▶ Abschn. 13.2.6). Pro Jahr fallen in der Bundesrepublik mehrere Millionen Tonnen Rauchgasgips an.

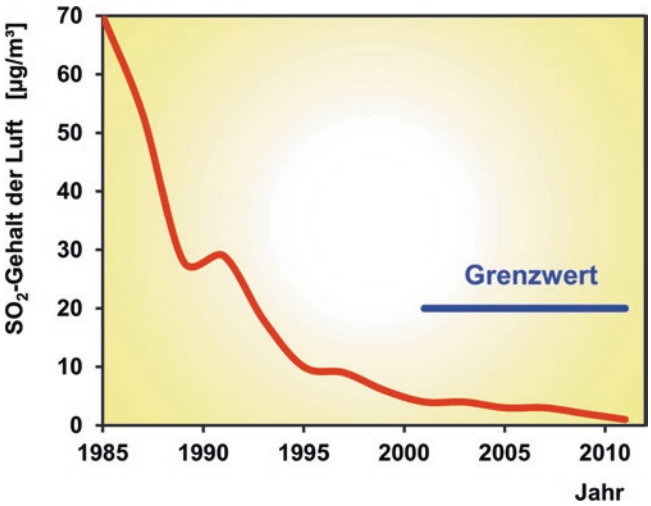


Abb. 12.123 Jahresmittel des Schwefeldioxidgehalts im Stadtgebiet von Frankfurt am Main

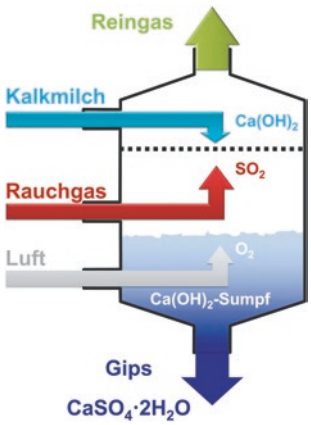


Abb. 12.124 Rauchgasentschwefelungsanlage

12.6.2.2 Schwefeltrioxid

Im gasförmigen Zustand liegt Schwefeltrioxid monomer in trigonal-planarer Molekülgeometrie vor (Abb. 12.125). Die O-Atome befinden sich in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks; die O-S-O-Bindungswinkel betragen 120° und die S-O-Bindungslängen 142 pm. Das zentrale Schwefelatom ist sp^2-hybridisiert. Die Bindungsordnung zwischen dem Schwefel- und den Sauerstoffatomen beträgt formal 4/3, wodurch die S-O-Abstände kürzer sind als eine klassische S-O-Einfachbindung von 170 pm.

Im festen Zustand liegen keine diskreten SO_3-Moleküle vor, sondern trimeres Gamma-Schwefeltrioxid (γ-SO_3) oder kettenförmiges Beta-Schwefeltrioxid (β-SO_3) mit bis zu 100.000 SO_3-Moleküleinheiten (Abb. 12.126).

Eine Direktoxidation von Schwefel zu Schwefeltrioxid ist nicht möglich, da die hohe Reaktionswärme das entstehende Schwefeltrioxid sofort wieder zu Schwefeldioxid zerfallen lässt. Deshalb wird großtechnisch im ersten Schritt Schwefel zu Schwefeldioxid oxidiert, aus dem dann im zweiten Schritt Schwefeltrioxid hergestellt wird. Im Labor erzeugt man Schwefeltrioxid

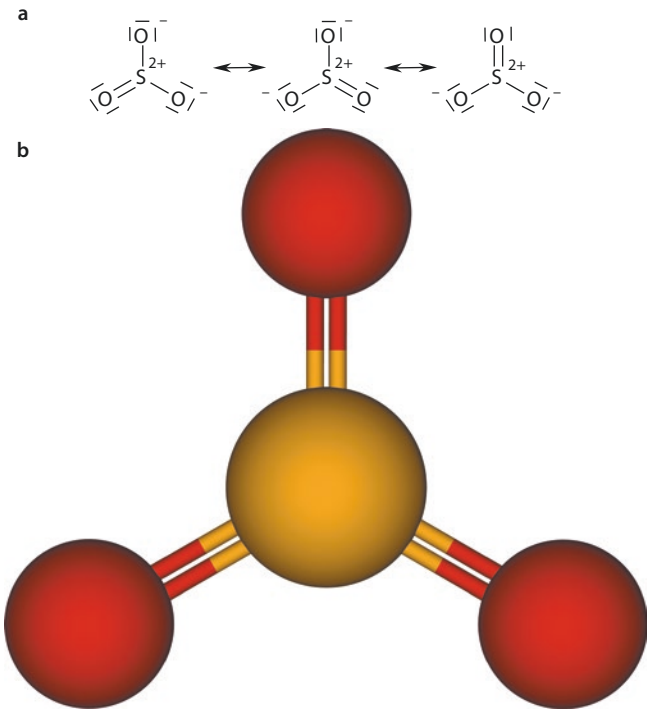


Abb. 12.125 Resonanzstrukturen (**a**) und Kugel-Stab-Modell (**b**) von Schwefeltrioxid

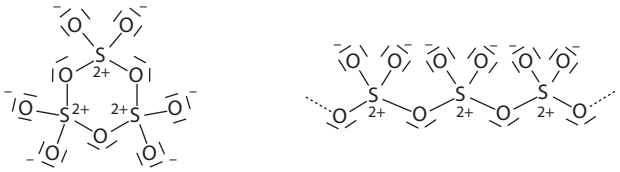


Abb. 12.126 Trimeres γ-SO_3 (**a**) und polymeres β-SO_3 (**b**)

$$6\,H_2SO_4 + P_4O_{10} \longrightarrow 6\,SO_3 + 4\,H_3PO_4$$

Abb. 12.127 Dehydratisierung von Schwefelsäure zu Schwefeltrioxid

Abb. 12.128 Kristallines Schwefeltrioxid (© H. Hiller – Schwefeltrioxid, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schefeltrioxid.jpg)

durch Entwässerung von Schwefelsäure mit Phosphorpentoxid (Abb. 12.127).

Schwefeltrioxid ist das Anhydrid der Schwefelsäure. Es reagiert mit Wasser zu Schwefelsäure ($SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$). Schwefeltrioxid ist so hygroskopisch, dass es mit Luftfeuchtigkeit weiße Nebel bildet (rauchende Schwefelsäure).

Fast sämtliches Schwefeltrioxid wird für die Herstellung von Schwefelsäure verwendet (Abb. 12.130). Außerdem wird SO_3 noch zur Sulfonierung von Kohlenwasserstoffen zu Tensiden (▶ Abschn. 19.4.1) eingesetzt. Die resultierende Sulfongruppe ($-SO_3H$) polt quasi hydrophobe Kohlenwasserstoffe in polare, wasserlösliche Verbindungen um. Abbildung 12.128 zeigt kristallines Schwefeltrioxid (Smp. = + 17 °C).

12.6.2.3 Sauerstoffsäuren des Schwefels

Es gibt zahlreiche Sauerstoffsäuren des Schwefels. Abhängig von der Anzahl der Schwefelatome werden diese als Monoschwefelsäuren H_2SO_n (n = 2–5) oder Dischwefelsäuren $H_2S_2O_n$ (n = 2–8) eingruppiert (Tab. 12.17). Die meisten Sauerstoffsäuren des

Tab. 12.17 Sauerstoffsäuren des Schwefels

OZ_S	Monoschwefelsäuren			Dischwefelsäuren		
	Summenformel	Name	Salze	Summenformel	Name	Salze
+I				$H_2S_2O_2$	Thioschweflige Säure	Thiosulfite
+II	H_2SO_2	Sulfoxylsäure	Sulfoxylate	$H_2S_2O_3$	Thioschwefelsäure	Thiosulfate
+III				$H_2S_2O_4$	Dithionige Säure	Dithionite
+IV	H_2SO_3	Schweflige Säure	Sulfite	$H_2S_2O_5$	Dischweflige Säure	Disulfite
+V				$H_2S_2O_6$	Dithionsäure	Dithionate
+VI	H_2SO_4	Schwefelsäure	Sulfate	$H_2S_2O_7$	Dischwefelsäure	Disulfate
	H_2SO_5	Peroxoschwefelsäure	Peroxosulfate	$H_2S_2O_8$	Peroxodischwefelsäure	Peroxodisulfate

Schwefels sind nur in wässriger Lösung oder als Salze stabil. In Reinsubstanz können nur Schwefelsäure (H_2SO_4), Peroxoschwefelsäure (H_2SO_5), Thioschwefelsäure ($H_2S_2O_3$), Dischwefelsäure ($H_2S_2O_7$) und Peroxodischwefelsäure ($H_2S_2O_8$) isoliert werden.

Generell gilt, dass es sich um zweiprotonige Säuren handelt und die Säurestärke mit zunehmender Oxidationsstufe zunimmt. Bei gleicher Oxidationsstufe sind Dischwefelsäuren stärker sauer als Monoschwefelsäuren.

12.6.2.4 Schwefelsäure (H_2SO_4)

Die mit Abstand wichtigste Sauerstoffsäure des Schwefels ist Schwefelsäure. Weltweit werden jährlich ca. 200 Mio. Tonnen davon produziert.

Konzentrierte Schwefelsäure (98 %) ist eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,84 kg/l. Sie schmilzt bei 10 °C und siedet bei 338 °C. Schwefelsäure ist eine starke, zweiprotonige Säure und zerfällt in Wasser unter starker Wärmeentwicklung vollständig in Protonen und Hydrogensulfatanionen. Beim Verdünnen muss deshalb die konzentrierte Schwefelsäure in das Wasser gerührt werden und nicht umgekehrt, da ansonsten durch die freigesetzte Hydratationswärme schlagartiges Verdampfen von Wasser, ein sog. **Siedeverzug**, auftreten kann („Erst das Wasser, dann die Säure – sonst geschieht das Ungeheure").

Konzentrierte Schwefelsäure weist stark hygroskopische Wirkung auf, weshalb es als Trocknungsmittel eingesetzt wird. Organischen Stoffen wie Papier, Textilien oder Zucker entreißt konzentrierte Schwefelsäure Wasser und nur Kohlenstoff bleibt zurück (◘ Abb. 12.129). Schwefelsäure bildet zwei Klassen Salze, Hydrogensulfate ($MHSO_4$) und Sulfate (M_2SO_4). Hydrogensulfate sind leicht wasserlöslich. Alkalisulfate sind ebenfalls leicht wasserlöslich, während Erdalkalisulfate und Schwermetallsulfate nahezu wasserunlöslich sind.

Schwefelsäure wird durch Hydrolyse von Schwefeltrioxid erhalten. Schwefeltrioxid wird im industriellen Maßstab durch katalytische Oxidation von Schwefeldioxid nach dem **Kontaktverfahren** hergestellt. Dabei überträgt der Katalysator V_2O_5 den Sauerstoff auf das Schwefeldioxid (◘ Abb. 12.130). Das reduzierte Vanadiumtetroxid (V_2O_4) wird dann wieder mit Sauerstoff aktiviert. Um das Gleichgewicht in Richtung Schwefeltrioxid zu verschieben, erfolgt die Oxidation mit dreifachem Sauerstoffüberschuss und bei 5 bar Druck. Damit die freiwerdende Reaktionswärme das Reaktionsgemisch nicht zu stark erwärmt, ist der Katalysator auf vier sog. Horden (Rosten) mit drei dazwischen liegenden Kühlzonen verteilt, wodurch die Wärme kontrolliert abgeführt werden kann und die Reaktionstemperatur unter 600 °C

◘ **Abb. 12.129** Konzentrierte Schwefelsäure entzieht Haushaltszucker Wasser – poröser Kohlenstoff bleibt zurück

bleibt. In modernen Doppelkontaktöfen wird eine SO_3-Ausbeute von über 99,8 % erreicht.

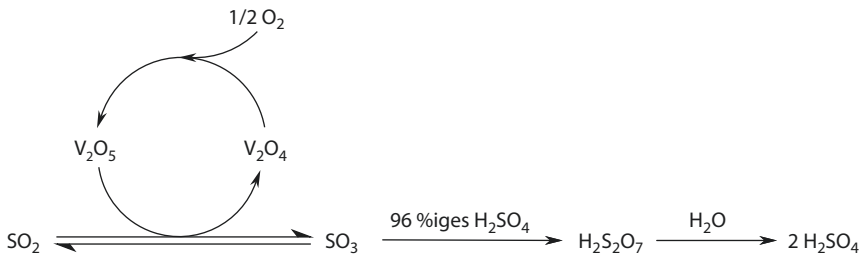
Da SO_3 sich in Wasser nur langsam und ungenügend löst, wird das Reaktionsgas in 96 %ige Schwefelsäure eingeleitet. Durch ständigen Zulauf von 96 %iger Schwefelsäure wird genügend Wasser zugeführt, um die Bildung von **Oleum** (**rauchende Schwefelsäure**) zu verhindern, dessen Rauchschwaden sich nur schwer niederschlagen lassen.

Über 80 % der Schwefelsäure wird zur Herstellung von sulfathaltigen Mineraldüngern verwendet. Darüber hinaus wird Schwefelsäure für die technische Produktion von Flusssäure (HF, ◘ Abb. 12.135), von Titandioxid (TiO_2, Weißpigment), Tensiden auf Sulfonatbasis (R-SO_3H, ▶ Abschn. 19.4.1) und für Bleiakkumulatoren benötigt.

12.6.3 Halogenverbindungen

12.6.3.1 Halogenoxide und Sauerstofffluorid

Sauerstoff bildet mit den Halogenen Chlor, Brom und Iod über 25 Oxide, von denen 11 in Reinsubstanz isoliert werden können. Die Halogenatome weisen dabei positive Oxidationszahlen auf. Nur das elektronegativste aller Elemente, Fluor, hat in diesen Verbindungen die Oxidationszahl –I, sodass dessen Sauerstoffverbindungen exakt betrachtet Sauerstofffluoride (▶ Abschn. 12.7.2.3) sind. Die wichtigsten Halogenoxide sind nach Oxidationszahl geordnet in ◘ Tab. 12.18 wiedergegeben.



◘ **Abb. 12.130** Großindustrielle Herstellung von Schwefelsäure nach dem katalytischen Kontaktverfahren

Tab. 12.18 Stabile Halogenoxide (X = Cl, Br, I) und Sauerstofffluoride

OZ_X/OZ_O	Summenformel	Strukturformel	Isolierte Verbindungen
–I/+I	F_2O_2	F-O-O-F	F_2O_2 (braunes Gas)
–I/+II	OF_2	F-O-F	OF_2 (farbloses Gas)
+I/–II	X_2O	X-O-X	Cl_2O (hellbraunes Gas) Br_2O (gelbes Gas)
+IV/–II	XO_2	O-X-O	ClO_2 (rötliches Gas)
+I,+V/–II	X_2O_3	X-O-XO_2	Br_2O_3 (gelber Feststoff)
+I,+VII/–II	X_2O_4	X-O-XO_3	Cl_2O_4 (hellgelbe Flüssigkeit) I_2O_4 (gelber Feststoff)
+V/–II	X_2O_5	O_2X-O-XO_2	Br_2O_5 (farbloser Feststoff, Zersetzung >–20°C) I_2O_5 (farbloser Feststoff)
+V,+VII/–II	X_2O_6	O_2X-O-XO_3	Cl_2O_6 (tiefrote Flüssigkeit)
+VII/–II	X_2O_7	O_3X-O-XO_3	Cl_2O_7 (farbloses Öl, beständigstes Chloroxid)

Tab. 12.19 Übersicht der Schwefelhalogenide

OZ_S	Summenformel	Halogene			Geometrische Struktur
		X = F	X = Cl	X = Br	
<+I	S_nX_2, n > 2	n. b.	Gelbe Öle	Tiefrote Öle	
+I	X-S-S-X	Farbloses Gas	Gelbe Flüssigkeit	Tiefrote Flüssigkeit	Analog H_2O_2 Dieder
+II	SX_2	Farbloses Gas	Rote Flüssigkeit	n. b.	Gewinkelt
	S_2X_4	Farblose Flüssigkeit	n. b.	n. b.	
+IV	SX_4	Farbloses Gas	Farblose Flüssigkeit	n. b.	Wippe
+V	X_5S-SX_5	Farblose Flüssigkeit	n. b.	n. b.	Eckenverknüpfte Oktaeder
+VI	SX_6	Farbloses Gas	n. b.	n. b.	Oktaeder

Alle Halogenoxide sind endotherme Verbindungen, mit der Ausnahme von Diiodpentaoxid (I_2O_5), und starke Oxidationsmittel, die mit oxidierbarer Materie explosionsartig reagieren. Sämtliche Bromoxide sind nur bei tiefen Temperaturen stabil. Technische Bedeutung hat nur Chlordioxid (ClO_2). Es wird als Bleichmittel in der Zellstoffindustrie und als Desinfektionsmittel für Abwasser, Trinkwasser und in Gebäuden eingesetzt.

12.6.3.2 Schwefelhalogenide

Das mit Abstand wichtigste Schwefelhalogenid (Tab. 12.19) ist Schwefelhexafluorid (SF_6). Schwefelhexafluorid kann direkt aus den Elementen ($S + 3\,F_2 \rightarrow SF_6$) hergestellt werden. Es ist äußerst reaktionsträge und reagiert im Unterschied zu den anderen Schwefelhalogeniden nicht mit Natronlauge und heißem Wasserdampf. Bei Normalbedingungen ist es gasförmig und sublimiert bei –64 °C. Es weist eine oktaedrische Idealstruktur auf, d. h. alle F-S-F-Winkel betragen 90° und alle S-F-Bindungslängen 156,4 pm. Aufgrund seiner hohen Gasdichte (6,6 g/l) kann Schwefelhexafluorid wie eine Flüssigkeit in ein Becherglas gegossen werden. Auf der SF_6-Gasoberfläche schweben leichte Gegenstände wie z. B. vorsichtig aufgesetzte Aluschalen.

Schwefelhexafluorid wird wegen seiner isolierenden Eigenschaften und seiner hohen elektrischen Durchschlagsfestigkeit in Hochspannungstransformatoren und -kondensatoren als Isoliergas eingesetzt. Weitere Anwendungen wie das Befüllen von Autoreifen oder als Schutzgas nehmen immer mehr ab, da Schwefelhexafluorid das mit Abstand stärkste bekannte Treibhausgas ist. Es ist um den Faktor 20.000 schädlicher für die Erdatmosphäre als Kohlenstoffdioxid (CO_2, ▶ Abschn. 12.4.4.3).

12.6.4 Wasserstoffverbindungen

12.6.4.1 Wasser, schweres Wasser, Wasserstoffperoxid

Auf Vorkommen, Eigenschaften, Struktur, Bedeutung und Verwendung von Wasser (H_2O), schwerem Wasser (D_2O), und Wasserstoffperoxid (H_2O_2), wurde bereits in ▶ Abschn. 12.2.3

Abb. 12.131 Eisberge – nur 10 % des Eisvolumens ragt aus dem Wasser (© adimasa/Fotolia)

Abb. 12.132 Zerstörung eines Betonschachtes samt Steigeisen durch biogene Korrosion (© http://www.institut-halbach.de)

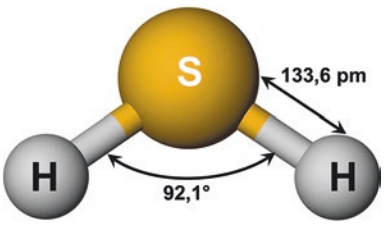


Abb. 12.133 Bindungsparameter von Schwefelwasserstoff

eingegangen. Im Detail wurde das anomale Siede- und Dichteverhalten von Wasser beschrieben, was auf die ausgeprägte Dipolarität der O-H-Bindung wegen der hohen Elektronegativitätsunterschiede der Elemente Wasserstoff (EN = 2,2) und Sauerstoff (EN = 3,5) zurückzuführen ist.

Eis weist ein raumeinnehmendes, hexagonales Kristallgitter (Abb. 12.16) auf. Dadurch sind die Abstände der Wassermoleküle im Eis größer als im ungeordneten flüssigen Zustand, wodurch die Dichte von Eis (0,92 kg/l) kleiner ist als von Wasser (1,0 kg/l, Abb. 12.131).

12.6.4.2 Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff (H_2S) kann in Konzentrationen bis zu 20 % in Erdgas vorkommen, das dann als Sauergas bezeichnet wird. Sümpfe, Mülldeponien, Biogas- und Kläranlagen können ebenfalls Schwefelwasserstoff freisetzen. Es bildet sich bei der Fäulnis von eiweißhaltigen Stoffen wie Speiseabfällen, Gülle, Eier etc. und dadurch auch in Abwasserkanälen und Jauchegruben. In Gegenwart von Sauerstoff kann Schwefelwasserstoff von bestimmten Bakterien zu Schwefelsäure oxidiert werden, was zur biogenen Betonkorrosion im Kanalsystem führen kann (Abb. 12.132).

Schwefelwasserstoff (Abb. 12.133) ist ein farbloses, brennbares, stark toxisches Gas, dessen Geruch an faule Eier erinnert. Schwefelwasserstoff kann selbst bei einer Verdünnung von 1:10.000.000 noch wahrgenommen werden. Schwefelwasserstoff schmilzt bei –85 °C und siedet bei –60 °C und ist schwerer als Luft. In Wasser lösen sich bei 20 °C ca. 2,6 l (4 g) H_2S pro Liter. Wässrige Schwefelwasserstofflösungen sind nur sehr schwach sauer (pK_S = 6,9, ► Abschn. 10.4.5), da nur jedes tausendste Molekül Schwefelwasserstoff in Proton (H^+) und Hydrogensulfidanion (HS^-) zerfällt. Wässrige Schwefelwasserstofflösungen weisen einen pH-Wert von 4 auf. Da Schwefelwasserstoff eine zweiprotonige Säure ist, kann es neben sauren Hydrogensulfidsalzen (MSH) auch basische Sulfide (M_2S) bilden.

Schwefelwasserstoff ist genauso giftig wie Blausäure, verfügt aber über eine wesentlich geringere Geruchsschwelle (0,1 ppm ≈ 0,13 mg/m^3 Raumluft). Allerdings ist es über 200 ppm nicht mehr wahrnehmbar, da es in hohen Konzentrationen die Riechnerven lähmt. Atemluft, die mehr als ein Prozent Schwefelwasserstoff enthält, führt in nur wenigen Sekunden zum Tod.

Da Schwefelwasserstoff bei der Fermentation von Gülle entsteht (Abb. 12.134) und sich ausgesprochen gut in dieser löst, kann bereits das Aufrühren von Güllebehältern zu lebensgefährlichen Situationen führen. Deshalb müssen Gruben, Kanäle

Abb. 12.134 Bei der Fermentation von Biomasse entsteht Schwefelwasserstoff (© Stephan Leyk/Fotolia)

$FeS + 2\,HCl$	$\longrightarrow$	$FeCl_2 + H_2S$	Kipp'scher Apparat
$R\text{-}S\text{-}R' + H_2$	$\longrightarrow$	$R\text{-}R' + H_2S$	Hydrodesulfurierung
$H_2S + 3/2\,O_2$	$\longrightarrow$	$H_2O + SO_2$	Oxidation
$H_2S + 2\,NaOH$	$\longrightarrow$	$Na_2S + 2\,H_2O$	Neutralisation
$Na_2S + S_n$	$\longrightarrow$	Na_2S_{n+1}	Polysulfidbildung

Abb. 12.135 Synthesewege und typische Reaktionen von Schwefelwasserstoff

und Güllebehälter vor und während des Einstiegs zwangsbelüftet werden, Im Falle einer Vergiftung muss der Betroffene sofort an die frische Luft gebracht und mit Sauerstoff beatmet werden.

Im Labor wurde es bis in die 1970er Jahre bei Bedarf aus Eisensulfid und Salzsäure im Kipp'schen Apparat hergestellt. Heute kann es bequem in Gasflaschen bezogen werden. Großtechnisch wird Schwefelwasserstoff in Raffinerien bei der Entschwefelung (Hydrodesulfurierung) von Erdöl erhalten (Abb. 12.135).

Schwefelwasserstoff verbrennt bei ausreichender Luftzufuhr zu Wasser und Schwefeldioxid, bei unzureichender Luftzufuhr dagegen bildet sich Schwefel (Claus-Prozess, Abb. 12.119).

In der Analytik wird es zum Fällen und Nachweis von Schwermetallionen wie Blei, Cadmium etc. verwendet. Mit starken Laugen wie Natronlauge reagiert es zu Natriumsulfid (Na_2S).

Durch Zusammenschmelzen von Natriumsulfid und Schwefel wird unter Luftabschluss rotbraunes Natriumpolysulfid erhalten.

Schwefelwasserstoff wird hauptsächlich zur Herstellung von Schwefel (Claus-Prozess) verwendet. Darüber hinaus ist es Rohstoff für Natriumhydrogensulfid (NaHS), Natriumsulfid (Na_2S) und organische Schwefelverbindungen (▶ Kap. 19).

12.6.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
MO-Schema des Sauerstoffmoleküls, Biradikal, Triplettsauerstoff, Singulettsauerstoff, Paramagnetismus, Ozon, Ozonloch, bodennahes Ozon, Synproportionierung, Frasch-Verfahren, Claus-Prozess, Rauchgasentschwefelung, Schwefeloxide, Schwefelsäure, Kontaktverfahren, Schwefelwasserstoff, Schwefelhexafluorid

Verständnisfragen

Übung 1
Sauerstoffmoleküle verhalten sich paramagnetisch. Welche Elektronenstruktur müssen Moleküle aufweisen, damit sie über paramagnetische Eigenschaften verfügen?

Übung 2
Zeichnen Sie das MO-Schema von Sauerstoff auf. Erklären Sie anhand des MO-Schemas, weshalb Sauerstoffmoleküle Bi-Radikale sind.

Übung 3
Wie unterscheiden sich Triplett- und Singulettsauerstoff? Welche Sauerstoffform ist die stabilere?

Übung 4
Wie wird Ozon hergestellt? Was versteht man unter dem Ozonloch? Wie bildet es sich? Welchen Beitrag liefern Fluorchlorkohlenwasserstoffe dazu?

Übung 5
Warum ist der Ozongehalt auf dem Lande oft höher als in der Stadt? Welche physiologischen Nachteile hat Ozon?

Übung 6
Was ist das Frasch-Verfahren? Wie funktioniert es?

Übung 7
Der Claus-Prozess basiert auf einer Synproportionierungsreaktion. Was ist eine Synproportionierungsreaktion? Welcher Zweck wird mit dem Claus-Prozess verfolgt?

Übung 8
Was wird unter Rauchgasentschwefelung verstanden? Warum ist diese erforderlich?

Übung 9
Beschreiben Sie das katalytische Kontaktverfahren zur Schwefelsäureherstellung. Wofür wird Schwefelsäure benötigt?

Übung 10
Welche Eigenschaften hat Schwefelwasserstoff? Warum müssen Landwirte beim Aufrühren von Güllegruben besondere Vorsicht walten lassen?

12.7 Gruppe 17 – Halogene, Elemente hoher Elektronegativität und Reaktivität

Die Elemente der 7. Hauptgruppe (ns^2np^5, n = Periodenzahl) Fluor (lat. für fließend), Chlor (griech. für gelbgrün), Brom (griech. für Gestank), Iod (griech. für violett) und Astat (griech. für unbeständig) sind die reaktivsten Elemente überhaupt, schließlich fehlt ihnen nur ein Elektron, um Edelgaskonfiguration (ns^2np^6) zu erreichen. Als Oberbegriff für die Elemente der 7. Hauptgruppe hat sich die Bezeichnung Halogene (griech. für Salzbildner) etabliert (Abb. 12.136 und 12.137). Halogene ergeben mit Metallen – *nomen est omen* – ionische, salzartige Verbindungen (Halogenide) und mit Nichtmetallen polare Molekülverbindungen.

Sämtliche Halogene bilden im elementaren Zustand zweiatomige Moleküle X-X, X_2 (X = Halogen), indem sie sich ein bindendes Elektronenpaar teilen. Da die kovalente Bindung zwischen den beiden Halogenatomen nicht sehr stabil ist, sind Halogene hochreaktiv und reagieren mit anderen Elementen exotherm zu stabileren, energieärmeren Verbindungen. Da dabei die elektronegativen Halogene ein Elektron aufnehmen, wird der Reaktionspartner meist oxidiert.

In der Gruppe der Halogene nimmt von Fluor zu Iod hin:

- sowohl Elektronegativität als auch Ionisierungsenergie ab, Fluor ist das elektronegativste Element,
- der Nichtmetallcharakter und die chemische Reaktivität ab,
- die oxidative Wirkung ab, Fluor ist das Element mit der höchsten Oxidationskraft.

12.7.1 Vorkommen, Eigenschaften und Herstellung

12.7.1.1 Allgemein

Halogene kommen in der Natur wegen ihrer hohen Reaktivität nicht in elementarer Form vor. In gebundener Form sind sie jedoch als Salze weit verbreitet. Fluor kann durch chemische Reaktion nicht aus Verbindungen hergestellt werden, da es selbst das stärkste Oxidationsmittel ist. Deshalb muss auf die Oxidationskraft des elektrischen Stroms zurückgegriffen werden. Fluoridanionen (F^-) können durch genügend hohe Gleichspannung an der positiven Elektrode (Anode) Elektronen entrissen werden, wodurch elementares Fluor (F_2) erhalten wird. Tabelle 12.20 fast wesentliche Eigenschaften der Halogene zusammen.

12.7.1.2 Fluor

Die wichtigsten natürlichen Fluormineralien sind Fluorit (Flussspat, CaF_2), Kryolith (Na_3AlF_6) und Fluorapatit ($Ca_5(F)(PO_4)_3$). Insbesondere Fluorit dient als Rohstoff für die großtechnische Herstellung von Fluor und Flusssäure (HF).

Elementares Fluor ist ein blassgelbes, stechend riechendes, giftiges, korrosives Gas. Das Element kommt in der Natur isotopenrein (^{19}F) vor. Es ist das reaktionsfähigste aller Elemente und reagiert mit fast allen anderen Elementen bei Raumtemperatur spontan. Fluorgas wird meist direkt am Produktionsort verbraucht

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1] Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2] Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 12.136 Die Elemente der 7. Hauptgruppe werden als Halogene bezeichnet

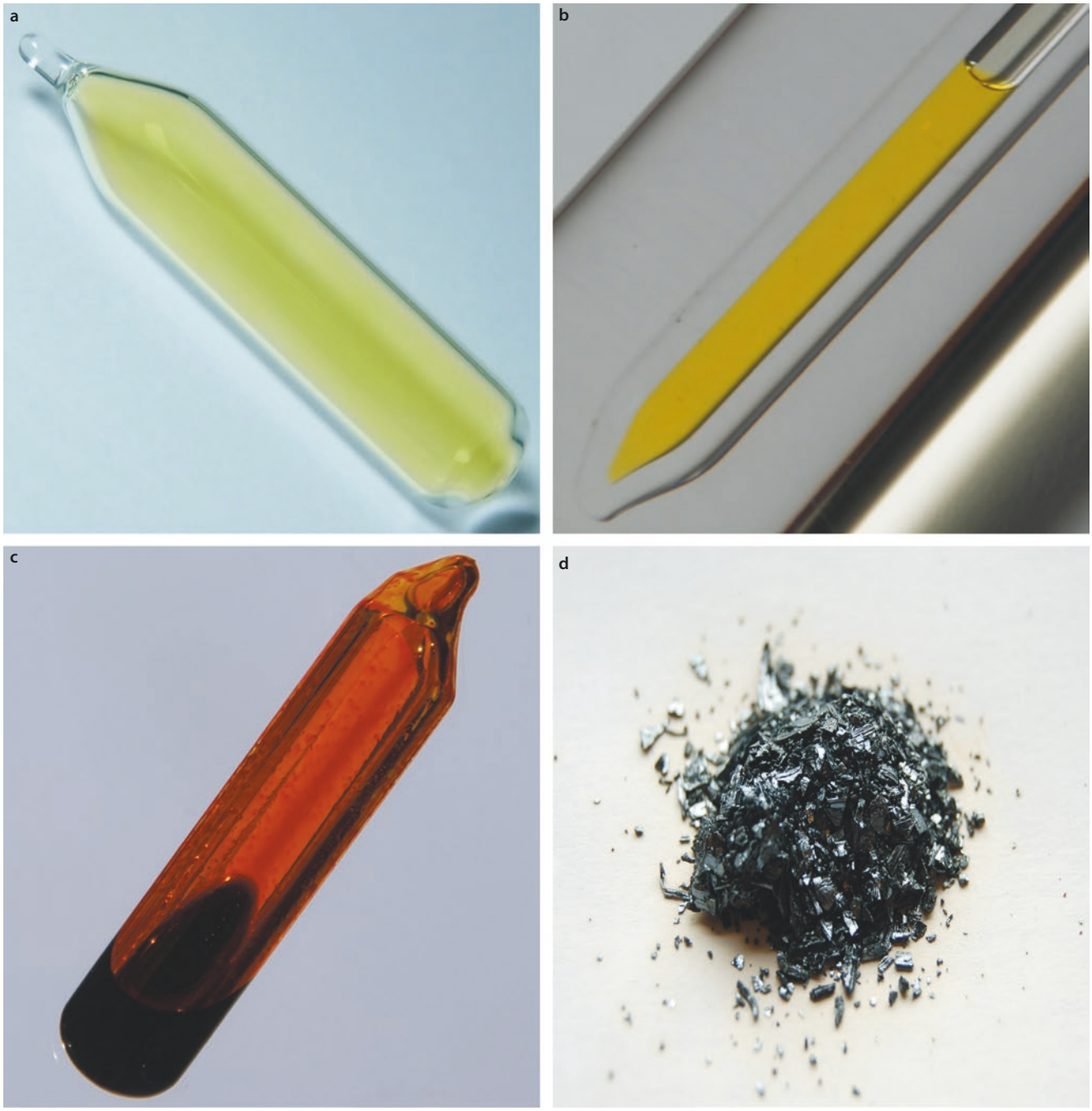


Abb. 12.137 Halogene – (**a**) Fluor (g), (**b**) Chlor (fl), (**c**) Brom (fl) und (**d**) Iod (fest) im elementaren Zustand (© **a**, **b**, **c** Juergen Kummer- http://images-of-elements.com/, **d** © Benjah-bmm27 – Iodine Sample, https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Benjah-bmm27/Gallery/samples/#mediaviewer/File:Iodine-sample.jpg)

oder als Fluor-Stickstoff-Gemisch mit einem Fluorgehalt von 20 % in Stahlflaschen in den Handel gebracht.

Zur Herstellung von elementarem Fluor wird im ersten Schritt Fluorwasserstoffsäure (HF) aus Fluorit mit konzentrierter Schwefelsäure verdrängt (Abb. 12.138).

Da Fluor das elektronegativste und stärkste aller Oxidationsmittel ist, kann es aus Fluorverbindungen nicht durch chemische Reaktion, sondern nur mithilfe des elektrischen Stroms (Elektrolyse) freigesetzt werden (Abb. 12.139). Dazu wird Fluorwasserstoff bei 100 °C in eine Schmelze von Kaliumfluorid geleitet, wo er in Protonen (H^+) und Fluoridanionen (F^-) dissoziiert (lat. für trennen). Die Protonen wandern zur Stahlkathode und werden zu Wasserstoff reduziert, während die Fluoridanionen an der Graphitanode je ein Elektron abgeben und zu Fluor kombinieren. Der Prozess ist wegen der hohen Reaktivität des Fluors aufwendig. Dabei stellt die allmähliche Zersetzung der Graphitanode durch das aggressive Fluor das größte Problem dar.

Jährlich werden ca. 20.000 Tonnen elementares Fluor hergestellt und verarbeitet.

Tab. 12.20 Zusammenstellung wesentlicher Eigenschaften der Halogene

Element	F	Cl	Br	I	At*
Kernladungszahl	9	17	35	53	85
Relative Atommasse [g/mol]	19,00	35,45	79,90	126,90	209,99
Elektronegativität	3,98	3,16	2,96	2,66	2,20
Kovalenzradius [pm]	64	99	114	133	141
Ionenradius [pm]	119 (–I, 6)	167 (–I, 6)	182 (–I, 6)	206 (–I, 6)	213 (–I, 6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1681	1256	1143	1009	920
Oxidationszahlen	**–I**	**–I**, +I, +III, +V, +VII	**–I**, +I, +III, +V, +VII	**–I**, +I, +III, +V, +VII	**–I**, +I, +III, +V, +VII
Siedepunkt [°C]	–188	–35	59	184	337
Schmelzpunkt [°C]	–220	–101	–7	114	302
Dichte [g/l]	1,58	2,95	3140	4940	ca. 8700
Entdecker	Moissan 1886	Scheele 1774	Balard 1826	Courtois 1811	Corson, McKenzie 1940
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	300	1900	6	0,1	$3 \cdot 10^{-20}$

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF$$

Abb. 12.138 Herstellung von Flusssäure aus Calciumfluorid

Dissoziation	$2\,HF \xrightarrow{KF} 2\,H^+ + 2\,F^-$	
Kathodenreaktion	$2\,H^+ + 2\,e^- \xrightarrow{\text{Reduktion}} H_2$	
Anodenreaktion	$2\,F^- \xrightarrow{\text{Oxidation}} F_2 + 2\,e^-$	
Summengleichung	$2\,HF \longrightarrow F_2 + H_2$	

Abb. 12.139 Elektrolyse von wasserfreiem Fluorwasserstoff ergibt elementares Fluor und Wasserstoff

12.7.1.3 Chlor

Chlor ist das mit Abstand am häufigsten vorkommende Halogen und zählt zu den wichtigsten Grundstoffen der chemischen Industrie. Es kommt in der Natur in großen Mengen als Natriumchlorid (Halit, NaCl) in Steinsalz-Lagerstätten vor. Weitere wichtige Chlorminerale sind Sylvin (KCl) und Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Außerdem enthält Meerwasser pro Kubikmeter ca. 20 kg Chlor.

Die Menge an Natriumchlorid der bekannten Salzstöcke wird auf 3,7 Billionen Tonnen und die in den Ozeanen gelöste Menge auf weitere 50 Billiarden Tonnen geschätzt.

Elementares Chlor ist ein gelbgrünes Gas von stechendem Geruch und hoher Toxizität, das mehr als doppelt so schwer ist wie Luft. Chlor lässt sich ohne großen Aufwand zu einer gelben Flüssigkeit komprimieren (Abb. 12.137b). Natürliche Chlorverbindungen enthalten zu 75,8 % das Isotop ^{35}Cl und zu 24,2 % ^{37}Cl, was eine gemittelte relative Atommasse für Chlor von 35,45 g/mol ergibt.

12.7.1.3.1 Chlor-Alkali-Elektrolyse

Weltweit werden jährlich ca. 50 Mio. Tonnen elementares Chlor mittels Chlor-Alkali-Elektrolyse produziert. Dabei wird eine Natriumchloridsole mithilfe des elektrischen Stroms zu Chlor, Wasserstoff und Natronlauge zerlegt (Abb. 12.140 und 12.141). Über die Zeit haben sich drei Verfahrensvarianten etabliert: Amalgam-, Diaphragma- und Membranverfahren (Tab. 12.21). Bei Neuanlagen gelangt aus ökologischen Gründen nur noch das Membranverfahren zum Einsatz.

Elektrolysezelle

Die Elektrolysezelle besteht aus einem Anoden- und einem Kathodenraum, die durch eine Membran voneinander getrennt sind. Die Membran ist für Chorid- und Hydroxidanionen undurchlässig, jedoch für Natriumkationen passierbar. Als Membranmaterial werden sulfonierte Perfluorverbindungen (Nafion®) verwendet, da nur diese den harschen Bedingungen – Chlor, Natronlauge, heiße Salzsole – standhalten können.

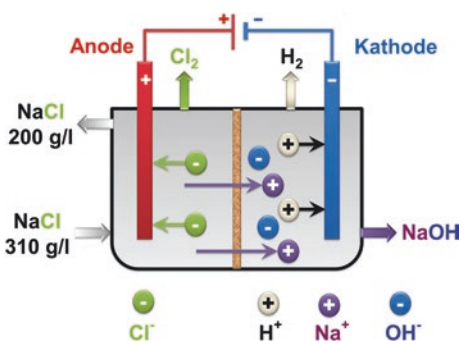


Abb. 12.140 Anoden- und Kathodenreaktionen bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse

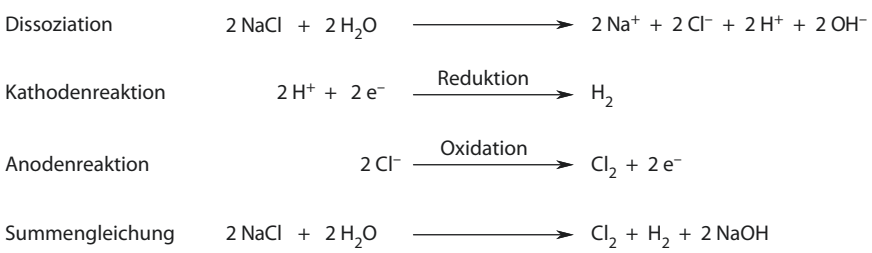


Abb. 12.141 Summen- und Elektrodengleichungen der Chlor-Alkali-Elektrolyse

Tab. 12.21 Vergleich der einzelnen Chlor-Alkali-Elektrolyseverfahren

	Amalgamverfahren	Diaphragmaverfahren	Membranverfahren
Soleaufbereitung – Aufwand	Gering, aus Steinsalz	Gering, aus Natursole	Aufwendig, Ca/Mg < 20 ppb
Chlor – Qualität	< 1% O_2	Bis zu 3 % O_2	Bis zu 3 % O_2
Natronlauge – Qualität	50 %, chloridarm	15 %, 1 % Chlorid	32 %, chloridarm
Spannung Elektrolysezelle	4,2 V	3,0 V	2,8 V
Kathodenmaterial	Quecksilber	Stahlnetz	Stahlnetz
Anodenmaterial	Graphit	Titan + Rutheniumoxid	Titan + Rutheniumoxid
Membran – Basis	n. z.	Asbest	Perfluoriertes Polymer
Energiebedarf pro Tonne Chlor und 50 %iges NaOH	3250 kWh	3500 kWh	2700 kWh
Umweltaspekte	Quecksilberkathode	Asbestdiaphragma	Keine
Schnelle Laständerung	Bedingt möglich	Nicht möglich	Problemlos möglich
Hauptnachteile	Quecksilberemissionen, hoher Stromverbrauch	Chlorid in Natronlauge, Sauerstoff im Chlor	Hochreine Sole erforderlich, hohe Membrankosten
Hauptvorteile	Sehr reines Cl_2/NaOH NaOH fällt mit 50 % an	Geringe Anforderungen an die Solereinheit	Sehr reines NaOH, Umweltverträglichkeit

Elektrolyt

Die Elektrolysezelle wird mit gesättigter, hochreiner Salzsole (310 g NaCl pro Liter Solelösung) gespeist. Damit die Membranporen nicht durch Magnesium- oder Calciumionen verstopfen, muss der Gehalt dieser Metalle durch Ionenaustausch (▶ Abschn. 7.3) unter 20 ppb (20 mg pro Tonne Sole) reduziert werden. Die Reinheit der Sole bestimmt die Standzeit der Membran.

Die Sole beinhaltet neben Natriumkationen und Chloridanionen auch Protonen (H^+) und Hydroxidanionen (OH^-). Während des Elektrolyseprozesses fällt der Gehalt an Natriumchlorid im Anodenraum auf 200 g/l ab. Die Sole wird ausgespeist, mit festem Steinsalz wieder aufkonzentriert und der Elektrolysezelle im Kreislauf wieder zugeführt.

Anodenraum

An der Anode werden Chloridanionen (grün, Abb. 12.140) zu Chlor oxidiert, das die Elektrolysezelle gasförmig mit einer Temperatur von 90 °C verlässt. Das Chlorgas wird gekühlt, getrocknet und zur Beseitigung von Sauerstoffverunreinigungen evtl. destilliert. Sollte es nicht vor Ort eingesetzt werden, wird es verflüssigt und per LKW oder Kesselwagen zum Zielort transportiert. Die Natriumkationen (violett) wandern vom Anodenraum durch die Membran in den Kathodenraum.

Theoretisch würde die Zellspannung ausreichen, um auch Hydroxidanionen (blau) an der Anode zu Sauerstoff zu oxidieren. In der Praxis tritt diese Reaktion jedoch nur untergeordnet auf (Restgehalt Sauerstoff im Chlor), da eine höhere Spannung als die theoretisch berechnete Spannung benötigt wird. Die Differenz von tatsächlicher und theoretisch benötigter Spannung wird als Überspannung bezeichnet. Sie hängt vom Elektrodenmaterial, der Elektrodenoberflächenbeschaffenheit und den Prozessparametern (Temperatur, Stromdichte etc. …) ab.

Kathodenraum

An der negativ geladenen Kathode werden ausschließlich Protonen (grau, Abb. 12.140) zu Wasserstoff reduziert. Für die Reduktion der Natriumkationen (violett) wäre eine höhere Zellspannung nötigt. Da der entstehende Wasserstoff vor Ort meist nicht chemisch verwendet werden kann, wird er zur Erzeugung von Wärmeenergie verbrannt. Die Hydroxidanionen formen mit den in den Kathodenraum eingewanderten Natriumkationen eine 32 %ige Natronlauge mit einem Chloridgehalt von weniger als 30 ppm. Je nach Bedarf

kann diese direkt verwendet, auf 50 % aufkonzentriert oder eingedampft und zu Schuppen, Plätzchen etc. geformt werden.

Es ist wichtig, dass die Membran für die Hydroxidanionen nicht durchlässig ist, da sonst im Anodenraum Chlor mit Hydroxidanionen zu Chlorid (Cl^-) und Hypochlorit (ClO^-) reagieren würde ($Cl_2 + 2\ OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$). Genauso wichtig ist, dass Chloridanionen nicht passieren können, da sonst die Natronlauge mit NaCl verunreinigt würde. Verfahrensbedingt sind Chlor und Natronlauge Koppelprodukte. Pro Tonne Chlor entstehen zwangsläufig 1130 kg Natriumhydroxid.

12.7.1.4 Brom

Brom kommt mit Chlor vergesellschaftet in Steinsalzlagerstätten vor. Außerdem enthält Meerwasser Kaliumbromid und Magnesiumbromid in Konzentrationen bis zu 68 g Brom pro Kubikmeter Meerwasser. Ergiebigste Bromquellen sind Salzseen (z. B. Totes Meer) und Meerwassersalinen in China, Japan und USA mit Gehalten bis zu 12 kg Brom pro Kubikmeter Salinenwasser.

Elementares Brom wird aus angereicherten Bromidlösungen (Meerwasser, Salinensole) bei 110 °C durch Einleiten von Chlor freigesetzt. Da Chlor ein stärkeres Oxidationsmittel ist als Brom, werden Bromidsalze ($OZ_{Br} = -I$) durch Chlor zu Br_2 ($OZ_{Br} = 0$) oxidiert (Abb. 12.142). Das Brom wird anschließend gasförmig ausgetrieben und destillativ von Chlor und Wasser getrennt.

Brom ist eine dunkelbraune, übelriechende Flüssigkeit mit hoher Dichte (3,14 g/ml). Neben Quecksilber ist es das einzige Element, das bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar) flüssig ist. Der Siedepunkt beträgt 59 °C, sodass geöffnete Brombehälter von dunkelbraunen Schwaden umgeben sind. Natürliches Brom setzt sich aus den Isotopen ^{79}Br (50,7 %) und ^{81}Br (49,3 %) zusammen, sodass sich für Brom eine relative Atommasse von 79,9 g/mol ergibt.

12.7.1.5 Iod

Iodsalze sind Bestandteil des Meerwassers und werden von Meerestieren und Seetang angereichert (Abb. 12.143). Iod wurde erstmals in Braunalgen nachgewiesen und ursprünglich auch aus diesen hergestellt. Heute wird Iod aus Natriumiodat ($NaIO_3$), einem Begleitsalz des Chilesalpeters, und Calciumiodat ($Ca(IO_3)_2$) freigesetzt.

Iod besteht bei Raumtemperatur aus dunkelvioletten, metallisch glänzenden Kristallplättchen, die bei 100 °C sublimieren, also dunkelviolette Dämpfe bilden. In organischen Lösemitteln wie Alkohol ist Iod gut löslich. Iod ist ein Reinelement, sodass natürliche Iodvorkommen ausschließlich das Isotop ^{127}I enthalten.

$$\overset{-I}{2\ KBr} + \overset{0}{Cl_2} \longrightarrow \overset{-I}{2\ KCl} + \overset{0}{Br_2}$$

Abb. 12.142 Oxidative Freisetzung von Brom aus Kaliumbromid durch Chlor

Abb. 12.143 Seetang und Scampi – Natürliche Iodquellen par Excellence (© starush/Fotolia)

12.7.1.6 Astat

Astat ist das seltenste Element überhaupt und kommt in der Natur als Zerfallsprodukt von Uran nur in winzigsten Spuren vor. Im gesamten Erdmantel beträgt die kumulierte Astatmenge lediglich 0,1 g. Da die Halbwertszeit des langlebigsten Isotops ^{210}At nur gute acht Stunden beträgt, hat das Element keine kommerzielle Bedeutung. Insgesamt sind über 20 Isotope bekannt, viele davon weisen Halbwertszeiten von weniger als einer Sekunde auf. Alle Isotope des Astats sind radioaktiv. ^{211}At (Halbwertszeit 7,1 h) kann durch Beschuss von Bismut mit Alphateilchen künstlich hergestellt werden: $^{209}_{83}Bi + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{211}_{85}At + 2\ {}^{1}_{0}n$. In seinen chemischen Eigenschaften verhält es sich in etwa wie Iod.

12.7.2 Chemisches Reaktionsverhalten und bedeutende Verbindungsklassen

12.7.2.1 Allgemein

Halogene (X_2) nehmen als elektronegative Elemente gerne Elektronen auf. Als starke Oxidationsmittel werden sie selbst zu Halogenidanionen (X^-) reduziert. Mit Metallen gehen sie Ionenverbindungen ein, während mit Nichtmetallen polarisierte Molekülverbindungen gebildet werden. Chemische Reaktivität, Oxidationsvermögen und Nichtmetallcharakter nehmen von Fluor zu Iod ab.

Fluor ist das elektronegativste und reaktivste Halogen, das in Verbindungen ausschließlich in der Oxidationszahl –I vorkommt (Ausnahme F_2, OZ = 0). Fluor geht außer mit Helium, Neon und Argon mit allen anderen Elementen chemische Verbindungen ein. Es reagiert selbst mit energiearmen Verbindungen wie Wasser und mit Quarz (SiO_2). In Fluorverbindungen realisieren die anderen Elemente ihre höchsten Oxidationszahlen, wie z. B. Schwefel in SF_6 (OZs = +VI). Generell ist die Bindungsenergie der zweiatomigen Halogenmoleküle (X_2) nicht besonders hoch (Abb. 12.144). Bereits durch gelindes Erwärmen oder Lichteinstrahlung werden

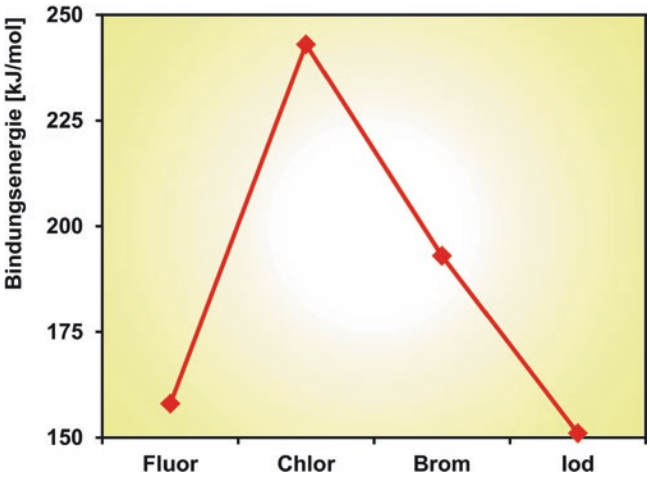


Abb. 12.144 Bindungsenergie der Halogenmoleküle – Fluor weist eine anomal niedrige Bindungsenergie auf

Halogenmoleküle in Halogenradikale gespalten ($X_2 \rightarrow 2X\cdot$). Abbildung 12.145 zeigt einige wichtige Reaktionen der Halogene.

Die selbst im Vergleich zu den restlichen Halogenen außergewöhnlich hohe Reaktivität des Fluors erklärt sich durch dessen niedrige Bindungsenergie bei gleichzeitig hoher Hydratationsenergie der resultierenden Fluoridanionen. Die niedrige Bindungsenergie rührt vom kleinen Atomradius des Fluors her. Dadurch gelangen die freien Elektronenpaare der Fluoratome in direkte Nachbarschaft, sodass starke elektrostatische Abstoßungskräfte auftreten, wodurch die F-F-Bindung aufgeweitet und geschwächt wird.

Zwar weist Iod ebenfalls eine niedrige Bindungsenergie (Abb. 12.144) auf, allerdings ist die Hydratationsenergie des großen Iodidanions wesentlich geringer als die des kleinen Fluoridanions. Die negative Ladungsdichte der großen Iodidanionen ist kleiner als die der kleinen Fluoridanionen und somit sind die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den dipolaren Wassermolekülen mit dem Iodidanion geringer als mit dem Fluoridanion (Abb. 12.15). Dadurch sind Reaktionen von Fluor exothermer als für die restlichen Halogene.

Chlor ist ebenfalls ein sehr reaktives Element. Die Reaktion mit Wasserstoff erfolgt explosionsartig (Chlor-Knallgas-Reaktion). In Wasser disproportioniert Chlor (Cl_2, $OZ_{Cl} = 0$) zu Salzsäure (HCl, $OZ_{Cl} = -I$) und hypochloriger Säure (HClO, $OZ_{Cl} = +I$).

12.7.2.2 Halogenwasserstoffverbindungen

Halogenwasserstoffe (Tab. 12.22) entstehen durch Reaktion der Halogene mit Wasserstoff ($H_2 + X_2 \rightarrow 2\,HX$). Die Reaktion mit Fluor und Chlor verlaufen explosionsartig, während Brom und Iod deutlich weniger heftig reagieren (Abb. 12.145). Alle Halogenwasserstoffe sind stechend riechende Gase und ergeben mit Wasser saure Lösungen. Die Acidität (Säurestärke, ▶ Abschn. 10.4) der wässrigen Halogenwasserstofflösungen nimmt dabei vom

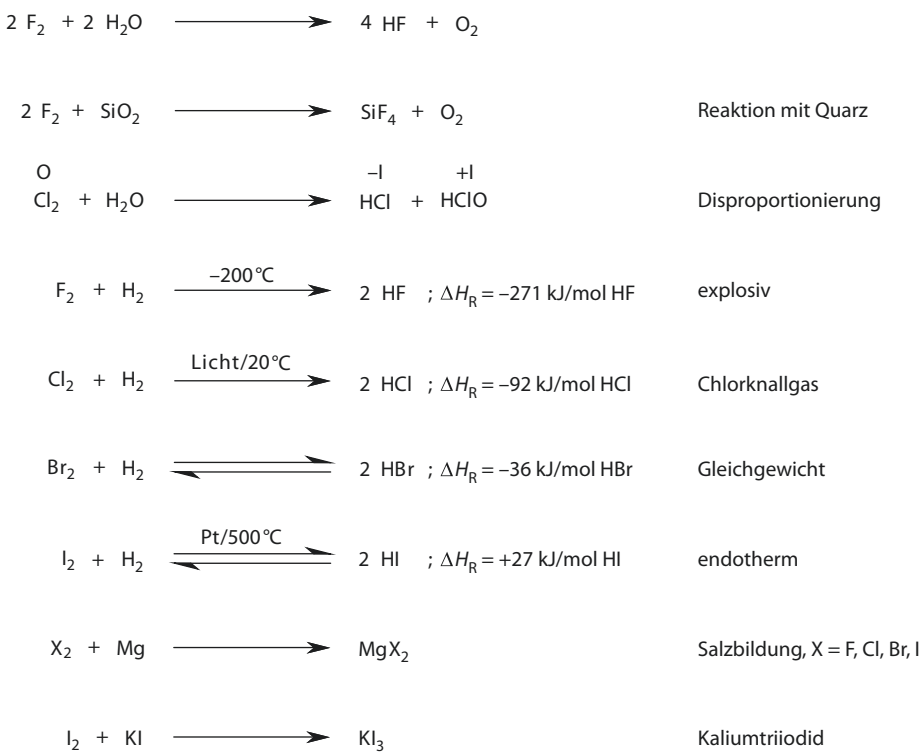


Abb. 12.145 Reaktionsverhalten von Halogenen

Fluorwasserstoff zum Iodwasserstoff zu. Die Salze der Halogenwasserstoffe werden als Halogenide bezeichnet.

Brom und Iod dissoziieren in Wasser analog zu Chlor zur entsprechenden Halogensäure (HX) und hypohalogenigen Säure (HXO).

12.7.2.2.1 Fluorwasserstoff

Großtechnisch wird Fluorwasserstoff aus Calciumfluorid (Mineral Fluorit, Flussspat) mit konzentrierter Schwefelsäure freigesetzt (Abb. 12.138). Die wässrige Lösung von Fluorwasserstoff wird als **Flusssäure** bezeichnet. Flusssäure ist äußerst giftig und ätzend, jeglicher Hautkontakt muss unbedingt vermieden werden.

Die Salze der Flusssäure heißen Fluoride. Aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen lässt sich Fluorwasserstoff bereits durch leichtes Abkühlen verflüssigen und weist mit 20 °C einen unerwartet hohen Siedepunkt auf (Tab. 12.22). Außerdem ist die starke Wasserstoff-Fluor-Bindung dafür verantwortlich, dass HF in Wasser nur zu einem geringen Prozentsatz in Protonen und Fluoridanionen zerfällt. HF ist somit eine schwache Säure.

Flusssäure ätzt als eine der wenigen Säuren Glas (Abb. 12.146), sodass sie als sog. Glastinte zum Mattieren und Beschreiben von Glas verwendet wird. Flusssäure kann deshalb nicht in Glasflaschen, sondern nur in Behältern aus Kunststoff gelagert werden. Fluorwasserstoff wird in großen Mengen industriell produziert, da es zur Herstellung von Tetrafluorethylen (40 % der Produktion, Kunststoffindustrie, ▶ Abschn. 22.2.6), von Kryolith (40 %, Aluminiumproduktion, ▶ Abschn. 13.3.1.2) und von Uranhexafluorid (5 %, Nuklearindustrie, ▶ Abschn. 15.2) benötigt wird.

Weltweit werden ca. eine Mio. Tonnen Fluorwasserstoff (HF) pro Jahr verarbeitet.

12.7.2.2.2 Chlorwasserstoff

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, von dem sich mehr als 500 l in einem Liter Wasser lösen. Wässrige Lösungen von Chlorwasserstoff werden als **Salzsäure** bezeichnet. Konzentrierte Salzsäure ist eine 37 %ige Lösung von Chlorwasserstoffgas (HCl) in Wasser. Da konzentrierte Salzsäure durch Chlorwasserstoffabgabe an feuchter Luft weiße Nebel bildet, wird sie auch als rauchende Salzsäure bezeichnet. Rauchende Salzsäure hat eine Dichte von 1,18 g/ml und enthält 456 g HCl in einem Liter Lösung. Die Dichte von Salzsäure ergibt sich aus der Konzentration in Prozent dividiert durch 200 plus eins. So hat z. B. eine 20 %ige Salzsäure eine Dichte von 1,10 g/ml (= 1 + 20/200).

Technisch wird Salzsäure aus Steinsalz durch die noch stärkere Schwefelsäure ($2\,NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl$) ausgetrieben. Salzsäure wird in großen Mengen zur Herstellung von Vinylchlorid – dem Monomer für Polyvinylchlorid (▶ Abschn. 22.2.3) – benötigt. Unedle Metalle wie Eisen, Magnesium, Natrium etc. reagieren mit Salzsäure zu wasserlöslichen Chloriden und Wasserstoff (Abb. 12.147).

Königswasser (Abb. 12.148) ist ein Gemisch aus drei Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil konzentrierter Salpetersäure (HNO_3), ist imstande, selbst die in reiner Salzsäure resp. Salpetersäure unlöslichen, „königlichen" Edelmetalle Gold und Platin aufzulösen.

Die Salze der Salzsäure heißen **Chloride**. Technisch wichtige Chloride sind Natriumchlorid (NaCl) und Calciumchlorid ($CaCl_2$). Überwiegend aus Natriumchlorid bestehende Salzstöcke bildeten sich in Mitteleuropa vor etwa 250 Mio. Jahren als kleinere Meeresbecken auf Grund der damaligen Klimaerwärmung eindampften und sich dadurch Steinsalz in Senken anreicherte. Durch Landerosion und tektonische Verschiebungen wurden die Salzdepots im Laufe der Zeit mit Gesteinen überdeckt, sodass sie vor Regenwasser geschützt waren. Heute werden diese Lagerstätten entweder bergmännisch abgebaut oder mit Wasser ausgelaugt. Die anfallende Sole wird anschließend eingedampft. Natriumchlorid dient als Speisesalz zum Würzen und Konservieren (Pökeln) von Nahrungsmitteln und als Auftausalz zum Enteisen von Straßen. In der chemischen Industrie wird es als Rohstoff zur Herstellung von Chlor und Natronlauge benötigt.

Tab. 12.22 Vergleich der Halogenwasserstoffe

Parameter	HF	HCl	HBr	HI
Aggregatszustand	Flüssig	Gasförmig	Gasförmig	Gasförmig
Siedepunkt [°C]	20	−84	−67	−35
Schmelzpunkt [°C]	−83	−115	−89	−51
Dissoziationsgrad in Wasser [%]	8	100	100	100
Dissoziationsenergie [kJ/mol]	574	428	363	295
pK_S-Wert	3,2	−6,1	−8,9	−9,3
Salze	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide

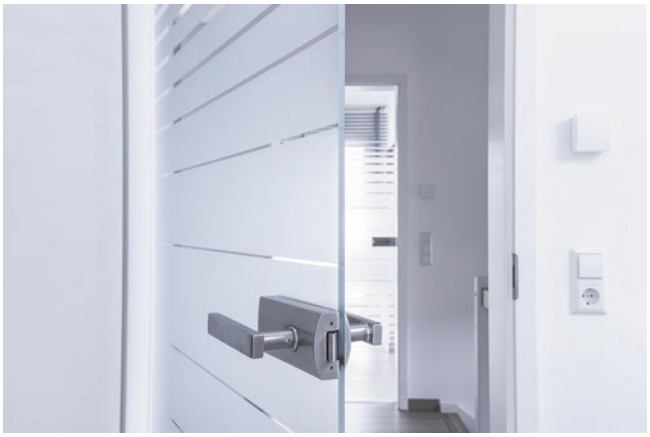


Abb. 12.146 Modernes Türdesign mit Milchglas – Ätzen mit Flusssäure macht's möglich (© Matthias Buehner/Fotolia)

$$Fe + 2\,HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

Abb. 12.147 Reaktionsgleichung für das oxidative Auflösen von Eisen mit Salzsäure

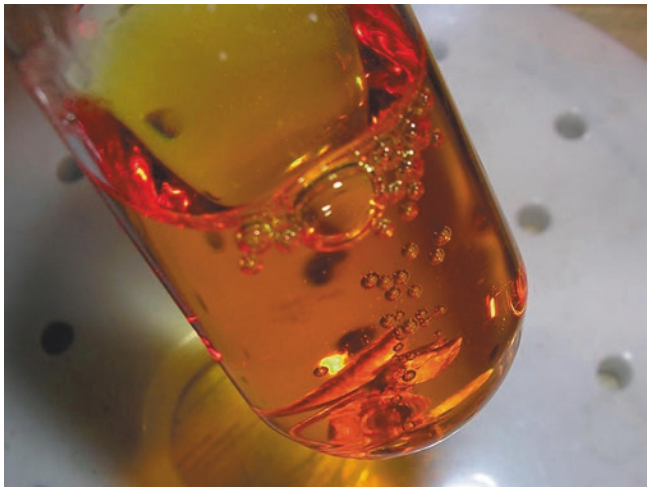


Abb. 12.148 Gold löst sich in Königswasser – Lösung aus drei Teilen Salzsäure und einem Teil Salpetersäure (© Alexander C. Wimmer – Königswasser, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Platin_loest_sich_in_heissem_Koenigswasser.JPG)

Calciumchlorid wird ebenfalls als Streusalz verwendet. Chemiker nutzen es u. a., um Kältemischungen herzustellen. Ein Kilogramm Eis vermischt mit 1200 g Calciumchlorid-Hexahydrat ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) kühlt auf –40 °C ab. Eine weitere Anwendung ist die Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten mit kristallwasserfreiem Calciumchlorid ($CaCl_2 + 6\ H_2O \rightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O$).

12.7.2.2.3 Bromwasserstoff

Bromwasserstoff (HBr) hat ähnliche Eigenschaften wie Chlorwasserstoff. Die gelblich, stechend riechende Flüssigkeit löst sich solange in Wasser, bis eine 65 %ige Bromwasserstoffsäure mit einer Dichte von 1,77 g/ml erhalten wird. Bromwasserstoff ist eine sehr starke Säure, d. h. sie dissoziiert in Wasser vollständig zu Protonen (H^+) und Bromidanionen (Br^-).

Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, aber auch Luftsauerstoff setzen aus Bromwasserstoff Brom frei. Darüber hinaus reagiert Bromwasserstoff analog zu Salzsäure heftig mit Basen und Metallen wie Silicium, Aluminium und Zinn unter Bromidbildung.

12.7.2.2.4 Iodwasserstoff

Iodwasserstoff (HI) wird großtechnisch aus Wasserstoff und Iod mithilfe eines Platinkatalysators bei 500 °C hergestellt. Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich wie die analogen Halogenwasserstoffe sehr gut in Wasser löst. Die resultierende Säure ist eine der stärksten Säuren überhaupt. Beim Erhitzen spaltet Iodwasserstoff zu Iod und Wasserstoff. Durch Chlor, Brom oder selbst Luftsauerstoff erfolgt Oxidation in Iod (Abb. 12.149).

Silberiodid (AgI) –das Silbersalz der Iodwasserstoffsäure – löst sich nur in winzigsten Mengen in Wasser (Löslichkeitsprodukt $8{,}5 \cdot 10^{-17} mol^2/l^2$, ▶ Abschn. 6.4.2). Am nördlichen Alpenrand versprühen sogenannte Hagelflieger Silberiodid-Aceton-Gemische in heranziehende Gewitterfronten, um Regen- oder Hagelwolken zum Abregnen zu stimulieren und größere Schäden durch Hagelschlag für die Landwirtschaft zu verhindern. Das Silberiodid bildet Milliarden winzigster Impfkeime, an denen sich unterkühltes Wasser anlagert und letztendlich in Form von kleinen Eiskristallen oder Wassertröpfchen abregnet. Auch bei Großveranstaltungen wie der Ankunft des olympischen Feuers in Peking sorgte angeblich Silberiodid für Schönwetter.

$$4\,HI + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,I_2$$

Abb. 12.149 Oxidative Zersetzung von Iodwasserstoff durch Luftsauerstoff

12.7.2.3 Halogenoxide

Es sind zahlreiche Halogen-Sauerstoff-Verbindungen mit den allgemeinen Summenformeln X_2O, X_2O_3, XO_2, X_2O_5, X_2O_6 und X_2O_7 bekannt (Abb. 12.18). Die meisten davon sind sehr energiereiche und damit reaktive Verbindungen, die beim Erwärmen zu explosiver Zersetzung neigen. Lediglich I_2O_5 ist eine exotherme Verbindung. Interessant ist, dass Fluor-Sauerstoff-Verbindungen als Sauerstofffluoride (z. B. OF_2, $OZ_O = +II$, $OZ_F = -I$) angesehen werden müssen, während alle anderen Halogen-Sauerstoff-Verbindungen Halogenoxide (z. B. Cl_2O, $OZ_{Cl} = +I$, $OZ_O = -II$) sind. Der Grund hierfür ist, dass in der Reihenfolge Fluor, Sauerstoff, restliche Halogene die Elektronegativität abnimmt und dadurch ein Polaritätswechsel in den Halogen-Sauerstoff-Verbindungen erfolgt. Tabelle 12.23 gibt beispielhaft bekannte Chloroxide mit den korrelierenden Oxosäuren und Salzen wieder.

Stabilität und Stärke der Oxochlorsäuren (Abb. 12.150) nimmt mit steigender Oxidationszahl des Chlors zu. So ist Perchlorsäure ($HClO_4$) eine der stärksten Säuren überhaupt. Reine Perchlorsäure raucht an Luft und darf auf keinen Fall erwärmt werden, da bei Konzentrationen über 50 % explosive Zersetzung eintreten kann. Reine Perchlorsäure ist stark oxidierend und darf nicht in unkontrollierten Kontakt mit organischen Stoffen gelangen.

Perchlorate, die Salze der Perchlorsäure, sind starke Oxidationsmittel und werden als Raketentreibstoff und zur Unkrautbekämpfung eingesetzt.

12.7.2.4 Polyhalogenide und Interhalogenverbindungen

In der analytischen Chemie werden Iod-Maßlösungen zur quantitativen Bestimmung von z. B. Ascorbinsäure, Eisen, Kupfer etc. eingesetzt. Typischerweise werden dafür 0,05-molare Iodlösungen (12,7 g Iod/Liter Lösung) verwendet. Da elementares Iod in Wasser kaum löslich ist, wird als Lösungsvermittler Kaliumiodid ($KI + I_2 \rightarrow KI_3$) zugesetzt. Das Iodidanion (I^-) des Kaliumiodids komplexiert das zugegebene Iod (I_2) unter Bildung von Triiodidanionen (I_3^-), die sehr gut wasserlöslich sind. Das Triiodidanion weist eine lineare Struktur und Iod-Iod-Bindungslängen von 293 pm auf. Der Bindungsabstand im molekularen Iod (I_2) beträgt dagegen lediglich 272 pm. Die längeren Bindungen des Triiodids sind auf die höhere negative Ladungsdichte der Iodatome im Triiodidanion zurückzuführen,

Tab. 12.23 Bekannte Chloroxide, Oxosäuren und deren Salze

Oxidationszahl (OZ)	Chloroxid	Oxosäure	Salz
+VII	Cl_2O_7 farbloses Öl	$HClO_4$ Perchlorsäure pKs = –10	ClO_4^- Perchlorate
+VI	Cl_2O_6 rote Flüssigkeit		
+V		$HClO_3$ Chlorsäure pKs = –1,2	ClO_3^- Chlorate
+IV	ClO_2 gelbrotes Gas, Radikal		
+III	Cl_2O_3 dunkelbrauner Feststoff	$HClO_2$ Chlorige Säure pKs = +2	ClO_2^- Chlorite
+II	ClO gelbbraunes Gas		
+I	Cl_2O gelbbraunes Gas	HClO Hypochlorige Säure pKs = +7,5	ClO^- Hypochlorite
0	Cl_2 grüngelbes Gas		
-I		HCl Salzsäure pKs = –6,1	Cl^- Chloride

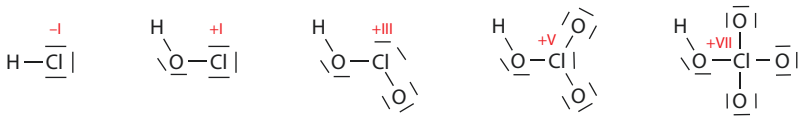


Abb. 12.150 Oxidationszahl von Chlor in Salzsäure (**a**), hypochloriger Säure (**b**), chloriger Säure (**c**), Chlorsäure (**d**) und Perchlorsäure (**e**)

wodurch sich die freien Elektronenpaare der einzelnen Iodatome stärker abstoßen.

Es gibt auch gemischte dreiatomige Interhalogenid–Anionen wie IBr_2^-, ICl_2^-, $BrCl_2^-$ etc. Generell gilt, dass deren Stabilität mit der Größe des Zentralatoms und der generellen Größe zunimmt, sodass sich folgende Stabilitätsreihenfolge ergibt: $I_3^- > IBr_2^- > ICl_2^- > Br_3^- > BrCl_2^-$.

Neutrale Interhalogen-Verbindungen mit den Summenformeln XY (lineare Struktur), XY_3 (verzerrtes T), XY_5 (quadratische Pyramide) und XY_7 (pentagonale Bipyramide) sind ebenfalls beschrieben. Dabei ist das Ligandhalogen Y elektronegativer als das Zentralhalogenatom X. Die geometrische Struktur ergibt sich gemäß den VSEPR-Regeln (► Abschn. 4.3.2) unter der Randbedingung, dass freie Elektronenpaare mehr Platz einnehmen als Bindungselektronenpaare. Tabelle 12.24 zeigt die Interhalogenverbindunen in der Übersicht.

12.7.3 Verwendung von Halogenverbindungen – Kunststoffe, Salze, Lampen, Kontrastmittel

12.7.3.1 Fluor

Elementares Fluor wurde erstmals in den 1940er Jahren in größeren Mengen hergestellt, um festes Uran in gasförmiges Uranhexafluorid (UF_6) überzuführen, was Voraussetzung zur Anreicherung des spaltfähigen Isotops ^{235}U in Gaszentrifugen ist (► Abschn. 15.4.2.7). Fluorhaltige Verbindungen wie synthetisch hergestelltes Kryolith (Na_3AlF_6) wird für die effiziente Schmelzflusselektrolyse von Aluminium verwendet.

Fluor wird auch für die Herstellung des Polymers Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon®, ► Abschn. 22.2.6) das bis 260°C dauerhaft temperaturbeständig und außerdem gegen nahezu alle

Tab. 12.24 Übersicht nachgewiesener Interhalogenverbindungen

		X – Zentrales Halogenatom ($EN_X < EN_Y$)		
		Cl	Br	I
Y Ligandhalogenatom	F	ClF(g), ClF_3(g), ClF_5(g)	BrF(g), BrF_3(fl), BrF_5(fl)	IF(f), IF_3(f), IF_5(fl), IF_7(g)
	Cl	Cl_2(g)	BrCl(g)	ICl(f), ICl_3(f)
	Br	n. b.	Br_2(fl)	IBr(f)
	I	n. b.	n. b.	I_2(f)

Abb. 12.151 Fluoridhaltige Zahnpasten schützen vor Karies (© parodontax Fluorid Zahnpasta, GlaxoSmithKline Consumer Healthcare GmbH & Co. KG, Januar 2016)

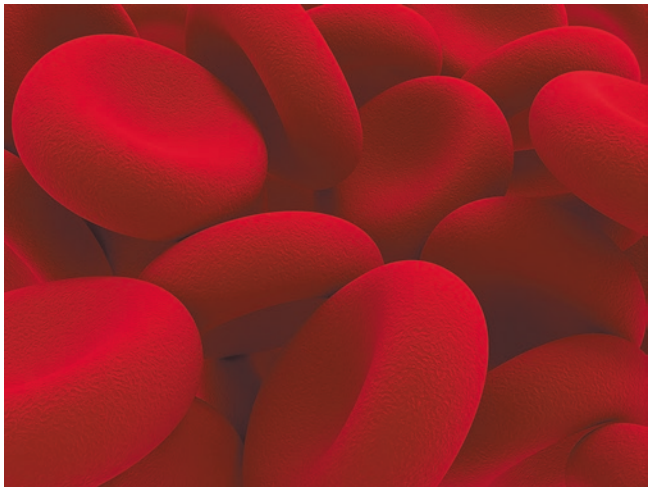


Abb. 12.152 Rote Blutkörperchen entfalten nur bei richtigem Chloridgehalt des Blutes ihre volle Wirkung (© RomanenkoAlexey/Shutterstock)

Chemikalien widerstandsfähig ist, benötigt. Mit PTFE werden u. a. chemische Reaktoren und Rohrleitungen ausgekleidet.

Flusssäure (HF) eignet sich zum Mattieren von Glas (Abb. 12.146), zum Ätzen von Siliciumchips und zum Beizen von Edelstahloberflächen.

Fluoridhaltige Zahnpasten (Abb. 12.151) stärken nicht nur den Zahnschmelz, sondern schützen auch vor Karies. Seit dem Zusatz von 0,15 % Natriumfluorid zu Zahnpasten hat sich das Kariesrisiko in Deutschland mehr als halbiert.

12.7.3.2 Chlor

Chlor ist ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie, da durch dessen hohe Elektronegativität Verbindungen polarisiert und somit für chemische Reaktionen aktiviert werden. Die größte kommerzielle Verwendung findet Chlor in der Herstellung von Vinylchlorid, aus dem wiederum PVC (Cl-Gehalt 57 %, ▶ Abschn. 22.2.3) polymerisiert wird.

Ohne chlorhaltige Intermediate (Zwischenprodukte) wäre eine effiziente Produktion von Pflanzenschutzmitteln, Medikamenten, Farbstoffen etc. nicht denkbar. Chlorkohlenwasserstoffe wurden und werden als Reinigungs-, Kühl- und Flammschutzmittel verwendet. Besonders als Lösemittel wurden sie gerne eingesetzt, da sie nicht brennbar sind und schnell verdampfen. Mittlerweile wird auf Endverbraucheranwendungen von chlorierten Kohlenwasserstoffen nach Möglichkeit verzichtet, da diese umweltbelastend sind und sich in tierischen Organismen anreichern.

Der menschliche Körper enthält ca. 200 g NaCl. Der richtige Gehalt an Chloridionen im Blutplasma (100 mmol/l ≙ 0,35 %) regelt den osmotischen Druck des Blutes und ist für den Wasserhaushalt von essenzieller Bedeutung (Abb. 12.152). Chlorid ist wichtig für die Signalleitung im Nervensystem, den Herzrhythmus und die Muskelarbeit. Darüber hinaus produziert der menschliche Magen täglich ca. 3 l Salzsäure mit einem pH-Wert von 2. Diese Magensäure vernichtet die meisten Krankheitserreger in der Nahrung und unterstützt Verdauungsenzyme beim Aufspalten von Nahrungsproteinen. Damit der Magen nicht durch die eigenproduzierte Salzsäure angegriffen wird, ist dieser mit einer schützenden Schleimhaut ausgekleidet. Sodbrennen tritt auf, wenn Magensäure in die Speiseröhre hochschwappt. Da diese nicht von einer Schleimhaut geschützt wird, entsteht ein unangenehmes Brennen hinter dem Brustbein.

Um all diese physiologischen Funktionen aufrecht zu halten, beträgt der Tagesbedarf für einen Erwachsenen ca. 6 g Kochsalz, was durch die Nahrungsaufnahme abgedeckt wird.

Chlorbleichlauge ist eine 30 %ige Lösung von Natriumhypochlorit (NaClO) in Wasser mit einem Chlorgehalt von ca. 150 g pro Liter Lösung. Sie wirkt sofort gegen Viren, Pilze und Bakterien und wird deshalb zur Desinfektion von Trink- und Schwimmbeckenwasser und zur Schimmelentfernung und Rohrreinigung eingesetzt. Mit Chlorbleichlauge ist sorgfältig umzugehen, da Kontakt mit Säuren und Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid zu Chlorentwicklung und starker Wärmeentwicklung führen kann.

12.7.3.3 Brom

Global werden jährlich ca. 500.000 t Brom hergestellt. Brom wird als Wasserreinigungs- und Desinfektionsmittel verwendet. In industriellen Anlagen unterdrückt es das Algen- und Bakterienwachstum.

Vielleicht die bedeutendste Anwendung von Bromverbindungen sind Flammschutzmittel, die in Computern, Textilprodukten, Matratzen etc. das Entzünden erschweren und die Ausbreitung eines Feuers um den Faktor zehn verlangsamen.

In der Infrarotspektroskopie wird Kaliumbromid als optische Fenster benutzt, da es sowohl im UV- als auch IR-Wellenbereich durchlässig ist und somit in diesen Energieregionen analytische Messungen an Verbindungen zulässt.

Halogenlampen (Abb. 12.153) brennen durch Zusatz von Brommethan (CH_3Br) zum Füllgas (Krypton, Xenon) heller als

Abb. 12.153 Halogenlampen – Kleine Mengen Iod oder Brom sorgen für helles Licht und lange Haltbarkeit (© homydesign/Fotolia)

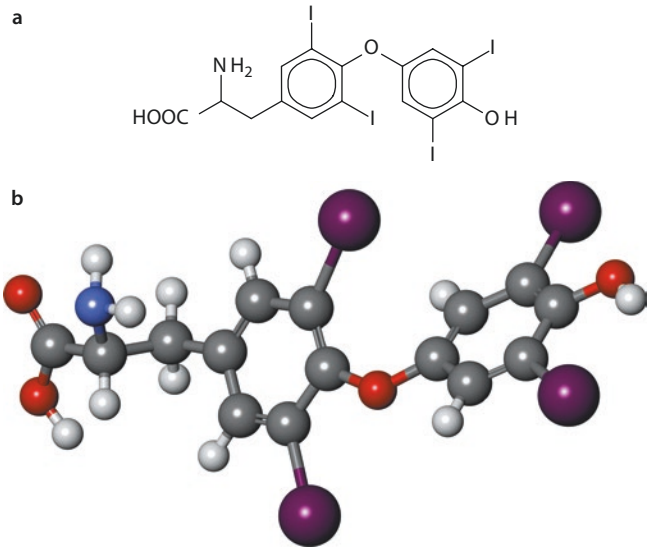


Abb. 12.154 Valenzstrichformel und Kugel-Stab-Modell des Schilddrüsenhormons Thyroxin (C – anthrazit, H – grau, O – rot, N – blau, I – violett)

herkömmliche Glühlampen. Die im Betrieb vom Glühfaden abdampfenden Wolframatome (W) reagieren in kühleren Regionen der Lampe mit Methylbromid zu Wolframbromid (WBr_4), das bei der Lampentemperatur von 500 °C gasförmig bleibt. Gelangt Wolframbromid wieder in die Nähe der Glühwendel (2700 °C), zerfällt es zu Wolfram und Brom ($WBr_4 \rightarrow W + 2\,Br_2$). Das Wolfram lagert an der dünnsten Stelle der Glühwendel ab, da diese den größten elektrischen Widerstand und somit die höchste Temperatur aufweist. Somit wird das abdampfende Wolfram immer wieder zum Glühfaden zurücktransportiert, was die Lebensdauer der Lampen erhöht. Außerdem lassen sich Halogenlampen bei höheren Temperaturen und somit höherer Leuchtkraft und Lichtausbeute betreiben.

12.7.3.4 Iod

Silberiodid hatte lange Zeit große Bedeutung in der Photographie zur Herstellung von lichtempfindlichen Platten und Papieren. Im Zeitalter der digitalen Photographie hat diese Anwendung jedoch an Bedeutung verloren.

Wässrige Iod-Kaliumiodid-Lösungen dienen zum Nachweis von Stärke durch Ausbildung eines tiefblauen Iod-Stärke-Komplexes. Dabei werden Iodmoleküle kettenförmig in die helicale Molekülstruktur der Stärke (▶ Abschn. 20.3.5.3) eingebettet. Die Einschlussverbindung absorbiert langwelliges Licht, wodurch die Komplementärfarbe blau beobachtet wird.

Iodtinkturen (5 % Iod in Ethanol) dienen zur Wund- und Hautdesinfektion vor Operationen. Eine ausreichende Iodaufnahme über die Nahrung ist für eine reibungslose Schilddrüsenfunktion von Bedeutung. Das schmetterlingsartige Organ steuert über das Hormon Thyroxin (Abb. 12.154) Stoffwechsel, Kreislauf, Schlaf, Schweißbildung und Psyche.

In Gegenden mit Iodmangel versucht die Schilddrüse, den Mangel durch Kropfbildung auszugleichen. Die Zugabe von Iod (20 ppm = 20 g/t) zu Speisesalz (Abb. 12.155) soll Iodmangel und Kropfbildung vorbeugen. Anhaltender Iodmangel führt zu Müdigkeit, Antriebslosigkeit, Konzentrationsschwäche und Stoffwechselstörungen.

Abb. 12.155 Speisesalz – Natriumchlorid für den Geschmack, Fluorid zur Kariesprophylaxe,, Iod gegen die Kropfbildung (© Bad Reichenhaller)

In der Medizin werden iodhaltige Kontrastmittel in der radiologischen Diagnose und in der Computer- und Magnetresonanztomographie zur besseren Kontrastierung der Blutgefäße eingesetzt. Dieser Effekt wird durch die stärkere Durchblutung von entzündeten oder tumorhaltigen Körperregionen unterstützt.

Weltweit werden ca. 35 Tausend Tonnen elementares Iod hergestellt und verarbeitet.

12.7.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Halogen, Ionenbindung, Elektrolyse, Chlor-Alkali-Elektrolyse, Kathode, Anode, Halogenwasserstoff, Chlorwasserstoff, Flusssäure, Halogenoxide

Verständnisfragen

Übung 1
Wofür steht der Ausdruck Halogen? Welche Elemente werden unter dem Oberbegriff Halogene zusammengefasst?

Übung 2
Welche Elektronenkonfiguration weisen Halogene auf? Warum sind Halogene so reaktiv?

Übung 3
Erklären Sie den prinzipiellen Aufbau einer Elektrolysezelle. Welche Reaktionen laufen an der Anode, welche an der Kathode ab? Warum werden Kathoden- und Anodenraum oft durch eine Membran voneinander getrennt?

Übung 4
Was versteht man unter Elektronegativität? Wie verhält sich die Elektronegativität in der Gruppe der Halogene?

Übung 5
Warum kann elementares Fluor nicht durch chemische Reaktion hergestellt werden?

Übung 6
Die Chloralkalielektrolyse ist ein wichtiges großtechnisches Produktionsverfahren. Welche Rohstoffe werden eingesetzt und welche Endprodukte erhalten?

Übung 7
Warum ist gerade Fluor das reaktivste Element? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 8
Welche typischen Reaktionen gehen Halogene ein?

Übung 9
Wie wird Flusssäure hergestellt und über welche besondere Eigenschaft verfügt sie?

Übung 10
Was ist Königswasser und welche besondere Eigenschaft weist es auf?

12.8 Gruppe 18 – Edelgase sind äußerst reaktionsträge Elemente

Edelgase weisen als Elemente der 8. Hauptgruppe (Abb. 12.156) ein komplettes Elektronenoktett und somit eine voll besetzte Valenzschale auf. Die Elektronenkonfiguration der Außenschale ist ns^2p^6 (n = Periodenzahl), was einem energetisch sehr stabilen Zustand entspricht.

Helium passt nicht ganz in diese Systematik, da es lediglich über zwei Valenzelektronen (s^2) verfügt und somit in der 8. Hauptgruppe scheinbar falsch platziert ist. Da aber die erste Elektronenschale (n = 1) bereits mit zwei Elektronen gesättigt ist (▶ Abschn. 3.3), ist Helium ebenfalls sehr reaktionsträge, sodass es der Gruppe der Edelgase zugeordnet wird. Eine Zuordnung zu den Erdalkalimetallen (II. Hauptgruppe) wäre unangebracht, obwohl diese wie Helium zwei Elektronen in der Außenschale haben, aber aufgrund der nur teilweise besetzten Valenzschale sehr reaktionsfreudig sind und metallischen Charakter aufweisen.

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}$H																	$_{2}$He
2	$_{3}$Li	$_{4}$Be											$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 12.156 Die Edelgase bilden die achte Hauptgruppe bzw. 18. Gruppe im PSE

12.8.1 Vorkommen und Gewinnung – Atmosphärenluft enthält ein Prozent Argon

Helium (23 %) ist im Weltall das zweithäufigste Element nach Wasserstoff (75 %). Unter Einfluss von enormen Gravitationskräften und Temperaturen wie im Sonneninnern fusionieren (lat. für verschmelzen) vier Wasserstoffatome zu einem Heliumatom unter Freisetzung enormer Energiemengen (▶ Abschn. 12.2.1.1). Auf der Erde kommen Edelgase dagegen selten vor. Lediglich Argon ist zu 0,93 % Bestandteil der Erdatmosphäre.

Edelgase wurden erstmals indirekt von Cavendish 1875 nachgewiesen. Mittels chemischer Reaktion eliminierte er Sauerstoff und Stickstoff aus der Atmosphärenluft, wobei jedoch ca. 0,9 % des ursprünglichen Luftvolumens nicht reagierten, also weder Stickstoff noch Sauerstoff waren. 1894 identifizierte Strutt den weitaus überwiegenden Hauptbestandteil dieses Restes als das Element Argon.

Die nur in winzigen Mengen vorkommenden Edelgase Neon, Krypton und Xenon isolierte schließlich Sir William Ramsay 1898 als Nebenprodukte bei der fraktionierten Destillation (▶ Abschn. 7.1.1.4) von verflüssigter Luft. Durch langsames Erwärmen trennte er Helium (Sdp. −269 °C), von Neon (Sdp. −246 °C), Argon (Sdp. −189 °C), Krypton (Sdp. −152 °C) und Xenon (Sdp. −107 °C) ab.

Technisch werden die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon durch fraktionierte Destillation verflüssigter Luft (▶ Abschn. 12.5.1.2) und Helium aus Erdgas gewonnen. Je nach Provenienz (lat. für Herkunft) weisen Erdgase bis zu 16 % Helium auf. Radon bildet sich beim radioaktiven Zerfall von Uran. Deshalb kommt es in Gegenden mit hohem Urangehalt im Boden vor. Es ist eines der seltensten Elemente überhaupt, trotzdem ist es ubiquität anzutreffend. Aus den obersten Gesteinsschichten wandert es auch über Durchdringungen und Risse ins Gebäudeinnere, wo es sich auf Grund der hohen Dichte in Kellern und unteren Stockwerken anreichert (▶ Exkurs 12.9).

12.8.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

12.8.2.1 Physikalische Eigenschaften

Edelgase sind farb- und geruchlose Gase, die aus Atomen bestehen. Da die äußerste Schale mit zwei (He) resp. acht Elektronen voll besetzt ist, sind Edelgase chemisch extrem reaktionsträge, gehen also mit anderen Elementen bis auf wenige Ausnahmen keine chemischen Bindungen ein. Dieses Verhalten korreliert auch mit den Ionisierungsenergien, die die höchsten aller chemischen Elemente sind. ◘ Tabelle 12.25 fasst die physikalischen Eigenschaften der Edelgase zusammen.

Aufgrund ihres unpolaren Charakters üben Edelgasatome untereinander lediglich schwache Anziehungskräfte (▶ Abschn. 6.1) aus, sodass Schmelz- und Siedepunkte trotz zum Teil hoher Atommassen (Xenon, Radon) sehr niedrig sind. Helium und Neon sind leichter als Luft, sodass das Gravitationsfeld der Erde diese auf Dauer nicht halten konnte, was deren geringe Konzentration in der Erdatmosphäre erklärt.

Wenn flüssiges Helium unter die sogenannte Lambdatemperatur von 2,2 K(−271 °C) abgekühlt wird, zeigt es superfluides Verhalten. Die Viskosität fällt schlagartig auf nahezu null ab und ist 1000mal kleiner als von gasförmigem Wasserstoff. Aufgrund der geringen inneren Reibung verflüchtigt sich suprafluides Helium in Sekunden selbst über dünnste Kapillaren von weniger als einem Mikrometer Durchmesser. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt dagegen sprunghaft zu und ist 1000mal höher als von Kupfer

◘ **Tab. 12.25** Physikalische Eigenschaften der Edelgase

Element	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Kernladungszahl	2	10	18	36	54	86
Relative Atommasse [g/mol]	4,00	20,18	39,95	83,80	131,29	222,02
Elektronegativität	n. z.	n. z.	n. z.	3	2,6	2,2
Kovalenzradius [pm]	28	58	106	116	140	150
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Oxidationszahlen	n. z.	n. z.	n. z.	**+II**, +IV	**+II**, +IV, +VI	+II
Siedepunkt [°C]	−269	−246	−186	−152	−107	−62
Schmelzpunkt [°C]	−272	−249	−189	−157	−112	−71
Dichte [g/l]	0,17	0,84	1,66	3,48	4,49	9,23
Entdecker	Ramsay Cleve 1895	Ramsay Travers 1898	Ramsay Strutt Rayleigh 1894	Ramsay Travers 1898	Ramsay Travers 1898	Dorn Rutherford 1900
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	0,004	0,005	4	0,0002	0,00002	10^{-11}
Häufigkeit Atmosphäre [Vol.-ppm, ml/m³]	5,2	18,0	9.340	1,1	0,09	10^{-19}

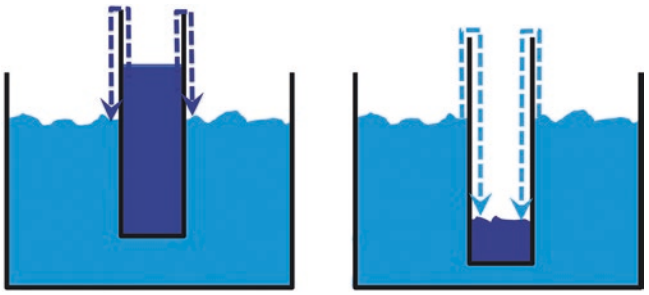


Abb. 12.157 Onnes-Effekt – suprafluides Helium kriecht gegen die Schwerkraft Gefäßwände hoch

Taucht man ein leeres Gefäß in suprafluides Helium, dann kriecht dieses über einen hauchdünnen, sogenannten Rollin-Film an der Gefäßaußenwand „bergauf", bis sich der Flüssigkeitspegel im Gefäß und im suprafluiden Helium angeglichen haben (Abb. 12.157, Onnes-Effekt). Wird das Gefäß angehoben, dann fließt das Helium über die Gefäßinnenwand in das Reservoir zurück. Oberhalb der Lambdatemperatur verhält sich flüssiges Helium dagegen wie eine normale Flüssigkeit.

12.8.2.2 Chemische Verbindungen

Edelgase weisen die höchsten Ionisierungsenergien aller Elemente auf. Für He, Ne und Ar sind diese so hoch, dass sie durch chemische Reaktion nicht überwunden werden können, sodass diese Elemente mit keinem anderen Element, auch nicht mit Fluor, chemische Verbindungen eingehen. Mit zunehmender Ordnungszahl entfernen sich die Valenzelektronen immer mehr vom positiven Kern, sodass die Ionisierungsenergie abnimmt und deshalb für Krypton, Xenon und Radon Verbindungen mit Fluor möglich sind (Abb. 12.158).

Erst 1962 wurde als eine der ersten Edelgasverbindungen Xenondifluorid (XeF_2, lineare Struktur, Sublimationstemperatur 129 °C) synthetisiert. In den Folgejahren gelang es auch, die „höheren" Fluoride XeF_4 (quadratische Struktur, Sdp. 117 °C) und XeF_6 (oktaedrische Struktur, Sdp. 50 °C) herzustellen. Xenonfluoride entstehen aus den Elementen unter Druck, Erwärmung und UV-Belichtung in exothermer Reaktion. Xenonfluoride sind als farblose, kristalline Feststoffe isolierbar und bei Raumtemperatur stabil. Die Fluorierungskraft nimmt mit zunehmendem Fluorgehalt zu.

Durch schonende Hydrolyse von XeF_6 kann das in Substanz isolierbare, pyramidale Xenontrioxid (XeO_3) synthetisiert werden. XeO_3 ist eine farblose, stark endotherme Verbindung, die bei Raumtemperatur explosiv in Xenon und Sauerstoff zerfällt. Mit konzentrierter Schwefelsäure reagiert XeO_3 zu Kristallen aus gelblichem, hochexplosivem, tetraedrischen Xenontetroxid (XeO_4), die bei −40 °C schmelzen. Nur unter Stickstoffkühlung lässt sich XeO_4 sicher handhaben.

12.8.2.3 Edelgasverbindungen und Oktettregel

Edelgase sind wegen ihres Elektronenoktetts in der Außenschale besonders energiearm und dadurch reaktionsträge. Das ist gerade der Grund, warum Edelgasatome so reaktionsträge sind. Auf den ersten Blick lassen sich Edelgasverbindungen mit der Elektronenoktettregel nicht in Einklang bringen (Abb. 12.159). Quantenmechanische Berechnungen zeigen, dass eine Mischung von ionischen und kovalenten Bindungen vorliegt, die sich durch Mesomerie (▶ Abschn. 12.3.4) energetisch stabilisieren. Der feste Aggregatzustand kann ebenfalls durch deren teilionischen Charakter erklärt werden.

12.8.3 Verwendung – Traggas für Ballone, Schutzgas für Metalle und Füllgas für Leuchtröhren

12.8.3.1 Helium

Trotz oder gerade wegen ihrer Reaktionsträgheit sind Edelgase in zahlreichen Alltagsanwendungen anzutreffen. So erleichtert beispielsweise Asthmatikern ein im Vergleich zu Luft dünnflüssigeres 80/20-Gemisch von Helium mit Sauerstoff das Atmen.

Auch Tiefentaucher wissen die Vorteile von Helium zu schätzen. Bei Verwendung von Atmosphärenluft kann ab 30 m Tiefe der durch Stickstoff ausgelöste Tiefenrausch und ab 60 m Tauchtiefe Sauerstoffvergiftung eintreten. Deshalb muss für Tauchgänge bis 100 m Tiefe der Sauerstoffgehalt in den Atemluftflaschen auf 5 % reduziert werden. Da eine Verdünnung mit Stickstoff nicht zielführend ist (Tiefenrausch), werden Tieftauchgemische mit

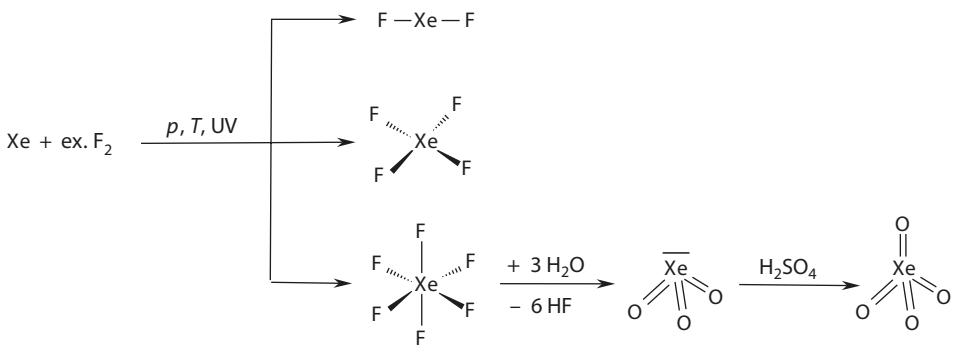


Abb. 12.158 Synthese von Xenonfluoriden und -oxiden

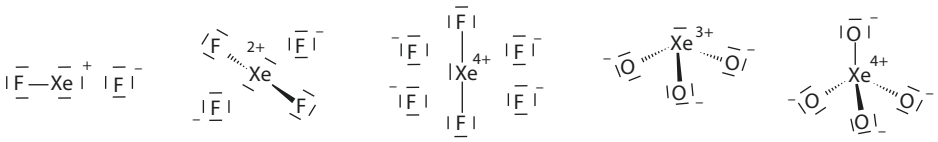


Abb. 12.159 Edelgasverbindungen gelangen über ionische Strukturen zur Edelgaskonfiguration

Abb. 12.160 Startvorbereitung für einen Stratosphärenballon – Helium verleiht dem Ballon Auftrieb (© NASA)

Abb. 12.161 *„The lights are much brighter there and the neon signs are pretty"* singt Petula Clark in Downtown (© coloursinmylife/Shutterstock)

Helium abgemischt. Das resultierende Gasgemisch setzt sich aus den Gasen Sauerstoff, Stickstoff und Helium zusammen und wird deshalb als Trimix Tx10/70 (10 % Sauerstoff, 70 % Helium, 20 % Stickstoff) bezeichnet.

Helium wird als zweitleichtestes Element als Traggas für Ballone (Abb. 12.160) und Zeppeline eingesetzt. Ein Kubikmeter Helium erzeugt in etwa 1,16 kg/m³ Auftrieb. Im Gegensatz zu dem noch leichteren Wasserstoff (Auftrieb 1,25 kg/m³) ist es nicht brennbar und bildet keine explosiven Gemische mit Luft. Der Nachteil ist der wesentlich höhere Preis von Helium im Vergleich zu Wasserstoff.

Helium ist das einzige Element, das auch Nahe am absoluten Nullpunkt noch flüssig ist und somit Wärme von zu kühlenden Körpern abtransportieren kann. Nur mithilfe von flüssigem Helium (Sdp. −269 °C) können die Eigenschaften von Materie nahe am absoluten Nullpunkt (−273, 15 °C) untersucht werden. So leiten metallische Supraleiter beim Unterschreiten der sogenannten Sprungtemperatur den elektrischen Strom quasi widerstandslos. Supraleitende Materialien wie Niobtantal werden für Magnetspulen zur Erzeugung starker Magnetfelder in der chemischen Analytik (Kernspinresonanzspektroskopie) oder in der medizinischen Diagnose (Kernspintomograph) verwendet. Wird der Stromfluss in supraleitenden Magnetspulen einmal angeregt, so kreist dieser ewig und hält das Magnetfeld aufrecht. Da die Sprungtemperatur bei 4,2 K liegt, wird flüssiges Helium (Siedepunkt 4,15 K, −269 °C) als Kühlmittel für supraleitende Magneten benötigt, was deren Unterhalt teuer macht. Weltweit werden 30.000 Tonnen Helium pro Jahr benötigt.

12.8.3.2 Neon

Neon wird wie alle anderen Edelgase auch als Füllgas von Leuchtröhren für Leuchtreklamen verwendet (Abb. 12.161). Durch Anlegen hoher elektrischer Spannung erfolgt Gasentladung, wobei in Abhängigkeit des Füllgases die Röhre in unterschiedlichen Farben leuchtet. Helium gefüllte Leuchtröhren leuchten gelbweiß, während mit Neon gefüllte Lampen ein oranges Licht abstrahlen. Für Leuchtreklamen werden die Farbeffekte allerdings mit unterschiedlich eingefärbten Acrylglas-Neonröhren erzielt. Von Neon werden jährlich weltweit einige Hundert Tonnen produziert.

12.8.3.2.1 Helium-Neon-Laser

Laser (▶ Exkurs 12.8) sind aus unserem alltäglichen Leben (Nivelliergeräte, Strichcodescanner, Lesestrahl im DVD-Gerät etc.) nicht mehr wegzudenken. Sie geben kohärentes Licht ab, das aus Photonen gleicher Wellenlänge in einem gebündelten, stark fokussierten Lichtstrahl besteht. Ganz prinzipiell betrachtet sind Laser Energieumwandler, die beispielsweise elektrische Energie in geordnete Strahlungsenergie umwandeln. Der Verstärkungseffekt rührt daher, dass das Lasermedium in einen angeregten, energiereichen Zustand „hochgepumpt" wird, der dann diese gespeicherte Energie auf einmal schlagartig abgibt.

Neon-Helium-Gemische sind das aktive Element von kontinuierlich rotstrahlenden Helium-Neon-Lasern, die z. B. als Laserpointer Verwendung finden. Das Akronym Laser steht übrigens für **l**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation, was auf Deutsch so viel bedeutet wie Lichtverstärkung durch stimulierte Strahlungsemission.

Exkurs 12.8

Laser *powered by* Edelgasen

Prinzipiell bestehen He-Ne-Laser (Abb. 12.162a) aus drei Komponenten: dem aktiven Lasermedium (Verstärker, Neon), der Pumpquelle (Energiequelle, Helium) und einem optischen Resonator (Rückkopplung, Doppelspiegelsystem). Das Helium-Neon-Gasgemisch befindet sich in einem Glaszylinder (aktives Element, Fülldrucke: 400 Pa He, 100 Pa Ne) von 10 cm oder mehr Länge und einem Millimeter Durchmesser, der an den Enden mit End- und Auskoppelspiegel versehen ist. Durch Anlegen von Hochspannung (Zündspannung 10.000 V, Dauerbetrieb 1500 V) an den Elektroden des Glaszylinders entstehen freie Elektronen, die die Heliumatome (Pumpquelle) per Kollision anregen, d. h. die Elektronen auf der ersten Elektronenschale des Heliums werden auf eine energetisch höhere Elektronenschale gepumpt. Diese energiereichen Heliumatome übertragen ihre Energie wiederum durch Kollision auf Neonatome im energetischen Grundzustand, wodurch Elektronen des Neons in eine höhere Bahn angeregt, gepumpt werden. Ein direktes „Pumpen" der Neonatome durch Stoßanregung mit Elektronen, also ohne Helium, ist nicht möglich.

Da die Lebensdauer der angeregten Neonatome relativ lang ist, entstehen innerhalb kurzer Zeit viele angeregte Neonatome. Fällt spontan das Elektron eines angeregten Neonatoms in den Grundzustand zurück, emittiert es einen Lichtquant mit 633 nm Wellenlänge, der die anderen Neonatome stimuliert, ebenfalls unter Abgabe von Lichtquanten in den Grundzustand überzugehen. Da sich das Helium-Neon-Gemisch zwischen zwei auf das Entladungsrohr aufgeschweißten Hohlspiegeln (Resonatoren) befindet, werden die Lichtquanten im Gasgemisch hin- und her reflektiert, wodurch sich eine stehende Lichtwelle aus vielen Lichtquanten mit gleicher Wellenlänge hoher Intensität aufbaut. Um den Laserstrahl auf einer Seite auszukoppeln, ist der Auskoppelspiegel im Gegensatz zum Endspiegel zu zwei Prozent lichtdurchlässig.

Die entladenen Neonatome werden durch gepumpte Heliumatome sofort wieder angeregt, sodass sich ein kontinuierlicher Laserstrahl aufbaut.

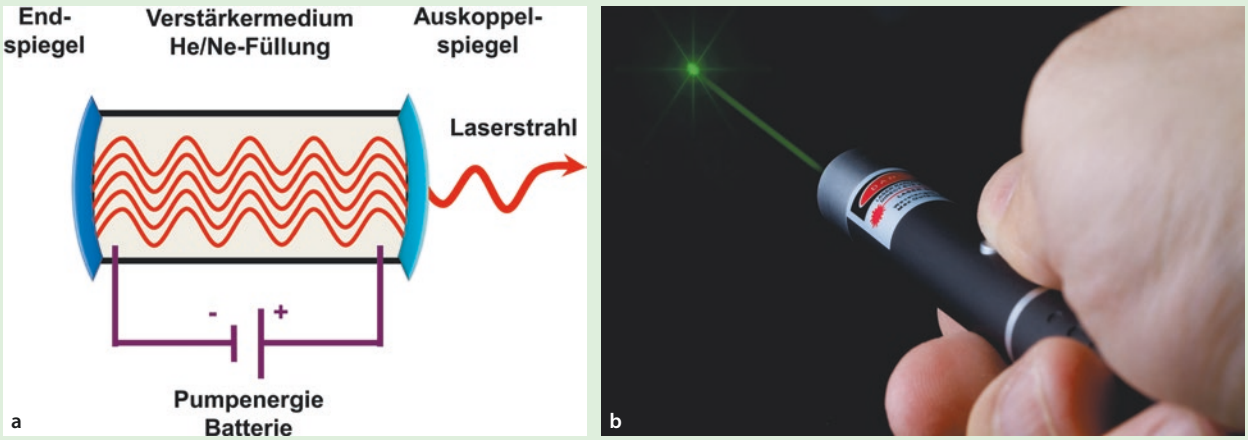


Abb. 12.162 (**a**) Schematischer Aufbau eines Helium-Neon-Lasers wie er z. B. in Laserpointern (**b**) zum Einsatz kommt (© **b** Robin Lund/Shutterstock)

12.8.3.3 Argon

Argon wird als Schutzgas beim Schweißen, in der Lebensmittelindustrie und bei der Herstellung hochreinen Titans und Siliciums verwendet. Das schwere Argon verdrängt die Luft, sodass Korrosion der Metalle durch Sauerstoff oder Stickstoff nicht eintritt und Lebensmittel länger frisch bleiben. Da Argon schwerer als Luft ist, kann es zum Schutz von EDV-Anlagen oder zum Löschen von Bränden durch Luftverdrängung eingesetzt werden. Argon ist mit Abstand das gebräuchlichste Edelgas, global werden jährlich 700.000 Tonnen verwendet.

12.8.3.4 Krypton

Krypton findet in Glühlampen, Blitzbirnen und UV-Lampen Verwendung. Krypton reagiert nicht mit dem bis zu 2700 °C heißen Glühdraht und reduziert die Abdampfrate des Wolframfadens im Vergleich zu evakuierten Glühlampen, sodass höhere Fadentemperaturen möglich sind, was die Lichtausbeute um 25 % erhöht. Von Krypton werden weltweit jährlich ca. 400 Tonnen isoliert.

12.8.3.5 Xenon

Xenon wird als Füllgas von Hochleistungslampen verwendet (Abb. 12.163). Durch Betriebstemperaturen von 6000 °C und höher kommt das Licht von Xenonlampen dem Sonnenlicht sehr nahe. Xenonautoleuchten leuchten die Straße um 50 % heller aus als Halogenlampen. Weitere Anwendungen von Xenonleuchten sind Flutlichtanlagen und die Befeuerung von Flughafenlandebahnen.

Ein Gemisch aus 80 % Xenon und 20 % Sauerstoff dient als kreislaufschonendes Narkosegas. Das schnell wirkende

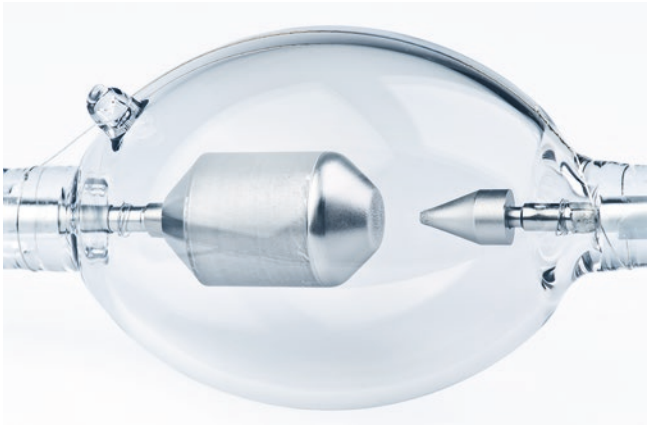


Abb. 12.163 Xenon – Hochleistungs-Gasentladungslampe für Filmprojektoren (© Jultud/Fotolia)

Gasgemisch betäubt nicht nur den Patienten, sondern auch den Operationsschmerz für mehrere Stunden, sodass weitaus weniger Schmerzmittel verabreicht werden müssen als bei einer konventionellen Narkose. Xenon ist selten und sehr teuer, so dass jährlich nur ca. 60 Tonnen weltweit produziert werden.

12.8.3.6 Radon

Die durchschnittliche Strahlenbelastung in Deutschland beträgt 4,2 mSv (Millisievert, ▶ Abschn. 2.9.6) pro Jahr. Den größten Anteil daran haben medizinische Untersuchungen (1,9 mSv) und natürliches Radon (1,4 mSv) in unseren Wohnräumen. Der Rest ist zu gleichen Anteilen durch Bodenstrahlung, Höhenstrahlung und Nahrungsaufnahme bedingt. Siehe auch ▶ Exkurs 12.9.

Exkurs 12.9

Radon verursacht Lungenkrebs

Nach dem Zigarettenrauchen gilt Radon als zweithäufigste Ursache für Lungenkrebs. So weiß man bereits seit den 1920er Jahren, dass bei Bergarbeitern eine Korrelation zwischen der Höhe der Radonexposition und dem Auftreten von Lungenkrebs besteht. Konsequenterweise wurde der sogenannte „Schneeberger Lungenkrebs" bereits 1925 als zu entschädigende Berufskrankheit anerkannt.

Als Folge des radioaktiven Zerfalls von im Erdreich und Gestein vorhandenem Uran bildet sich das Isotop ^{222}Rn. Der α-Strahler ^{222}Radon (Halbwertszeit 3,8 Tage) selbst ist unkritisch, da beim Zerfall in der Luft α-Strahlen bereits von der Haut abgeschirmt werden. Selbst das Einatmen von ^{222}Radon ist aufgrund der relativ langen Halbwertszeit im Vergleich zur Verweildauer in der Lunge unproblematisch. Kritisch dagegen sind die Zerfallsprodukte des Radons wie ^{218}Po und ^{214}Po, da diese sich als Feststoffteilchen an winzige Aerosolpartikel anlagern und durch Einatmen in der Lunge ablagern. ^{218}Po- und ^{214}Po-Nuklide schädigen als α-Strahler die Zellen der Bronchien. Auf kleinstem Raum führt die α-Strahlung zu starken Ionisationsprozessen, die die Doppelstrangstruktur der DNA (▶ Abschn. 20.7.2) zerstört und Krebserkrankungen hervorrufen kann.

Da der Urangehalt des Bodens in Thüringen, Sachsen und Bayern relativ hoch ist, ist es auch der Gehalt an ^{222}Rn-Gas in einem Meter Erdreichtiefe in dieser Region. Aus dem Erdreich diffundiert das schwere Radon (9,4 g/l, Luft 1,2 g/l) über Risse, Rohrdurchführungen, Treppenaufgänge, etc. in das Gebäudeinnere und sammelt sich im Kellerbereich an.

Großangelegte Studien ergaben, dass die mittlere Radonaktivität in der Bundesrepublik 50 Becquerel pro Kubikmeter Wohnraumluft beträgt. Das heißt, ca. 50 ^{222}Rn-Kerne zerfallen pro Sekunde und pro Kubikmeter Luft und geben α-Strahlung ab. In Gebieten mit hoher Radonkonzentration in der Bodenluft steigt dieser Wert auf 200 Bq/m^3 und in seltenen Fällen sogar auf 1000 Bq/m^3 an (Abb. 12.164).

Ausführliche WHO-Studien ergaben einen linearen Zusammenhang zwischen der Radonkonzentration in den Wohnräumen und dem Risiko an Lungenkrebs zu erkranken. Bei Zunahme der Radonkonzentration von 0 Bq/m^3 auf 100 Bq/m^3 nimmt die Wahrscheinlichkeit, an Lungenkrebs zu sterben, für Raucher und Nichtraucher um 10 % zu. Wer sich in Räumen mit 1000 Bq/m^3 Radonkonzentration aufhält, hat somit ein doppelt so hohes Risiko, an Lungenkrebs zu sterben. Die Studie schließt mit dem Fazit, dass ca. 5 % aller Lungenkrebstodesfälle (1900 pro Jahr) in der BRD auf Radon in Wohnräumen zurückzuführen ist.

Wie kann man sich schützen? Einfache Maßnahmen wie regelmäßiges Stoßlüften, Abdichten von Rissen, Fugen, Rohrdurchführungen und Leitungskanälen in den Kellerräumen, Abdichten von Kellertüren und das Verlegen von Schlafräumen in das Obergeschoß zeigen bereits große Wirkung. Präventive Maßnahmen beim Neubau sind eine durchgehende Bodenplatte statt Streifenfundamenten, eine radondichte Folie unter der Bodenplatte, sorgfältiges Abdichten von Kelleraußenwänden, Durchdringungen (Kellerfenster, Lichtschächte, Rohrdurchdringungen), Abtrennung von Wohn- und Kellerräumen etc.

Für medizinische Zwecke wird die umstrittene Radontherapie zur Stimulation des Immunsystems genutzt. So sollen der Aufenthalt in Radonstollen, Inhalationskuren und Radonbäder z. B. bei rheumatischen und asthmatischen Erkrankungen heilende Wirkung entfalten.

Exkurs 12.9 Fortsetzung

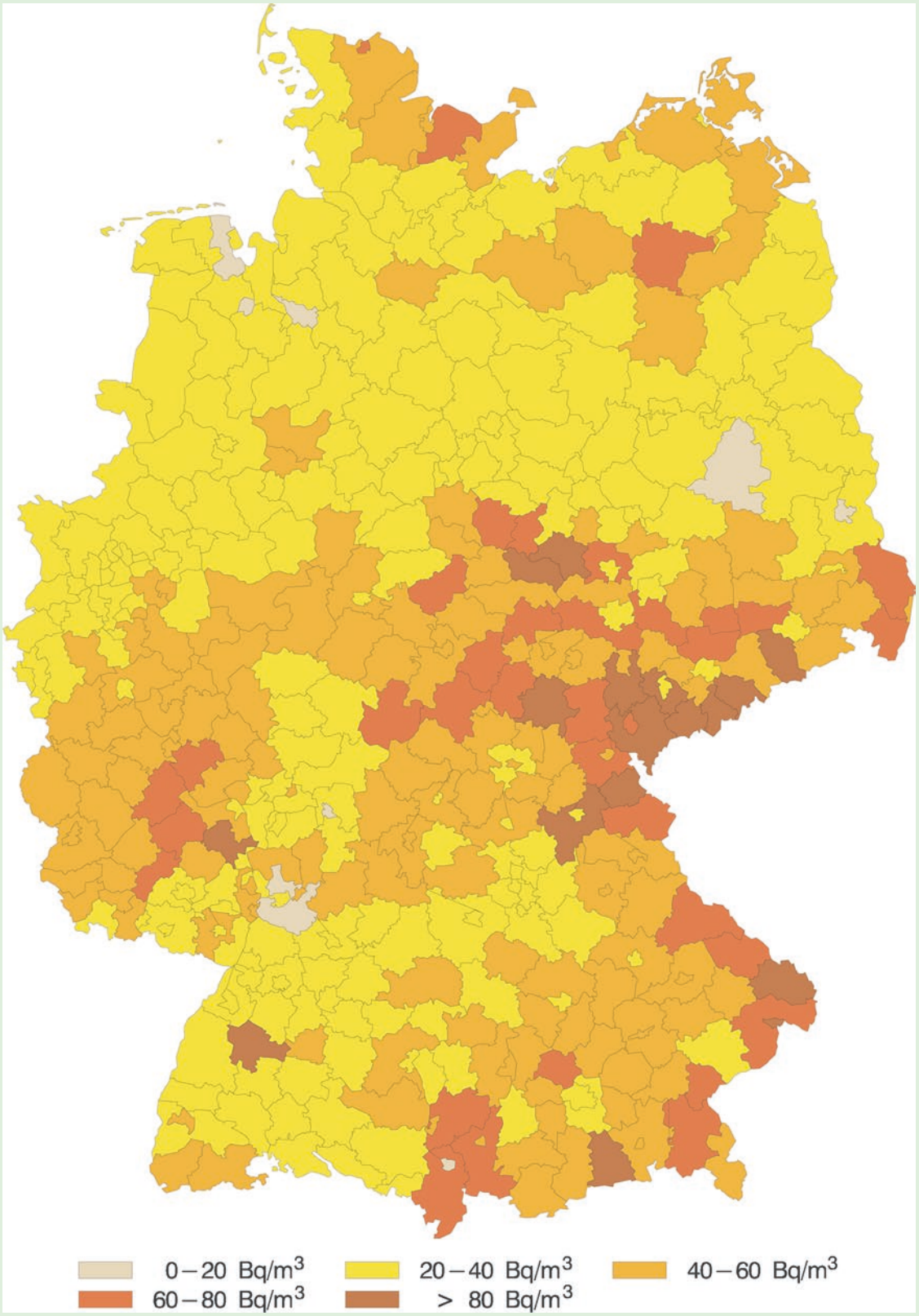


Abb. 12.164 Durchschnittliche Radonkonzentration in der Wohnraumluft (© Joachim Kemski / www.radon-info.de)

12.8.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Edelgas, Suprafluidität, Onnes-Effekt, Xenonfluoride, Traggas, Laser, He-Ne-Laser, Neonröhre

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente gehören zur Gruppe der Edelgase?

Übung 2
Weshalb stehen die Edelgase in der 18. Gruppe resp. 8. Hauptgruppe des Periodensystems?

Übung 3
Welches Edelgas kommt am häufigsten vor? Wo ist es anzutreffen?

Übung 4
Von Helium, Neon, Argon sind keine chemischen Verbindungen bekannt. Was ist die Ursache hierfür?

Übung 5
Helium zeigt bei Temperaturen unter –271 °C (2 K) suprafluide Eigenschaften. Was versteht man darunter?

Übung 6
Was ist der Onnes-Effekt?

Übung 7
Was sind die Hauptanwendungen von Heliumgas? Warum ist Helium für Luftschiffe und Ballons von Interesse?

Übung 8
Erklären Sie die Hauptkomponenten eines Helium-Neon-Lasers. Wofür steht die Abkürzung Laser?

Übung 9
Radon ist ein α-Strahler und gilt nach dem Zigarettenrauchen als zweithäufigste Ursache für Lungenkrebs. Erklären Sie den Zusammenhang. Was sind α-Strahlen? Welche physiologische Wirkung haben α-Strahlen? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 10
Wie funktioniert eine Neonleuchtröhre? Führen Sie hierzu ebenfalls eine Internetrecherche durch.

Hauptgruppenmetalle – Metalle mit stark variierenden Eigenschaften

13.1 Gruppe 1 – Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) – 254
13.1.1 Vorkommen und Herstellung – Schmelzflusselektrolyse von Alkalihalogeniden – 255
13.1.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften – 256
13.1.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Halogenide, Oxide, Hydroxide, Alkalilaugen – 257
13.1.4 Verwendung – Batterien, Kühlmittel, Atomuhren – 260
13.1.5 Lernkontrolle – 262

13.2 Gruppe 2 – Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) – 263
13.2.1 Vorkommen und Herstellung – 263
13.2.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften – 264
13.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten – 264
13.2.4 Grignard-Verbindungen erweitern das Syntheserepertoire organischer Chemiker – 266
13.2.5 Kalkkreislauf – Kalkstein, Branntkalk, gelöschter Kalk – 266
13.2.6 Calciumsulfate – Anhydrit, Halbhydrat, Dihydrat – 268
13.2.7 Zement – das mengenmäßig größte chemisch erzeugte Produkt – 269
13.2.8 Wasserhärte – Calcium und Magnesium als *troublemaker* – 270
13.2.9 Verwendung – Leichtlegierungen, Reduktionsmittel, Chlorophyll – 271
13.2.10 Lernkontrolle – 272

13.3 Gruppe 13 – Aluminium, Gallium, Indium, Thallium – 273
13.3.1 Vorkommen und Herstellung – Schmelzflusselektrolyse von Oxiden und Halogeniden – 273
13.3.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften – 275
13.3.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Halogenide, Hydride – 275
13.3.4 Verwendung – Leichtlegierungen, Halbleitertechnologie, LEDs – 277
13.3.5 Lernkontrolle – 278

13.4 Gruppe 14 – Silicium, Germanium, Zinn, Blei – 278
13.4.1 Vorkommen und Herstellung – chemische Reduktion von Oxiden – 278
13.4.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften – 281
13.4.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Silicate, Halogenide, Hydride – 282

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_13

13.4.4 Verwendung – Wafer, Photovoltaik, Mikrochips, Weißblech, Bleiakku – 288
13.4.5 Lernkontrolle – 290

13.5 Gruppe 15 – Arsen, Antimon, Bismut – 290
13.5.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Sulfid- bzw. Oxiderzen – 291
13.5.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften – 292
13.5.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Sulfide, Halogenide – 293
13.5.4 Lernkontrolle – 296

13.6 Gruppe 16 – Selen, Tellur, Polonium – 297
13.6.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Sulfid- bzw. Oxiderzen – 297
13.6.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften – 298
13.6.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Hydride, Halogenide – 299
13.6.4 Verwendung – Photozellen, Legierungen, Pigmente, Antistatika – 300
13.6.5 Lernkontrolle – 301

Die meisten Elemente des Periodensystems der Elemente (PSE) sind Metalle (Abb. 13.1, blau hinterlegt). Zieht man von Bor (13. Gruppe, Kopfelement) zu Astat (17. Gruppe, letztes Element) eine Gerade, dann sind alle Elemente links davon Metalle und rechts davon Nichtmetalle. Elemente, die direkt auf oder neben dieser Trennlinie liegen, sind in den Eigenschaften und Reaktionsverhalten zwischen Metallen und Nichtmetallen angesiedelt und werden deshalb als Halbmetalle bezeichnet. Generell gilt, dass in Gruppen des PSE der metallische Charakter von oben nach unten zunimmt und in Perioden von links nach rechts abnimmt.

Wodurch zeichnen sich Metalle aus? Metalle sind Feststoffe, die meist über glänzende Oberflächen verfügen. Aufgrund ihres duktilen (lat. für verformbar) Charakters, lassen sich daraus geformte Objekte und Folien herstellen.

Ein einziges Atom weist übrigens keine metallischen Eigenschaften auf. Erst durch Aggregation vieler „Metallatome" zu einem Gitter treten die metallischen Eigenschaften zum Vorschein, was sich insbesondere an der freien Beweglichkeit der Valenzelektronen, der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar macht.

Metalle leiten bei Raumtemperatur den elektrischen Strom gut, mit zunehmender Temperatur nimmt deren Leitfähigkeit ab. Elemente wie Bor, Silicium, Germanium, Arsen Antimon, Selen, Tellur und Astat leiten bei Raumtemperatur den elektrischen Strom kaum, jedoch nimmt deren Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur zu (► Abschn. 4.4.3), weshalb sie als Halbleiter bezeichnet werden (Abb. 13.2, gelb hinterlegt).

Metallgruppen

Umgangssprachlich werden Oberbegriffe für Metallgruppen gebraucht, ohne dass es dafür klar abgegrenzte Definitionen gibt.

- **Leichtmetall**: Metall mit einer Dichte kleiner 5 g/cm^3, z. B. Al (ρ = 2,7 g/cm^3).
- **Schwermetall**: Metall mit einer Dichte größer 5 g/cm^3, z. B. Fe (ρ = 7,87 g/cm^3) oder Pb (ρ = 11,3 g/cm^3).
- **Münzmetall**: Metalle, die zur Herstellung von Münzen verwendet werden, z. B. Cu, Ag, Au, Ni, Sn.
- **Buntmetall**: alle Metalle mit Ausnahme von Fe und den Edelmetallen, die selbst farbig sind oder farbige Legierungen bilden, z. B. Cu, Ni, Sn.
- **Edelmetalle**: hoch korrosionsbeständige Metalle wie die Platinmetalle (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) sowie Gold und Silber.
- **Refraktärmetall**: hochschmelzende Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit einem Schmelzpunkt >1770 °C.

Hauptgruppenmetalle (Abb. 13.3, blau) verfügen als Hauptgruppenelemente über teilweise mit Elektronen besetzte s- und p-Orbitale als Außenschale (Valenzschale, ► Abschn. 3.3). Die Metalle der 1. Hauptgruppe, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium (Alkalimetalle), verfügen beispielsweise über ein Valenzelektron in der s-Schale (ns^1, n = Periodenzahl). Die Erdalkalimetalle (Beryllium, Magnesium, Calcium,

Abb. 13.1 Metalle sind allgegenwärtig (© Superingo/Fotolia, Oleksandr Delyk/Fotolia, Oleksiy Mark/Fotolia)

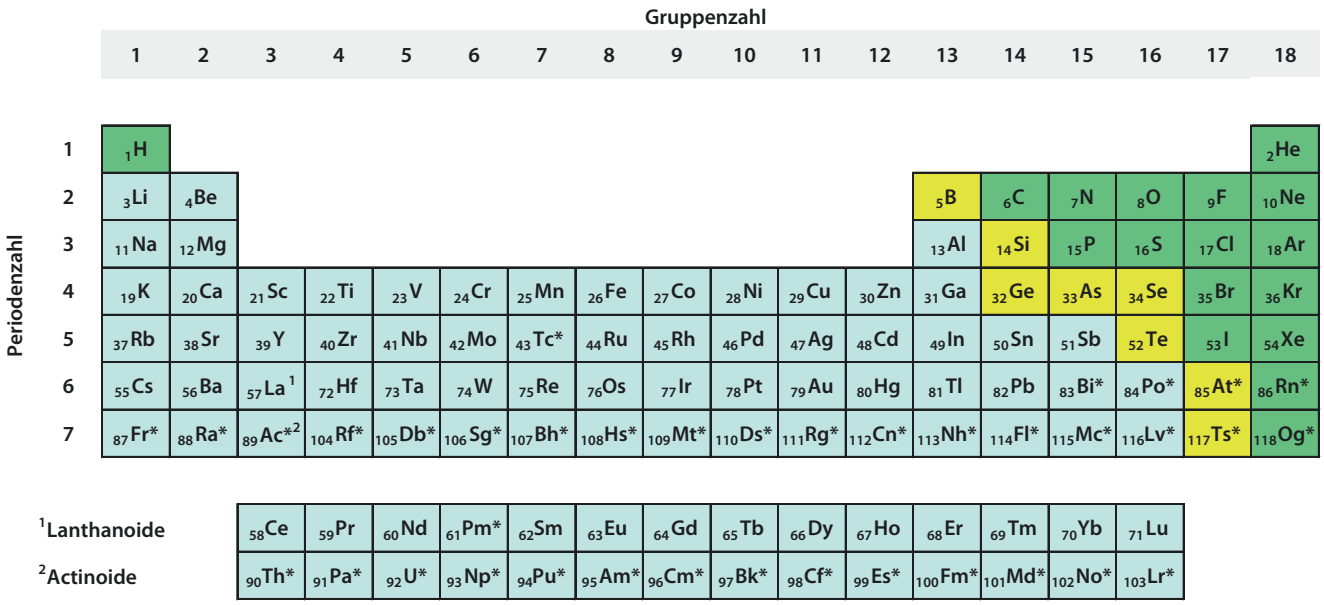


Abb. 13.2 Metalle (blau), Halbmetalle (gelb) und Nichtmetalle (grün)

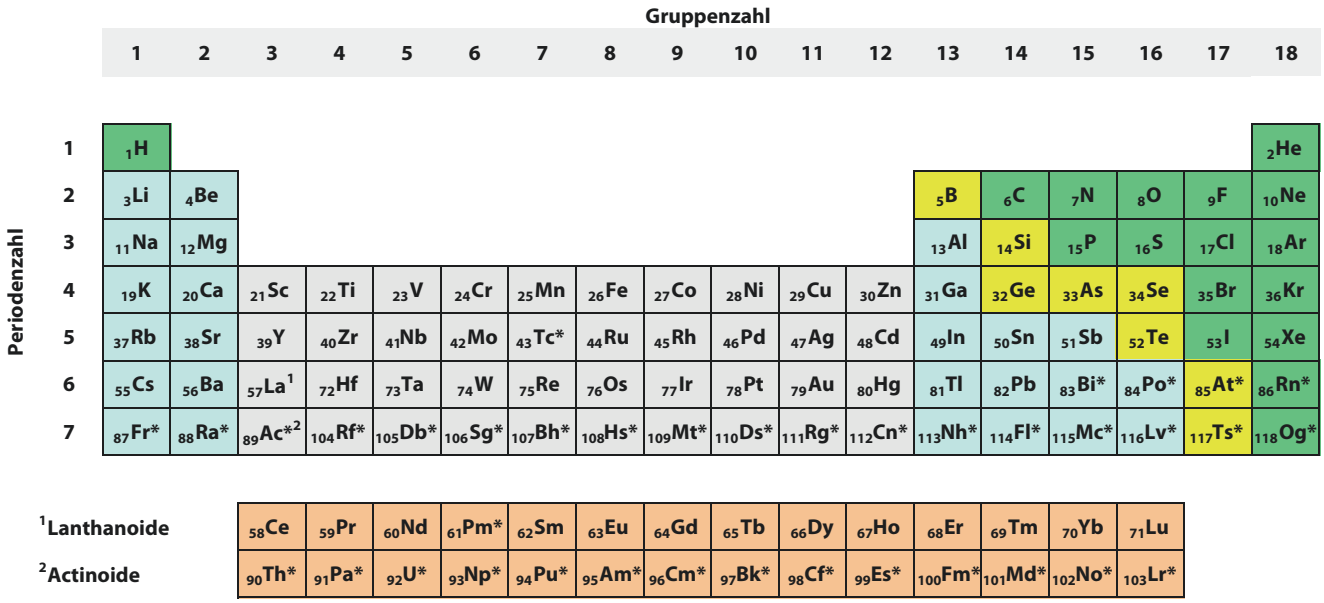


Abb. 13.3 Hauptgruppenmetalle (blau), Nebengruppenmetalle (grau), f-Block-Metalle (braun)

Strontium, Barium, Radium, 2. Hauptgruppe) füllen die s-Schale auf, sodass sie über die Valenzelektronenkonfiguration ns^2 verfügen. Die Hauptgruppenmetalle Aluminium, Gallium, Indium, Thallium (Gruppe 13) beginnen mit der Besetzung der p-Orbitale (ns^2p^1). Die nächsten Hauptgruppenelemente füllen dann sukzessive die p-Orbitale weiter auf – Zinn, Blei (ns^2p^2), Antimon, Bismut (ns^2p^3) und Polonium (ns^2p^4).

Nebengruppenmetalle (Abb. 13.3, grau) weisen auf der Valenzschale zwei Elektronen (ns^2) auf und füllen dann die fünf d-Orbitale der zweitäußersten Schale (n-1, n = 4,5,6,7) sukzessive mit bis zu zehn Elektronen $ns^2(n-1)d^{1\text{-}10}$ auf. Dadurch schließen sich den beiden s-Block Hauptgruppenmetallen zehn Nebengruppenmetalle (Gruppe 3–12, d-Block-Metalle) an (▶ Abschn. 3.3).

Die **f-Block-Metalle** (Abb. 13.3, braun) verfügen über die allgemeine Elektronenkonfiguration $ns^2(n-1)d^1(n-2)^{1-14}$ mit der Hauptgruppenzahl n gleich 6 oder 7. D. h., es werden die sieben f-Orbitale der drittäußersten Schale sukzessive mit bis zu 14 Elektronen aufgefüllt, was die jeweils vierzehn Lanthanoidenmetalle (n = 6) resp. Actinoidenmetalle (n = 7) erklärt (▶ Abschn. 15.1). Diese sogenannten inneren Übergangsmetalle schließen sich den Elementen Lanthan resp. Actinium an. Aus Platzgründen werden sie meist separat unterhalb des PSE aufgeführt.

13.1 Gruppe 1 – Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

Als Alkalimetalle werden die Metalle der ersten Hauptgruppe (Abb. 13.4) Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) und das radioaktive Francium (Fr)

Periodenzahl	Gruppenzahl 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 13.4 Die Alkalimetalle verfügen als Elemente der 1. Gruppe über ein Valenzelektron

zusammengefasst. Sie weisen die Valenzelektronenkonfiguration ns^1 (n = Periodenzahl) auf, d. h. es befindet sich ein Elektron im äußersten (energiereichstem) Orbital. Da Francium nur äußerst instabile Isotope mit Halbwertszeiten von wenigen Minuten aufweist, hat es keine praktische Bedeutung.

13.1.1 Vorkommen und Herstellung – Schmelzflusselektrolyse von Alkalihalogeniden

13.1.1.1 Vorkommen

Lithiumverbindungen sind meist als Begleiter von Natrium- und Kaliummineralen anzutreffen. Die Konzentration ist dabei eher gering. Kommerziell genutzt werden silicatische Minerale wie Lepidolith, Petalit und Spodumen mit einem Lithiumgehalt von bis zu fünf Prozent. Abbaugebiete befinden sich in Australien und China. In den Anden (Chile, Argentinien, Bolivien) kann Lithium mit relativ geringem Aufwand aus Salzseen als Lithiumchlorid gewonnen werden.

Natrium ist das sechsthäufigste Element mit einem Anteil von 2,64 % an der Erdkruste. Die wichtigsten Natriummineralen sind Halit (NaCl, Abb. 13.5, Hauptbestandteil von Steinsalz), Chilesalpeter ($NaNO_3$) und Albit (Natronfeldspat, $Na(AlSi_3O_8)$). Natriumchlorid bzw. Halit, das häufigste Natriummineral, findet sich in großen Mengen in Salzstöcken wie im Salzkammergut, in der Norddeutschen Tiefebene oder gelöst in Meerwasser. Aus Meerwasser kann Natriumchlorid durch Eindampfen in Salinen und aus Salzstöcken durch bergmännischen Abbau oder durch Aussolung, d. h. durch Auslaugen mit Süßwasser

Abb. 13.5 Halitkristalle (NaCl) weisen Würfelform auf (© w?odi – Rock salt crystal, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rock_salt_crystal.jpg)

gewonnen werden. Die resultierende Sole wird dann in Salinen eingedampft.

Kalium ist ebenfalls ein häufig anzutreffendes Element, das in mineralischer Form als Sylvin (KCl), Carnallit ($KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$), Sylvinit (KCl·NaCl) und Kalifeldspat ($KAlSi_3O_8$) angetroffen wird. Kaliumchlorid als Ausgangsrohstoff für alle Kaliumverbindungen wird aus dem in großen Mengen vorhandenen Carnallit ($KCl{\cdot}MgCl_2 \cdot 6H_2O$) hergestellt. Das Doppelsalz zerfällt beim Auflösen in die Salze KCl und $MgCl_2$. Da Kaliumchlorid weniger löslich ist als Magnesiumchlorid, kristallisiert es beim Eindampfen einer Carnallit-Lösung zuerst aus und kann dadurch isoliert werden.

Rubidium und Cäsium kommen in der Natur mit Kaliummineralen zusammen vor. Rubidium passt aufgrund seines ungünstigen Ladung- zu Radiusverhältnis nicht gut in Kristallgitter, so dass nur wenige eigenstandige Minerale bekannt sind (inkompatibles Element). Das wichtigste Cäsiummineral ist Pollucit ($(Cs,Na)_2Al_2Si_4O_{12} \cdot H_2O$).

13.1.1.2 Herstellung

Die Herstellung von Lithium und Natrium erfolgt durch Schmelzflusselektrolyse nach dem Downs-Verfahren aus wasserfreien Salzschmelzen. Elektrolyse wässeriger Lösungen ist nicht möglich, da das gebildete Alkalimetall sofort mit Wasser zu Alkalimetallhydroxid reagieren würde.

Bei der Schmelzflusselektrolyse von Natriumchlorid (Smp. 808 °C) wird mithilfe von Calciumchlorid (Smp. 772 °C) der Schmelzpunkt des Salzgemisches (40 % NaCl, 60 % $CaCl_2$) auf 580 °C abgesenkt.

Technisch wird die Elektrolyse (▶ Abschn. 11.7.1) in einer sogenannten Downs-Zelle durchgeführt (Abb. 13.6). Die Zelle wird auf ca. 600 °C erwärmt. An der Graphitanode werden Chloridanionen (Cl^-) zu Chlorgas (Cl_2) oxidiert; an der ringförmigen Eisenkathode Natriumkationen zu elementarem Natrium reduziert. Wegen seiner geringen Dichte steigt das flüssige Natrium in der Schmelze nach oben und sammelt sich dabei in einer Rinne, von wo es durch ein eisernes Steigrohr entnommen werden kann. Mit einer Downs-Zelle können täglich ca. 500 kg Natrium produziert werden. Pro Kilogramm Natrium müssen 11 kWh elektrische Energie aufgebracht werden.

Anode (Pluspol), Oxidation: $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$

Kathode (Minuspol), Reduktion: $2\ Na^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Na$

Redoxreaktion: $2\ NaCl \rightarrow 2\ Na + Cl_2$

Kalium wird bei 850 °C aus wasserfreier Kaliumchloridschmelze (KCl) durch Reduktion mit Natrium (Sdp. 890°C) hergestellt (Abb. 13.7 oben). Dabei wird durch Abdestillieren des leichter flüchtigen Kaliums (Sdp. 774 °C) das Gleichgewicht in Richtung Kalium verschoben.

$$KCl + Na \rightleftharpoons NaCl + K$$

$$2\ MOH + Mg \xrightarrow{H_2} 2\ M + Mg(OH)_2 \qquad M = Rb, Cs$$

Abb. 13.7 Synthese von Kalium, Rubidium und Cäsium

Rubidium und Cäsium werden durch chemische Reduktion des Hydroxids mit Magnesium im Wasserstoffstrom gewonnen (Abb. 13.7 unten).

13.1.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften

Alle Alkalimetalle weisen einen silbrig-weißen, metallischen Glanz auf. Es sind sehr weiche Elemente (Mohs-Härte < 1, Exkurs 12.3), sodass sie mit dem Messer geschnitten werden können. Sie sind generell sehr reaktionsfreudig, weshalb sie in elementarer Form in der Natur nicht vorkommen. Generell nimmt die Reaktivität von Lithium nach Cäsium zu, da das Valenzelektron immer weiter vom positiven Atomkern entfernt ist und somit leichter abgespalten werden kann. Anders ausgedrückt: Elektronegativität und Ionisierungsenergie nehmen zum Cäsium hin stetig ab. Da Alkalimetalle bereitwillig mit Luftsauerstoff reagieren, werden sie unter Paraffinöl gelagert. Alle Alkalimetalle kristallisieren in kubisch-raumzentrierter Kugelpackung (Abb. 13.8). D. h., jedes Metallatom ist von acht weiteren Metallatomen umgeben. Diese Form des Metallgitters wird auch als Wolframstruktur bezeichnet (▶ Abschn. 4.4.4).

Mit der sogenannten Flammenprobe können die einzelnen Alkalimetalle identifiziert werden. Dazu wird eine Materialprobe mithilfe eines Magnesiastäbchens in die Flamme eines

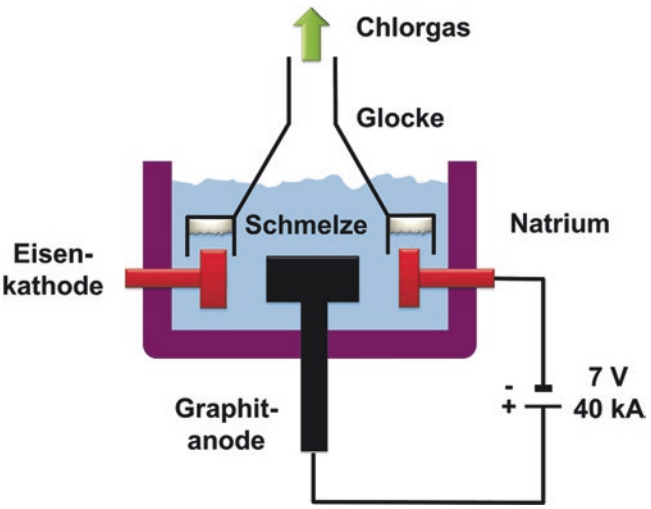


Abb. 13.6 Schmelzflusselektrolyse von Natriumchlorid nach dem Downs-Verfahren

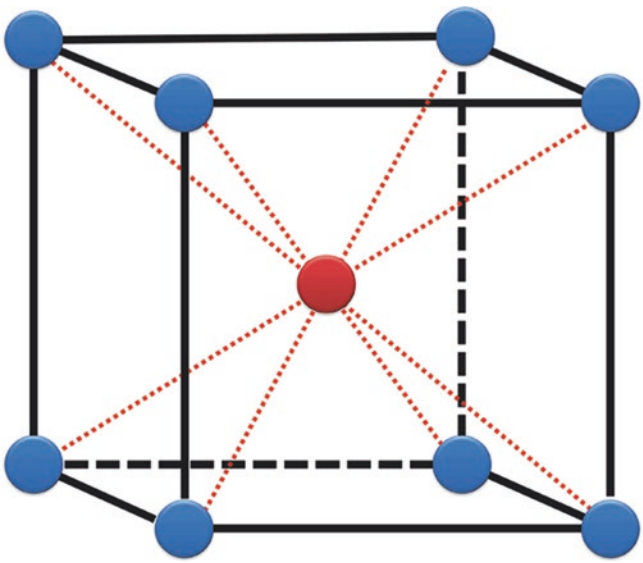


Abb. 13.8 Alkalimetalle kristallisieren kubisch raumzentriert, jedes Atom ist von acht Atomen umgeben

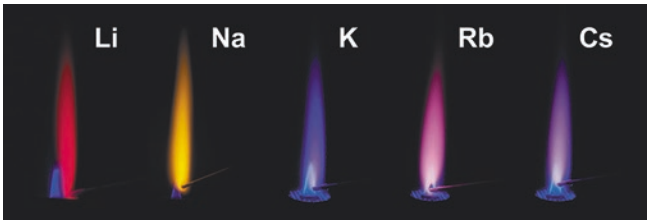


Abb. 13.9 Flammenfärbung unterschiedlicher Alkalimetalle (© Christian Firneis, www.didaktische-medien.com)

Bunsenbrenners gehalten und eine elementspezifische Färbung beobachtet. So enthält bei purpurroter Flamme die Probe Lithium und bei Gelbfärbung Natrium (Abb. 13.9).

Durch die Temperatur der Bunsenbrennerflamme wird das Valenzelektron (ns^1, Grundzustand) angeregt, sodass es in das energetisch nächsthöhere Niveau (np^1, angeregter Zustand) übergeht. Nach kurzer Zeit fällt das Elektron wieder in den Grundzustand zurück ($np^1 \rightarrow ns^1$). Die dabei freiwerdende Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung ($\Delta E = h \cdot \upsilon$) abgestrahlt. Je größer die Energiedifferenz, desto höherfrequenter, resp. kurzwelliger ist das emittierte Licht. Im Falle der Alkalimetalle kann die Strahlung mit bloßem Auge beobachtet werden, da die emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich von 400 nm (tiefblau) bis 800 nm (tiefrot) liegt (analog Abb. 2.5).

Alle Alkalimetalle sind Leichtmetalle. Lithium, Natrium und Kalium schwimmen sogar auf Wasser, d. h. sie haben eine Dichte kleiner als 1 g/cm^3. Lithium ist das feste Element mit der geringsten Dichte ($\rho = 0{,}53$ g/cm^3) überhaupt. Schmelz- und Siedepunkte sind im Vergleich zu anderen Metallen niedrig und nehmen in der Gruppe von oben nach unten deutlich ab. Der Schmelzpunkt von Cäsium beträgt lediglich 28 °C. Nimmt man eine Ampulle mit festem Cäsium in die Hand, dann schmilzt dieses aufgrund der Körperwärme. Tabelle 13.1 fasst die physikalischen Eigenschaften der Alkalimetalle zusammen.

Natrium und Cäsium sind Reinelemente, d. h. sie kommen isotopenrein in der Natur vor, alle anderen Alkalimetalle sind Mischelemente, d. h. es existieren mehrere stabile Isotope.

13.1.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Halogenide, Oxide, Hydroxide, Alkalilaugen

13.1.3.1 Reaktion mit Sauerstoff

Alkalimetalle reagieren mit Sauerstoff zu unterschiedlichen weißen Oxiden (Abb. 13.10). So bildet Lithium Lithiumoxid (Li_2O), Natrium Natriumperoxid (Na_2O_2) und Kalium, Rubidium und Cäsium ergeben Hyperoxide (MO_2).

13.1.3.2 Oxide

Die einfachen Oxide von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium können aus den Peroxiden und Hydroxiden durch Zugabe des jeweiligen Metalls hergestellt werden (Abb. 13.11).

Die Farbe der Oxide (M_2O) wechselt dabei von weiß (Li_2O, Na_2O) über hellgelb (K_2O, Rb_2O) nach orangefarben (Cs_2O). Die Oxide sind bis 500 °C stabil.

13.1.3.3 Peroxide

Lithiumperoxid (Li_2O_2) kann durch Oxidation von Lithiumhydroxid (LiOH) mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) erzeugt werden ($2\,LiOH + H_2O_2 \rightarrow Li_2O_2 + 2\,H_2O$). Natriumperoxid entsteht bei der einfachen Verbrennung von Natrium an Luft ($2\,Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$). Die Peroxide von Kalium, Rubidium und Cäsium sind nur bei Verbrennung mit kontrollierter Sauerstoffzufuhr zugänglich, da sonst Hyperoxide (MO_2) entstehen. Natriumperoxid wird als Bleichmittel in der Zellstoffindustrie verwendet.

Tab. 13.1 Physikalische Eigenschaften der Alkalimetalle

Element	Li	Na	K	Rb	Cs
Kernladungszahl	3	11	19	37	55
Relative Atommasse [g/mol]	6,94	22,99	39,10	85,47	132,91
Elektronegativität	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
Metallradius [pm]	152	186	227	248	272
Ionenradius [pm]	90 (+I, 6)	116 (+I, 6)	152 (+I, 6)	166 (+I, 6)	181 (+I, 6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	520	496	419	403	376
Oxidationszahl	+I	+I	+I	+I	+I
Siedepunkt [°C]	1342	883	774	688	678
Schmelzpunkt [°C]	181	98	64	39	28
Dichte [g/cm^3]	0,53	0,97	0,86	1,53	1,9
Entdecker	Arfwedson 1817	Davy 1807	Davy 1807	Bunsen, Kirchhoff 1861	Bunsen, Kirchhoff 1860
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	60	26.400	24.100	300	6

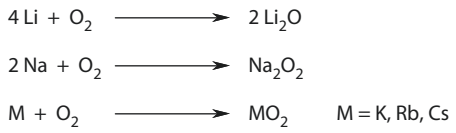


Abb. 13.10 Reaktionsprodukte der Alkalimetalle bei Sauerstoffüberschuss

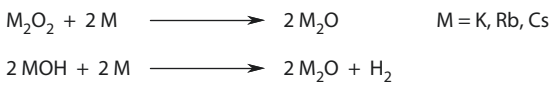


Abb. 13.11 Herstellung von Metalloxiden (M_2O) aus Metallperoxiden (M_2O_2) resp. Metallhydroxiden (MOH)

In Fluchthauben und in Unterseebooten „neutralisiert" Natriumperoxid ausgeatmetes Kohlenstoffdioxid sowie Kohlenstoffmonoxid ($2\,Na_2O_2 + 2\,CO_2 \rightarrow 2\,Na_2CO_3 + O_2$, $Na_2O_2 + CO \rightarrow Na_2CO_3$), sodass für gewisse Zeit ohne externe Luftversorgung agiert werden kann. Alkalimetallperoxide sind aufgrund eines ungepaarten Elektrons orangefarben.

13.1.3.4 Hyperoxide und Ozonide

Bei Verbrennung an Luft reagieren Kalium, Rubidium und Cäsium zu Hyperoxiden (MO_2). Die Hyperoxide von Lithium und Natrium können ebenfalls hergestellt werden, allerdings nur unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen.

Alkalimetallozonide (MO_3, M = Na, K, Rb, Cs) werden aus Hyperoxiden (MO_2) durch Reaktion mit Ozon ($2\,MO_2 + 2\,O_3 \rightarrow 2\,MO_3 + O_2$) bei niedrigen Temperaturen erhalten. Ozonide zersetzen sich leicht in die stabileren Hyperoxide.

Alle Sauerstoffverbindungen der Alkalimetalle reagieren heftig mit Wasser zu Alkalimetallhydroxiden und mit Kohlenstoffdioxid zu Alkalicarbonaten (Abb. 13.12).

Die Bindungsverhältnisse des Hyperoxidanions (O_2^-, BO = 1,5, 1 ungepaartes Elektron, OO-Abstand = 128 pm) und des Peroxianions (O_2^{2-}, BO = 1, kein ungepaartes Elektron, OO-Abstand = 149 pm) wurde mithilfe der MO-Schemata detailliert in ▶ Abschn. 12.6.1.1.2 diskutiert.

13.1.3.5 Hydroxide

Alkalimetalle reagieren heftig mit Wasser zu Alkalimetallhydroxid und Wasserstoff ($2\,M + 2\,H_2O \rightarrow 2\,MOH + H_2$). Mit zunehmender Ordnungszahl des Alkalimetalls nimmt die Heftigkeit der Reaktion zu. Während Natrium meist noch ohne Funkenbildung reagiert, verbrennt im Falle des Kaliums der entstehende Wasserstoff (Abb. 13.13). Rubidium und Cäsium reagieren explosionsartig.

Großtechnisch werden Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid durch Chloralkalielektrolyse nach dem Membranverfahren hergestellt. Mithilfe elektrischer Energie wird wässrige Alkalichloridlösung zu Chlor und Alkalihydroxid elektrolysiert. Die genauen Details der Chloralkalielektrolyse sind in ▶ Abschn. 12.7.1.3.1 beschrieben.

Dissoziation: $2\,NaCl + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+ + 2Cl^- + 2\,H^+ + 2\,OH^-$
Anode (Pluspol), Oxidation: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$
Kathode (Minuspol), Reduktion: $2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$
Gesamtgleichung: $2\,NaCl + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2\,NaOH$

Bei der Elektrolyse von Natriumchlorid nach dem Membranverfahren fällt 30 % ige Natriumhydroxidlösung an, die anschließend zu 50 % iger Lösung aufkonzentriert wird.

Alkalihydroxide sind weiße, stark hygroskopische (griech. für wasserziehend) Feststoffe mit niedrigem Schmelzpunkt. Alkalihydroxide lösen sich sehr gut unter Wärmeentwicklung in Wasser und ergeben dabei hochalkalische Laugenlösungen. Generell nimmt die Stärke und Löslichkeit der Hydroxide mit ansteigender Ordnungszahl der Alkalimetalle zu. Kalilauge (KOH) ist somit eine stärkere Base als Natronlauge (NaOH).

Die mit Abstand wichtigsten Alkalihydroxide sind NaOH und KOH. Natronlauge wird für die Produktion von Cellulose aus Holz, den Bayer-Aufschluss von Bauxit (▶ Abschn. 13.3.1.2) für die Aluminiumherstellung und zur Produktion von Waschmitteln benötigt.

Kaliumhydroxid ist Ausgangsstoff für zahlreiche andere Kaliumverbindungen wie Kaliumcyanid (KCN) und Kaliumcarbonat (Pottasche). Außerdem wird es zur Herstellung von Schmierseife verwendet. In der Glasindustrie wird Pottasche als Flussmittel, d. h. zur Schmelzpunkterniedrigung, zu ca. 10 % der Glasmischung zugesetzt.

Lithiumhydroxid dient zur Herstellung von Lithiumseifen (Abb. 13.19), die als Verdickungsmittel Schmierfetten zugesetzt werden, und zur Absorption von Kohlenstoffdioxid in zeitweise geschlossenen Räumen wie Raumfähren und Unterseebooten.

13.1.3.6 Halogenide

Mächtige Lagerstätten von Halit (NaCl), Sylvin (KCl) etc. haben sich vor 250 Mio. Jahren in der Norddeutschen Tiefebene und im Salzkammergut durch Verdunsten von Meerwasser gebildet. Dabei lagerten sich die im Meerwasser gelösten Salze in der

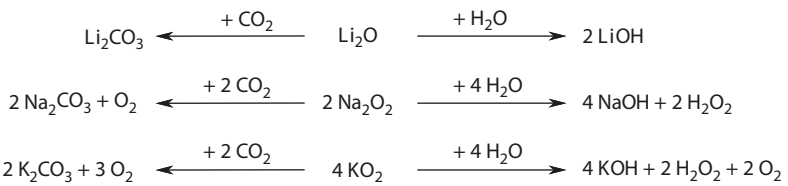


Abb. 13.12 Reaktion von Alkalimetalloxiden mit Wasser (rechts) und Kohlenstoffdioxid (links)

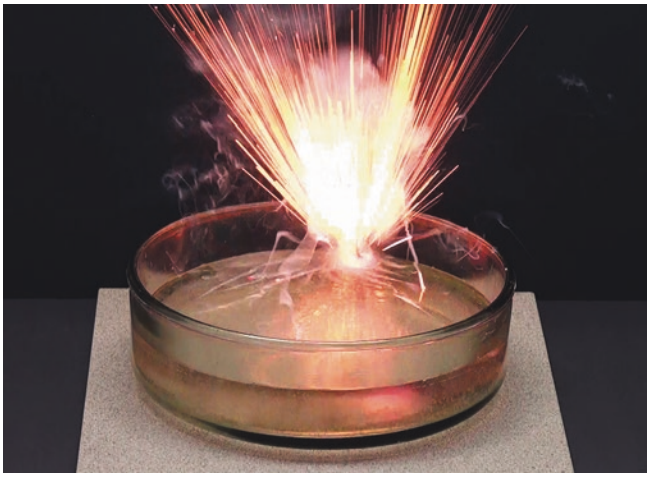


Abb. 13.13 Kalium reagiert heftig mit Wasser zu Kalilauge (© Tavoroman https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kaalumi_reaktsioon_veega.jpg)

Reihenfolge ihrer Löslichkeit ab. Die Gewinnung erfolgt durch bergmännischen Abbau oder Auslaugen der Salze mit Wasser. Die resultierende Sole wird zu Salinen gefördert und dort eingedampft. Darüber hinaus kann Natriumchlorid aus Meerwasser (3 % Natriumchlorid) durch Verdunsten in großflächigen Salinebecken erhalten werden.

Im Labor können Alkalimetallhalogenide (MX) aus Metallhydroxiden (MOH) und Metallcarbonaten (M_2CO_3) durch Neutralisation mit Halogenwasserstoffen (HX) in hoher Reinheit hergestellt werden (Abb. 13.14).

Alkalimetallhalogenide sind farblose Feststoffe mit hohen Schmelzpunkten. Die Schmelzpunkte fallen für ein definiertes Alkalimetall in der Folge MF > MCl > MBr > MI (Abb. 13.15a). Die Löslichkeit ist umso höher, je mehr das Verhältnis von

$$MOH + HX \longrightarrow MX + H_2O$$

$$M_2CO_3 + 2\,HX \longrightarrow 2\,MX + H_2O + CO_2$$

Abb. 13.14 Herstellung von Alkalimetallhalogeniden (MX) aus Alkalimetallhydroxid (MOH) resp. -carbonat (M_2CO_3)

Kationen- (M^+) zu Anionenradius (X^-) von eins abweicht, d. h. CsF ist besser löslich als NaF und CsI (Abb. 13.15b).

Das Gros der Alkalihalogenide (LiHal, NaHal, KHal, RbHal, CsF) kristallisiert im NaCl-Gittertyp (Abb. 13.16a). Das Gitter besteht aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung von Chloridanionen (Cl^-, grün). Sämtliche Oktaederlücken der kubisch dichtesten Packung der Chloridanionen sind mit Natriumkationen besetzt. Dadurch sind alle Chloridanionen oktaedrisch von Natriumkationen und alle Natriumkationen oktaedrisch von Chloridanionen umgeben.

Alkalihalogenide mit großen Kationen (CsCl, CsBr, CsI, NH_4Cl) kristallisieren in der CsCl-Struktur, d. h. mit einem kubisch primitiven Gitter aus Chloridanionen und Cäsiumkationen (Abb. 13.16b), die ineinander verschachtelt sind. Als Folge ist jedes Chloridanion von acht Cäsiumkationen und jedes Cäsiumkation von acht Chloridanionen kubisch (würfelförmig) umgeben.

13.1.3.7 Hydride

Alkalimetallhydride (MH) entstehen beim Überleiten von Wasserstoff über das geschmolzene Alkalimetall in exothermer Reaktion:

$$2\,M + H_2 \rightarrow 2\,MH + \Delta H,\ \text{mit}\ M = Li, Na, K, Rb, Cs$$

Alkalimetallhydride sind farblose, salzartige Feststoffe, die bei Raumtemperatur stabil sind und in NaCl-Struktur kristallisieren,

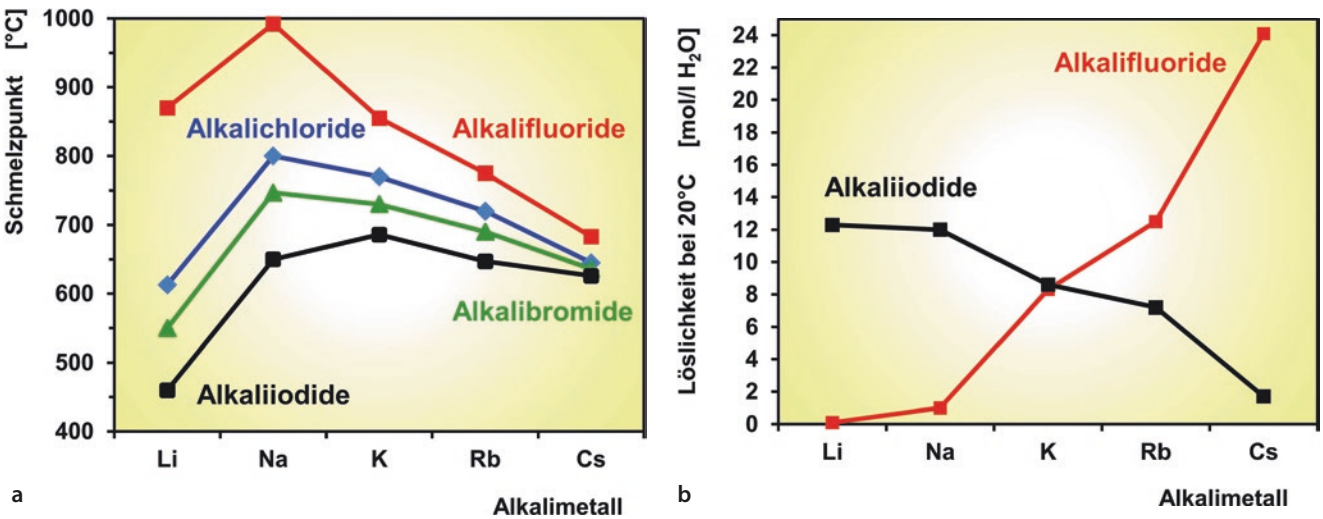


Abb. 13.15 Schmelzpunkt der Alkalihalogenide (**a**) und Wasserlöslichkeit der Iodide und Fluoride (**b**)

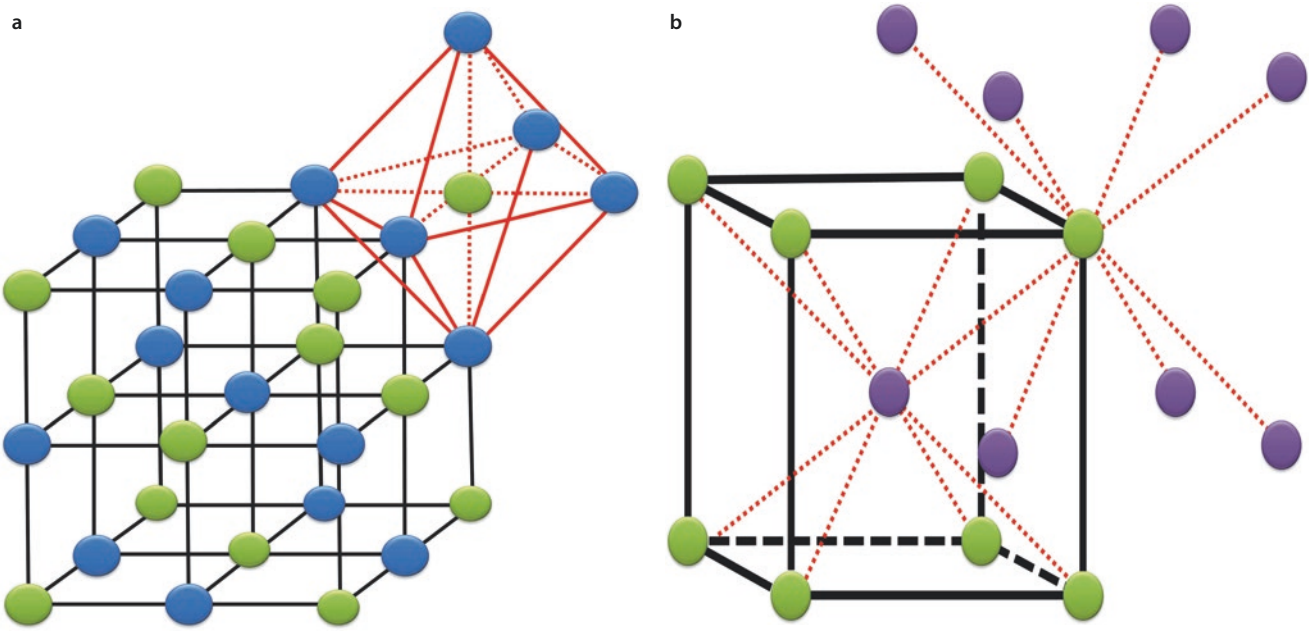


Abb. 13.16 Kristallgitter von NaCl (**a**) und CsCl (**b**), mit Cl = grün, Na = blau, Cs = violett

$$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$

$$TiCl_4 + 4\,NaH \longrightarrow Ti + 4\,NaCl + 2\,H_2$$

Abb. 13.17 Reaktionen von Alkalimetallhydriden

d. h. Natriumkationen (Na^+) und Hydridanionen (H^-) sind wechselseitig von je sechs Hydrid- resp. Natriumionen umgeben. Das besondere an Metallhydriden ist, dass der Wasserstoff aufgrund seiner höheren Elektronegativität (EN = 2,2) im Vergleich zum Alkalimetall (EN < 1) negativ polarisiert ist. Als starke Base reagieren Hydridanionen mit den Protonen des Wassers unter Bildung von Wasserstoff. Alkalimetallhydride eignen sich deshalb zur Reduktion von Metallhalogeniden wie Titantetrachlorid ($TiCl_4$) zu Titan (Abb. 13.17).

13.1.3.8 Komplexe mit Kronenethern

Wie in ▶ Abschn. 17.5.3.5 beschrieben, komplexieren Kronenether über die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome Alkalimetallionen (Abb. 13.18), wodurch die Löslichkeit von Alkalimetallsalzen in organischen Lösemitteln immens ansteigt. So löst sich z. B. Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) durch Zugabe von 18-Krone-6 (18 = Anzahl der kronenbildenden Atome, 6 = Anzahl der Sauerstoffatome in der Krone) unter Komplexierung des Kaliumkations in Chloroform (Trichlormethan).

Die Größe des Hohlraums des Kronenethers entscheidet über dessen Selektivität hinsichtlich des Alkalimetalls. Die optimale Komplexierung der einzelnen Alkalimetalle erfolgt für Li^+ mit

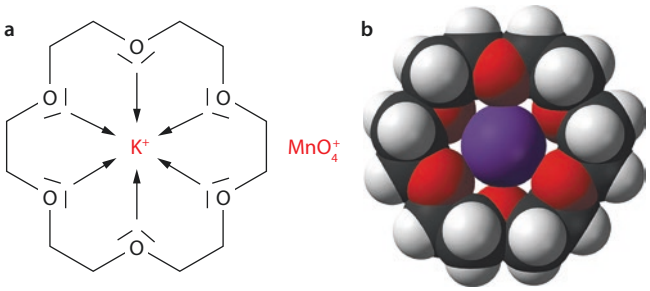


Abb. 13.18 Kronenether 18-Krone-6 komplexiert selektiv Kaliumkationen (K = violett, O = rot, C = schwarz, H = weiß, © **b** Ben Mills – 18-crown-6-potassium, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:18-crown-6-potassium-3D-vdW-A.png)

12-Krone-4, von Na^+ mit 15-Krone-5, von K^+ mit 18-Krone-6 und von Rb^+ mit 21-Krone-7.

13.1.4 Verwendung – Batterien, Kühlmittel, Atomuhren

13.1.4.1 Lithium

Elementares Lithium wird zur Herstellung besonders leistungsfähiger Lithiumionen-Akkumulatoren benötigt (▶ Abschn. 11.6.4). Gerade für Elektroautos sind die im Vergleich zu Bleibatterien wesentlich leichteren und leistungsfähigeren Lithiumbatterien unverzichtbar. Zusätzlich ermöglichen sie eine hohe Variabilität

hinsichtlich Design und somit Platzierung des Akkus in Geräten und Fahrzeugen (◘ Abb. 11.20).

Als Legierungsbestandteil verbessert Lithium Gewicht, Härte, Beständigkeit und Elastizität von Metallen. Des Weiteren wird Lithium zur Entschwefelung und Desoxidation von Metallschmelzen verwendet.

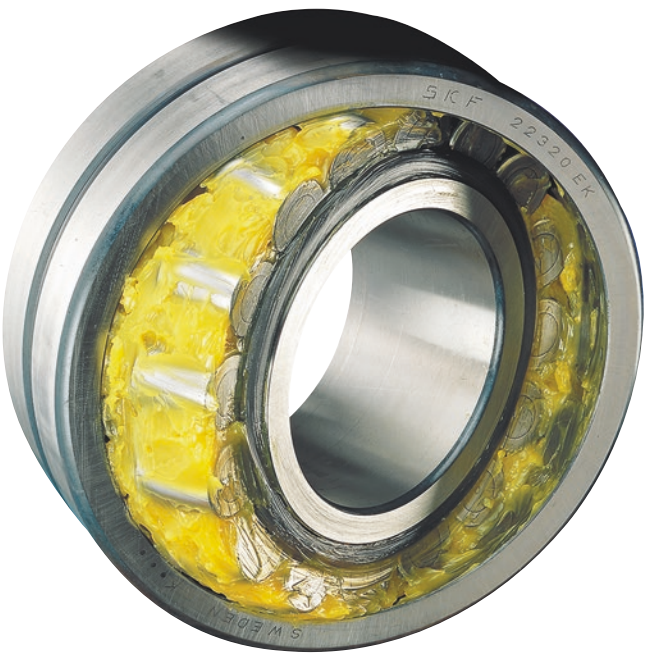
Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) erniedrigt die Schmelztemperatur von Bauxit, sodass es in großen Mengen als Flussmittel bei der Herstellung von Aluminium (▶ Abschn. 13.3.1.2) zum Einsatz gelangt. Manisch depressive Personen werden in einer medikamentösen Langzeitbehandlung erfolgreich mit Lithiumcarbonat therapiert.

Lithiumsalze von Fettsäuren (▶ Abschn. 20.4), sogenannte Lithiumseifen, werden zur Verdickung pastöser Schmierfette auf Mineralölbasis eingesetzt (◘ Abb. 13.19).

13.1.4.2 Natrium

Natrium in elementarer Form wird aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit als Kühlmittel in schnellen Brutreaktoren (▶ Abschn. 15.4) verwendet. Im Labor dient elementares Natrium zum Trocknen organischer Lösemittel wie Ether und Hexan.

Steinsalz ist die kommerziell wichtigste Natriumverbindung. Es wird zum Enteisen von Straßen (Streusalz, ◘ Abb. 13.20), als Rohstoff in der chemischen Industrie (Chlorquelle) und zum Konservieren und Würzen von Nahrungsmitteln (Tafelsalz) verwendet. Natriumchlorid ist Ausgangsverbindung für kommerziell wichtige Natriumverbindungen wie Natriumhydroxid (NaOH), Natriumcarbonat etc. und für elementares Chlor.



◘ **Abb. 13.19** Mit Lithiumseife verdicktes Schmierfett eignet sich gut für Rollenlager (© SKF)

◘ **Abb. 13.20** Auftausalz hält Straßen im Winter eisfrei (© Robert Hoetink/Shutterstock)

Der menschliche Körper verfügt über ca. 100 g Natriumchlorid. Es regelt den Wasserhaushalt und unterstützt die Nervenzellen bei der Signalübertragung. Da über Schweiß und Wasser ständig Salz verloren geht, müssen wir über die Nahrung täglich etwa 6 g Salz aufnehmen.

13.1.4.3 Kalium

Kalium in elementarer Form hat kaum kommerzielle Bedeutung, sodass jährlich nicht mehr als 200 t davon hergestellt werden. Zusammen mit Natrium dient es als Kühlmittel für schnelle Brutreaktoren. Im Labor wird Kalium ähnlich wie Natrium als effektives Trockenmittel für nicht-halogenierte, organische Lösemittel eingesetzt.

90 % aller Kaliumsalze wie Kaliumchlorid und Kaliumsulfat werden für landwirtschaftliche Zwecke (Pflanzendünger) verwendet.

Kaliumbromid und Kaliumiodid wurden in der Vergangenheit zur Herstellung von Silberbromid (AgBr) für lichtsensible Platten und Filme benötigt. Diese Anwendung hat seit der Jahrtausendwende durch die digitale Photographie wesentlich an Bedeutung verloren. In der Infrarotspektroskopie werden Kaliumbromid und Kaliumiodid wegen deren Infrarotdurchlässigkeit als Probenfenster verwendet.

Kaliumhydroxid und Kaliumcarbonat verseifen Fettsäureester zu flüssiger Schmierseife. Kaliumcarbonat (Pottasche) wird außerdem in großen Mengen bei der Herstellung von Glas als Flussmittel eingesetzt.

Kalium regelt wie Natrium über den osmotischen Druck den Wasserhaushalt der Zellen. Dabei ist Kalium im Zellinnern konzentrierter als Natrium, während die Natriumkonzentration im extrazellulären Bereich (Blutplasma) höher ist, sodass sich über die Zellmembran eine elektrische Spannung von 60 mV aufbaut. Bei einem Reizsignal wird die Zellwand für Natrium- und Kaliumionen durchlässig, sodass es zum Konzentrationsausgleich der Ionen kommt und das Ruhepotential zusammenbricht und als elektrischer Impuls weitergeleitet

wird. Danach schließen sich die Ionenkanäle der Zellwand wieder und durch eine sogenannte Natrium-Kalium-Ionenpumpe wird das Natrium-Kalium-Konzentrationsgefälle des Ruhezustands und die damit korrelierende Spannung von 60 mV wieder hergestellt.

13.1.4.4 Rubidium, Cäsium, Francium

Da Rubidium sehr teuer ist, hat es kaum praktische Bedeutung. Manchmal wird es Vakuumröhren zum Entfernen von Sauerstoffspuren zugesetzt oder als Rubidiumnitrat ($RbNO_3$) in Feuerwerken für Violetteffekte verwendet.

Cäsium wird ebenfalls als Gettersubstanz zur chemischen Bindung von Sauerstoffspuren in Vakuumröhren verwendet. Des Weiteren wird es wegen seiner geringen Ionisierungsenergie in Glühkathoden eingesetzt. Seit 1967 dient Cäsium als „Standardpendel" für die SI-Einheit Sekunde. Nach der SI-Definition entspricht eine Sekunde 9.192.631.770 mal der Periodendauer eines Elektronenübergangs zwischen zwei Energiezuständen des Cäsiumatoms. Mit aufwendiger Elektronik lässt sich die Anzahl der Übergänge exakt zählen. Die genaueste Cäsiumuhr der Bundesrepublik steht an der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt Braunschweig, nach der sich alle offiziellen Uhren der BRD richten (Abb. 13.21).

Francium hat aufgrund seiner geringen Verfügbarkeit in Kombination mit der kurzen Halbwertszeit keine wirtschaftliche Bedeutung.

Abb. 13.21 Cäsiumatomuhren weichen in einer Million Jahre maximal um eine Sekunde ab (© Brunswyk – Braunschweig-Atomuhr, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Braunschweig_PTB-Atomuhr_CS_4_(2012).jpg)

13.1.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Metall, Halbmetall, Leichtmetall, Schwermetall, Hauptgruppenmetall, Nebengruppenmetall, Alkalimetall, Schmelzflusselektrolyse, Doppelsalz, Flammenfärbung, Oxid, Peroxid, Hyperoxid, Ozonid, Kronenether, Hydride.

Verständnisfragen

Übung 1
Wodurch zeichnen sich Metalle aus? Worin liegt der Unterschied zwischen einem klassischen Metall und einem Halbmetall? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 2
Was ist der Unterschied zwischen Hauptgruppen- und Nebengruppenmetallen?

Übung 3
Was sind Alkalimetalle? Welche Valenzelektronenkonfiguration haben sie? Was sagt die Bezeichnung aus?

Übung 4
Wie werden Alkalimetalle üblicherweise hergestellt? Warum ist die Elektrolyse von Alkalisalzlösungen kein Weg zur Herstellung von elementaren Alkalimetallen? Skizzieren Sie den Aufbau einer Downs-Zelle.

Übung 5
Die Reaktivität der Alkalimetalle steigt zum Cäsium hin an. Geben Sie eine Erklärung hierfür.

Übung 6
Alkalimetalle reagieren heftig mit Wasser. Geben Sie die Reaktionsgleichungen an.

Übung 7
Welche Hauptprodukte werden durch die Chlor-Alkali-Elektrolyse erhalten? Formulieren Sie die Elektrodengleichungen.

Übung 8
Geben Sie die Reaktionsgleichungen der einzelnen Alkalimetalle mit Sauerstoff an. Bezeichnen Sie die entstehenden Produkte. Wie reagieren diese Oxidationsprodukte mit Wasser?

Übung 9
Kaliumhyperoxid wird in geschlossenen Räumen zur Absorption von Kohlenstoffdioxid und Feuchtigkeit eingesetzt? Nach welchen Reaktionsgleichungen erfolgt dies?

Übung 10
Auf welchem Prinzip basiert die Flammenfärbung von Alkalimetallen?

Periodenzahl \ Gruppenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 13.22 Die Erdalkalimetalle verfügen als Element der 2. Hauptgruppe über 2 Valenzelektronen

13.2 Gruppe 2 – Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Als Erdalkalimetalle werden die Elemente der zweiten Hauptgruppe (Abb. 13.22), Beryllium (Be), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba) und das radioaktive Radium (Ra), bezeichnet. Die Metalle verfügen über die Elektronenkonfiguration ns^2 (n = Periodenzahl), d. h. es befinden sich zwei Elektronen im äußersten (energiereichsten) Orbital.

13.2.1 Vorkommen und Herstellung

13.2.1.1 Vorkommen

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität kommen Erdalkalimetalle nicht gediegen, sondern ausschließlich im gebundenen Zustand vor.

Beryllium ist ein sehr seltenes Element. Das bekannteste Berylliummineral ist der Edelstein Beryll($Be_3Al_2(Si_6O_{18})$). Abbauwürdige Beryllvorkommen gibt es in Südafrika, USA, Russland, Argentinien und Brasilien. Reiner Beryll ist farblos. Spuren von Chrom färben ihn grün (Smaragd) und von Eisen blau (Aquamarin).

Magnesium hat einen Anteil von 2 % an der Erdhülle, sodass es das achthäufigste Element ist. Ein weltweit vorkommendes Magnesiummineral ist das Doppelcarbonat Dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), welches namensgebend für die Dolomiten ist (Abb. 13.23).

Ein weiteres wichtiges Magnesiummineral ist das in großen Mengen in Salzstöcken vorkommende Doppelchlorid Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), das Ausgangsrohstoff sowohl für technische Kalium- als auch Magnesiumverbindungen ist. Magnesit ($MgCO_3$) und Brucit ($Mg(OH)_2$) sind ebenfalls von wirtschaftlicher Bedeutung. Bekannte Magnesiumsilicatverbindungen sind Chrysotilasbest und Meerschaum (Mineral Sepiolith). Im Meerwasser ist Magnesium mit ca. 1,3 kg/m^{3}quasi in unerschöpflichen Mengen vorhanden. Außerdem ist es zentraler Bestandteil des Blattgrüns (Chlorophyll).

Abb. 13.23 Die drei Zinnen bestehen aus dem Mineral Dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) (© Jiri Miklo/Fotolia)

Noch häufiger als Magnesium ist Calcium mit einem Anteil von 3,4 % an der Erdkruste. Neben Dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) ist Calcit ($CaCO_3$) als Hauptbestandteil von Kalkstein (Abb. 13.24), Marmor und Tafelkreide eine wichtige Quelle für Calciumverbindungen. Calciumsulfat ($CaSO_4$) bildet mit unterschiedlichen Mengen Kristallwasser die Minerale Anhydrit ($CaSO_4$), Halbhydrat ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) und Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Ein weiteres wichtiges Mineral ist Fluorit (Flussspat, CaF_2), der für die Herstellung von Flusssäure (HF) benötigt wird. Hydroxylapatit ($Ca_5X(PO_4)_3$) verleiht Zähnen und Knochen die notwendige Härte.

Abb. 13.24 Die blütenweißen Kalksinterterrassen bei Pamukkale, Türkei bestehen aus reinem Kalkstein ($CaCO_3$) (© Sergey Shcherbakov/Fotolia)

Abbauwürdige Strontiumvorkommen bestehen aus den schwerlöslichen Mineralen Coelestin ($SrSO_4$) und Strontianit ($SrCO_3$). Sie treten meist vergesellschaftet mit Calcium- und Bariummineralen auf. Kommerziell bedeutsame Lagerstätten gibt es in Spanien und Mexiko.

Barium ist wie Strontium kein seltenes Element. Es belegt in der Rangliste der Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste mit 0,03 % immerhin den 14. Platz. Die wichtigsten Minerale sind Baryt (Schwerspat, $BaSO_4$) und Witherit ($BaCO_3$). Die aktuellen Bariumreserven werden auf mehrere Milliarden Tonnen geschätzt.

Radium ist eines der seltensten natürlichen Elemente, sodass signifikante Mengen in der Natur nicht angetroffen werden. Als radioaktives Zerfallsprodukt des Urans und in Abhängigkeit der Halbwertszeit der Radiumisotope stellte sich in Uranerzen wie Pechblende über die Zeit ein Verhältnis von 1 Teil Radium zu 3 Mio. Teilen Uran ein.

13

13.2.1.2 Herstellung

Die elektrolytische Zerlegung von Halogenidsalzen per Schmelzflusselektrolyse in Chlor und Erdalkalimetall (Abb. 13.25, oben) erfolgt in völliger Analogie zu den Alkalimetallen in der Downs-Zelle (Abb. 13.6) bei 800 °C und 6 V Spannung.

Allerdings wird nur Magnesium großtechnisch durch Schmelzflusselektrolyse hergestellt, alle anderen Erdalkalimetalle werden durch metallurgische Reduktion mit elektropositiven Metallen wie Aluminium oder Magnesium hergestellt

$$MCl_2 \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} M + Cl_2 \qquad M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$$

$$BeF_2 + Mg \xrightarrow{900\,°C} Be + MgF_2 \qquad M = Be$$

$$3\,MO + 2\,Al \xrightarrow{1000\,°C} 3\,M + Al_2O_3 \qquad M = Ca, Sr, Ba$$

Abb. 13.25 Herstellung von Erdalkalimetallen durch elektrische resp. chemische Reduktion

(Abb. 13.25). So wird Beryllium durch Reduktion von Berylliumfluorid (BeF_2) mit Magnesium bei 900 °C als Metallpulver erhalten. Das dafür notwendige Berylliumfluorid kann aus Beryll durch Erhitzen mit fluorhaltigen Salzen in einem mehrstufigen Prozess hergestellt werden.

Das für die Elektrolyse erforderliche Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) wird durch Ausfällen von Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) aus Meerwasser mit Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) und anschließender Neutralisation mit Salzsäure ($Mg(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$) gewonnen. Da der Schmelzelektrolyt wegen der hohen Reaktivität des Magnesiums wasserfrei sein muss, wird das Magnesiumchlorid vor der Elektrolyse sorgfältig getrocknet.

Durch Reduktion von Erdmetalloxiden mit Aluminium (aluminothermische Verfahren, Abb. 13.25, unten) können Erdmetalle elementar hergestellt werden. Die erforderlichen Oxide von Calcium, Strontium und Barium werden durch calcinieren (erhitzen) der jeweiligen Carbonate bei über 1000 °C ($MCO_3 \rightarrow MO + CO_2\uparrow$, M = Ca, Sr, Ba) erhalten. Die Reduktion des Erdalkalioxids (MO) mit Aluminium erfolgt im Vakuum bei hohen Temperaturen, sodass das Erdalkalimetall abdestilliert und in Kühlfallen auskondensiert werden kann.

13.2.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften

Erdalkalimetalle sind silbrig-weiße, glänzende Leichtmetalle. Dichte, Härte, Schmelz- und Siedepunkte sind höher als die der Alkalimetalle. Bis auf das spröde Beryllium sind alle Erdalkalimetalle leicht verformbar. Erdalkalimetalle sind starke Reduktionsmittel mit stark negativem Normalpotential (▶ Abschn. 11.5.3). Mit steigender Ordnungszahl (von Be zu Ra) nimmt die Reduktionskraft zu und die Elektronegativität und Ionisierungsenergie ab. Tab. 13.2 fasst die physikalischen Eigenschaften der Erdalkalimetalle zusammen.

13.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten

Generell sind Erdalkalimetalle sehr reaktiv, wobei die Reaktivität mit zunehmendem Atomradius, also zum Barium hin, zunimmt. Allerdings reicht die Reaktivität nicht an die der Alkalimetalle heran. In Verbindungen sind Erdalkalielemente fast ausschließlich zweiwertig, d. h. weisen die Oxidationszahl +II auf. Der ionische Charakter von Erdalkaliverbindungen nimmt von oben nach unten zu.

Verbindungen der Erdalkalimetalle mit zweiwertigen Anionen wie Erdalkalicarbonate (MCO_3, M = Erdalkalimetall) und Erdalkalisulfaten (MSO_4) sind wasserunlöslich. Dagegen sind die Salze mit einwertigen Anionen wie Erdalkalihalogenide (MX_2, X = Cl, Br, I), -hydrogencarbonate ($M(HCO_3)_2$) und -nitrate ($M(NO_3)_2$) gut wasserlöslich, mit Ausnahme der Hydroxide ($M(OH)_2$) und Fluoride (MF_2).

Abbildung 13.26 gibt das typische Reaktionsverhalten von elementaren Erdalkalimetallen wieder. Bei all diesen Reaktionen

Tab. 13.2 Physikalische Eigenschaften der Erdalkalimetalle

Element	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Kernladungszahl	4	12	20	38	56	88
Relative Atommasse [g/mol]	9,01	24,31	40,08	87,62	137,33	226,02
Elektronegativität	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	0,89
Metallradius [pm]	111	160	197	215	224	230
Ionenradius [pm]	59 (+II, 6)	86 (+II, 6)	114 (+II, 6)	132 (+II, 6)	149 (+II, 6)	162 (+II, 8)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	899	738	590	549	503	509
Oxidationszahl	+II	+II	+II	+II	+II	+II
Siedepunkt [°C]	2970	1090	1484	1384	1640	1140
Schmelzpunkt [°C]	1278	649	839	769	725	700
Dichte [g/cm^3]	1,47	1,74	1,54	2,63	3,65	5,5
Entdecker	Vauquelin 1798	Black 1755	Davy 1808	Crawford 1790	Davy 1808	Curie 1898
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	5	19.400	33.900	100	300	10^{-4}

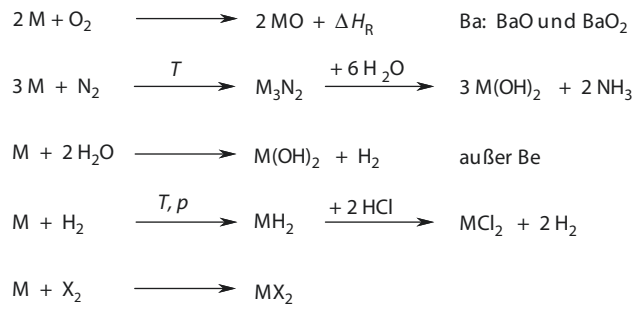


Abb. 13.26 Reaktionsverhalten von Erdalkalimetallen

reduziert das Erdalkalimetall die Reaktionspartner und wird dabei selbst oxidiert. Die Oxidationsstufe der Erdalkalimetalle in den resultierenden Verbindungen beträgt +II.

So reagieren Erdalkalimetalle mit Sauerstoff in exothermer Reaktion zu farblosen Erdalkalimetalloxiden (MO). Barium bildet neben dem normalen Oxid (BaO) auch noch das Peroxid (BaO_2), das als Bleichmittel Verwendung findet. Magnesiumoxid wird aufgrund seines hohen Schmelzpunktes als Schamottsteine zum Auskleiden von Hochtemperaturöfen eingesetzt. Erdalkalimetalloxide reagieren mit Wasser zu den schwerlöslichen Erdalkalimetallhydroxiden ($MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2$).

Durch Erhitzen von Erdalkalimetallen im Stickstoffstrom bilden sich ionische Erdalkalinitride (M_3N_2), die mit Wasser zu Hydroxid und Ammoniak hydrolysieren ($M_3N_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,M(OH)_2 + 2\,NH_3$).

Erdalkalimetalle – außer Beryllium – reagieren mit Wasser zu Hydroxid ($M(OH)_2$) und Wasserstoff (H_2). Die Reaktion ist ein weiterer Beleg für die zunehmende Reaktivität von Erdalkalimetallen mit zunehmender Kernladungszahl. Beryllium reagiert nicht, Magnesium nur mit heißem Wasser, Calcium, Strontium und Barium bereits bei Raumtemperatur. Die Löslichkeit der resultierenden Erdalkalimetallhydroxide nimmt in der Gruppe nach unten zu und dadurch auch deren alkalischer Charakter.

Auch die Hydridbildung (MH_2) nimmt in der Gruppe von oben nach unten zu. Während Barium, Strontium und Calcium bereits beim Erwärmen in Wasserstoffstrom ionische Hydride bilden, muss zur Herstellung von Magnesiumhydrid Druck aufgewendet werden und das polymere BeH_2 ist auf diese Weise ohnehin nicht mehr darstellbar. Mit verdünnten Säuren reagieren die Hydride unter Freisetzung von Wasserstoff zu Metallhalogenid ($MH_2 + 2\,HX \rightarrow MX_2 + 2\,H_2$, X = F, Cl, Br, I).

Mit Halogenen (X_2) reagieren die Erdalkalimetalle bis auf Beryllium zu ionischen Halogeniden (MX_2), Berylliumhalogenid weist kovalenten Charakter auf (s. a. ▶ Exkurs 13.1, ◘ Abb. 13.28). Calciumfluorid (CaF_2) kristallisiert im sogenannten Fluoritgitter, wie viele Salze des Typs MX_2 (M = Metallkation, X = Anion, z. B. PbF_2, BaF_2, $SrCl_2$). Dabei besteht das Gitter aus einer kubisch flächenzentrierten Kugelpackung von Ca^{2+}-Ionen. Da eine dichteste Kugelpackung stets doppelt so viele Tetraederlücken wie Kugeln (Ca^{2+}-Ionen) aufweist, sind alle Tetraederlücken mit F^--Anionen besetzt, was im Einklang mit dem Calcium-Fluor-Verhältnis von eins zu zwei ist.

Letztendlich sind alle Calciumkationen würfelförmig von acht Fluoridanionen und die Fluoridanionen tetraedrisch von vier Calciumkationen umgeben. Die in ◘ Abb. 13.27 dargestellte Fluoritstruktur kann alternativ als kubisch primitive Anordnung von Fluoridionen mit einem Calciumkation im Zentrum jedes zweiten Fluoridwürfels beschrieben werden.

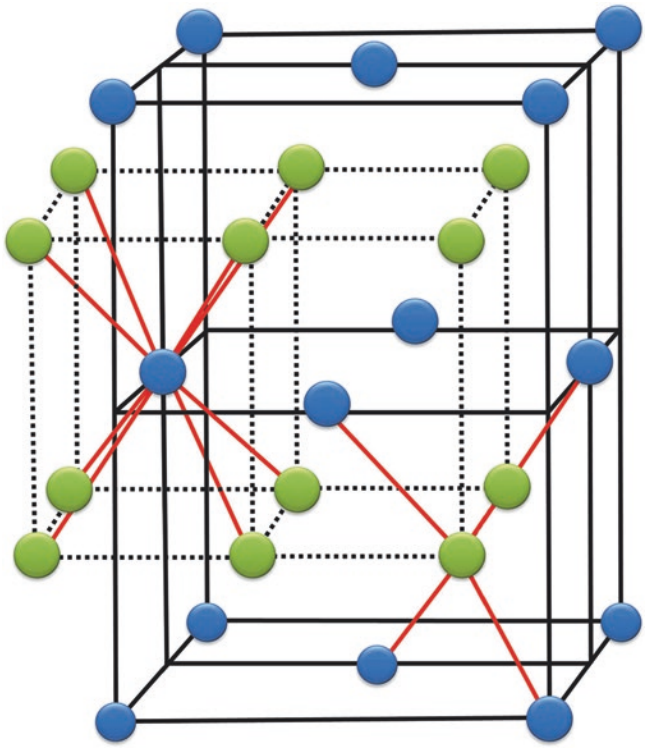


Abb. 13.27 Calciumfluoridgitter (Ca = blau, F = grün)

Exkurs 13.1

Schrägbeziehung

Das Kopfelement einer Hauptgruppe, d. h. die Elemente der 2. Periode, weicht in seinen Eigenschaften meist von den übrigen Elementen der Hauptgruppe ab. Es tritt sogar das Phänomen auf, dass schräg untereinander angeordnete Hauptgruppenelemente der 2. und 3. Periode sich stärker ähneln als die direkt untereinander stehenden Elemente derselben Hauptgruppe.

Ausgesprochen starke Schrägbeziehungen bestehen zwischen Beryllium und Aluminium und Bor und Silicium. Der tiefere Grund ist ein vergleichbares Verhältnis von Ionenradius zu Ladung. So sind die Verhältnisse von Ionenradius zu Ladung für Beryllium (59/2 = 28,5) und Aluminium (76/3 = 25,3) ähnlich, während das Verhältnis bei Magnesium mit 86/2 = 43 weitaus größer ist.

Dadurch ähnelt Beryllium mehr Aluminium als Magnesium:

- Berylliumhydroxid ($Be(OH)_2$) und Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) sind amphoter, d. h. sie lösen sich sowohl in Säuren und in Laugen, während Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) als basisches Hydroxid sich nur in Säuren löst.
- Berylliumcarbonat ($BeCO_3$) und Aluminiumcarbonat ($Al_2(CO_3)_3$) zerfallen bereits bei Raumtemperatur in Metalloxid und Kohlenstoffdioxid ($BeCO_3 \rightarrow BeO + CO_2$), während Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$) bis 550 °C stabil ist.
- Beryllium und Aluminium ergeben mit Chlor kovalente Chlorverbindungen, während Magnesiumchlorid ionisch aufgebaut ist. In Berylliumchlorid handelt es sich quasi um eckenverknüpfte Tetraeder, sodass stets zwei Berylliumatome zwei gemeinsame Chloratome aufweisen (Abb. 13.28).
- Beryllium und Aluminium passivieren mit Sauerstoff, Magnesium dagegen reagiert bereitwillig mit Sauerstoff.

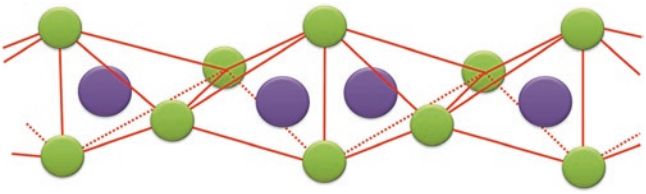


Abb. 13.28 Berylliumchlorid – Kantenverknüpfte $BeCl_4$-Tetraeder, die sich je zwei Chloridanionen teilen

13.2.4 Grignard-Verbindungen erweitern das Syntheserepertoire organischer Chemiker

Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckte der französische Chemiker Viktor Grignard (1912, Nobelpreis für Chemie), dass Halogenkohlenwasserstoffe (R-X; X = Cl, Br, I; R = Kohlenwasserstoffrest, ▶ Abschn. 16.1.4.4) in wasserfreiem Ether Magnesium unter Wärmeentwicklung „auflösen" und zwischen die Kohlenstoff-Halogen-Bindung einlagern. Dadurch wird aus der rein organischen Verbindung eine metallorganische Verbindung (R-Mg-Hal). Zu Ehren von Grignard werden magnesiumorganische Verbindungen auch als Grignard-Verbindungen bezeichnet (Abb. 13.29).

Während im Halogenkohlenwasserstoff (R-X) wegen der hohen Elektronegativität des Halogens das benachbarte Kohlenstoffatom positiv polarisiert ist, dreht sich in Grignard-Verbindungen aufgrund des elektropositiven Charakters des Magnesiumatoms die Polarisierung an diesem Kohlenstoffatom um. Dadurch können Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Reaktion des negativen Kohlenstoffatoms der Grignard-Verbindung mit positiv polarisierten Kohlenstoffatomen, wie sie in Alkoholen, Aldehyden, Ketonen etc. vorliegen, aufgebaut werden (▶ Abschn. 17.3.4).

13.2.5 Kalkkreislauf – Kalkstein, Branntkalk, gelöschter Kalk

Als Kalkreislauf wird die Umwandlung von Kalkstein in Branntkalk, dessen Abbinden zu Löschkalk und dessen Aushärtung mit Kohlendioxid zu Kalkstein, wodurch der Kreislauf geschlossen wird, bezeichnet (Abb. 13.30).

13.2.5.1 Calciumcarbonat ($CaCO_3$)

Calciumcarbonat, bzw. das Mineral Calcit,ist gesteinsbildend und wird in der Natur als Kalkstein, Marmor und Kreide angetroffen. Es entspricht dem Calciumsalz der Kohlensäure (H_2CO_3), das sich

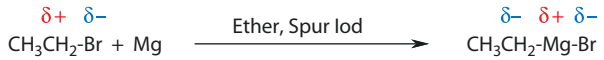


Abb. 13.29 Grignard-Reaktion – Umpolung eines Kohlenstoffatoms von positiv auf negativ

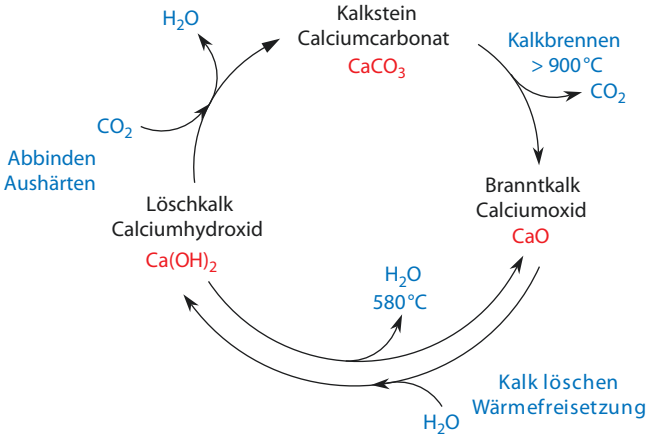


Abb. 13.30 Der Kalkkreislauf – Kalkstein → Branntkalk → Löschkalk → Kalkstein

formal durch Neutralisation von Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) und Kohlensäure bildet ($Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2\,H_2O$).

Kalkstein ist ein Sedimentgestein, das mindestens zu 80 % aus den Mineralen Calcit oder Aragonit (Kristallisationsformen von Calciumcarbonat) besteht. Kalkstein kommt in großen Mächtigkeiten in den Alpen und in der Fränkischen und Schwäbischen Alb vor. Kalkstein wurde bereits für den Bau der Cheops-Pyramide und der Chinesischen Mauer verwendet. Heute ist Kalkstein ein wichtiger Rohstoff für Zement, gebrannten Kalk, Porenbeton sowie für die Abwasserreinigung und Rauchgasentschwefelung (▶ Abschn. 12.6.2.1.1). Aber auch die Herstellung von Glas, Zucker, Papier und Roheisen wäre ohne Kalkstein nur schwer denkbar.

Marmor (Abb. 13.31) entsteht, wenn sedimentärer Kalkstein durch tektonische Bewegungen der Erdplatten abtaucht und hohem Druck und hoher Temperatur ausgesetzt wird. Dadurch kommt es zu einer Kornvergrößerung des sedimentierten Kalksteins. Die sogenannte Marmorisierung wird von Eisen- (gelbbraun), Graphit- (grau) oder Serpentineinschlüssen (grün) hervorgerufen. Blütenweißer, transluzenter (lat. für lichtdurchlässig) Marmor gibt es beispielsweise in Carrara, Italien. Er wird für hochdekorative Fliesen und Verkleidungen in Wohn- und Badezimmern verwendet.

Tafelkreide hat sich nach Sedimentation von Microfossilien wie Kalkalgen gebildet, ist wesentlich weniger kompakt als chemisch gefällter Kalkstein, sodass Kalkkreide mit Messern geschnitten werden kann. Kreide dient vor allem als Weißpigment, Baumaterial und als Schleifmittel. Es gibt größere Kreidelagerstätten in Norddeutschland. Bekannt sind die Kreidefelsen auf Rügen durch das gleichnamige Gemälde von Caspar David Friedrich.

Abb. 13.31 Trevi-Brunnen in Rom – Ein Kunstwerk aus Kalkstein und Marmor (© sea and sun/Fotolia)

13.2.5.2 Branntkalk (CaO)

Kalkstein kann bei Temperaturen über 900 °C Kohlenstoffdioxid ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$) ausgetrieben werden, sodass weißer Branntkalk (CaO, Calciumoxid) entsteht. Das Kalkgestein wird einem Schachtofen am oberen Ende zugeführt und bewegt sich innerhalb 24 bis 36 Stunden nach unten, wobei die Temperatur stetig zunimmt. Am unteren Ende wird der Branntkalk kontinuierlich entnommen. Aus 1,75 t Kalkstein kann so 1 t Branntkalk hergestellt werden. Die restlichen 740 kg entweichen als Kohlenstoffdioxid in die Umwelt.

Je nach Brenntemperatur sind verschiedene Zeiten notwendig, um den Branntkalk zu löschen. So weist bei 900 °C gebrannter Weichbranntkalk durch seine hohe Porosität eine Löschzeit von lediglich 2 Minuten auf, während bei 1100 °C dichtgebrannter Hartbranntkalk mehr als 6 Minuten benötigt.

Die Jahresleistung eines modernen Schachtofens beträgt 100.000 t. Weltweit werden ca. 120 Mio. Tonnen Branntkalk erzeugt. Der größte Abnehmer ist die Stahlindustrie mit ca. 40 Mio. Tonnen. Branntkalk wird weiterhin in großen Mengen zur Produktion von Zellstoff, zur Reinigung von Trink- und Abwasser und zur Entschwefelung von Rauchgasen benötigt.

13.2.5.3 Löschkalk ($Ca(OH)_2$)

Branntkalk (CaO) reagiert mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Löschkalk ($CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$). Calciumhydroxid, das in der Natur als Mineral Portlandit anzutreffen ist, ist ein farbloses Pulver, das sich mit 1,7 g pro Liter Wasser löst. Je nach Wasserzugabe und Konsistenz spricht man von **Sumpfkalk** (cremig-steife Konsistenz) oder **Kalkmilch** (milchähnliche Suspension). Kalkmilch weist einen pH-Wert größer 12 auf. Bei Temperaturen über 580 °C spaltet Calciumhydroxid wieder Wasser ab und bildet Branntkalk.

Löschkalk dient als Bindemittel für Kalkmörtel und Kalkputze im Bauwesen, wo er als Weißkalkhydrat vermarktet wird. Früher haben Obstbauern die Baumstämme von Obstbäumen mit Kalkmilch getüncht, um Rotwildverbiss zu vermeiden. Bauern nutzten die ätzende und fungizide Wirkung der Kalkmilch, um Ställe zu desinfizieren und Hausfassaden vor Pilzbefall zu schützen.

Das Tünchen von Hausfassaden basiert auf der Abbindereaktion von Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) mit dem Kohlenstoffdioxid der Atmosphäre zu Kalkstein ($Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$). Die Aushärtung verläuft relativ langsam, da der geringe Kohlenstoffdioxidgehalt der Luft von 0,04 Vol.-% eine schnellere Reaktion nicht zulässt.

13.2.6 Calciumsulfate – Anhydrit, Halbhydrat, Dihydrat

Umgangssprachlich werden die drei Calciumsulfat-Wasser-Phasen Calciumsulfat-Dihydrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Calciumsulfat-Halbhydrat ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) sowie Anhydrit ($CaSO_4$) allesamt als Gips bezeichnet (Tab. 13.3).

Als Bindemittel (Tab. 13.4 und Abb. 13.32) eignen sich die beiden Systeme Halbhydrat und Anhydrit, da diese mit Wasser durch Hydratation zu Gipsstein, Dihydrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) abbinden. Weltweit werden ca. 200 Mio. Tonnen Calciumsulfat jährlich verarbeitet, wobei 65 % als Erstarrungsregler für Zement und weitere 30 % für Gipsplatten verbraucht werden.

Bauprodukte aus Calciumsulfat sorgen für ein angenehmes Raumklima und sind wegen ihrer schneeweißen Farbe optisch ansprechend. Die relativ hohe Wasserlöslichkeit von Dihydrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) von 2 g/l beschränkt deren Anwendung jedoch auf den Innen- und Trockenbereich.

13.2.6.1 Gips, Dihydrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

Chemisch und mineralogisch betrachtet wird nur das Dihydrat als Gips bzw. Gipsstein angesehen. In Deutschland bildeten sich die wichtigsten Naturgipslagerstätten vor etwa 200 Mio. Jahren durch Eindünsten von Meerwasser. Gemäß ihrer Wasserlöslichkeit fiel zuerst Kalkstein ($CaCO_3$), dann Gipsstein ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) und zuletzt Steinsalz (NaCl) aus. Je nach Beigang variiert die Farbe von gelblich bis grau.

Dihydrat fällt als Industriegips bei der Phosphorsäureherstellung (► Abschn. 12.5.3.4.1) und der Rauchgasentschwefelung (REA-Gips, ► Abschn. 12.6.2.1.1) an. Er ist feinkristallin und von hoher Reinheit und deckt etwa die Hälfte des Bedarfs ab.

Gips ist ein farbloses bis weißes Mineral von geringer Härte (Mohs-Härte = 2). Beim Erhitzen geht Gips bei 130 °C in Halbhydrat und bei 300 °C in Anhydrit über.

Alle abgebundenen Calciumsulfat-Endprodukte wie Gipsplatten, -putze und -spachtelmassen bestehen ebenfalls aus Dihydrat.

13.2.6.2 Halbhydrat ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)

Calciumsulfatbindemittel wie Halbhydrat werden durch calcinieren (brennen, erhitzen) von Gips erhalten. Im Temperaturbereich von 100 bis 200 °C wird 75 % des Kristallwassers des Gipses ausgetrieben und das resultierende Produkt, ein weißes Pulver, als Halbhydrat bezeichnet. Wird die Reaktion in einem Autoklav (Druckgefäß) unter Druck und Feuchtigkeit ausgeführt, wird α-Halbhydrat erhalten, während beim Calcinieren im offenen Trog unter Normaldruck β-Halbhydrat (Stuckgips, Abb. 13.33) anfällt. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich lediglich in ihrer Kristallstruktur.

13

Tab. 13.3 Eigenschaften der verschiedenen Calciumsulfat-Phasen

Phasenbezeichnung	Calciumsulfat-Dihydrat	Calciumsulfat-Halbhydrat		Calciumsulfat-Anhydrit		
Chemische Formel	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4 \cdot ½H_2O$		$CaSO_4$		
Molare Masse [g/mol]	172,2	145,2		136,1		
Kristallwasser [%]	20,9	6,2		0		
Phase		α	β	Anhydrit III	Anhydrit II	Anhydrit I
Herstelltemperatur [°C]	< 40	80–180	120–180	290	300–900	1200
Dichte [g/cm³]	2,31	2,76	2,63	2,58	2,95	k.D.v.
Mohs-Härte	2	k.D.v.	1,5	k.D.v.	3,5	k.D.v.

Tab. 13.4 Anwendungen von Calciumsulfat-Bindemitteln

Bindemittel	β-Halbhydrat	α-Halbhydrat	Mehrphasengips	Anhydrit II
Chemische Formel	$CaSO_4 \cdot ½H_2O$	$CaSO_4 \cdot ½H_2O$	$CaSO_4 \cdot ½H_2O/CaSo_4$	$CaSO_4$
Typischer Wasserbedarf pro 100 Gramm Bindemittel	65–75	30–40	50–60	20–50
Versteifungsbeginn	10 Minuten	5 Minuten	<10 Minuten	360 Minuten
Verarbeitungszeit	Kurz	Lang	30–60 Minuten	120 Minuten
Druckfestigkeit	6 N/mm²	45 N/mm²	15 N/mm²	35 N/mm²
Anwendung	Gipskartonplatten Stuckgips Gipsputze	Formengips Estriche	Gipsputz Gipskalkputz	Estriche Fließestriche

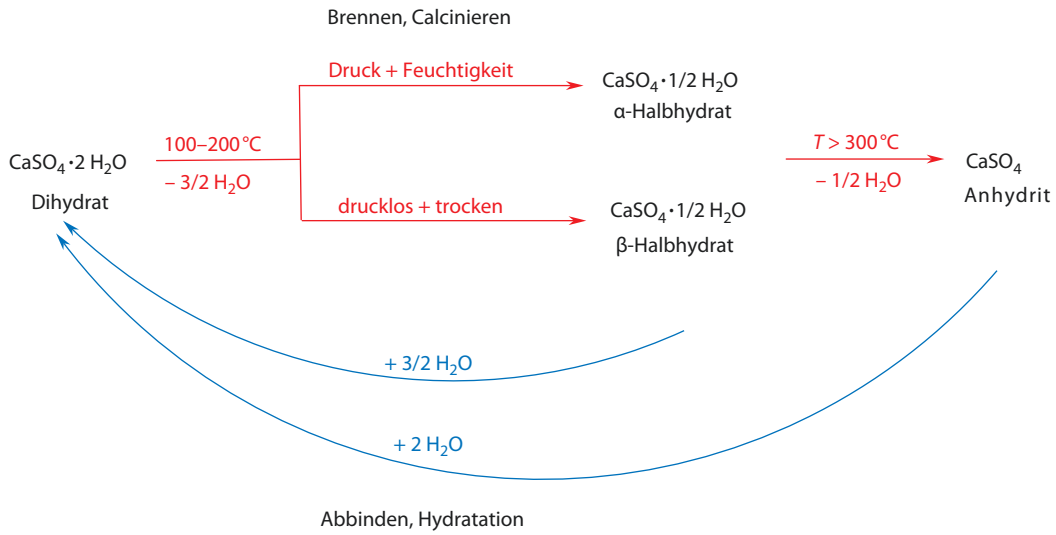


Abb. 13.32 Herstellen und Abbinden von Calciumsulfat-Phasen

Abb. 13.33 Dekoratives Deckenelement aus Stuckgips (β-Halbhydrat) (© stocksolutions/Fotolia)

Durch das schnelle Entweichen von Feuchtigkeit bei der Stuckgipsherstellung entstehen Feststoffteilchen mit zahlreichen Rissen und Oberflächenkratern, wodurch ein relativ hoher Wasserbedarf zum Erreichen der Normkonsistenz notwendig ist. α-Halbhydrat kristallisiert unter Druck, sodass kompakte Kristalle mit relativ geringem Wasserbedarf vorliegen. α-Halbhydrat braucht deshalb auch im Vergleich zu Stuckgips (β-Halbhydrat) länger zum Abbinden, ergibt jedoch größere Festigkeiten.

13.2.6.3 Anhydrit ($CaSO_4$)

Für Putze und Estriche werden Calciumsulfatbindemittel mit langer Abbindezeit benötigt. Da diese mit Halbhydrat nicht darstellbar sind, wird bei Temperaturen über 300 °C weiteres Wasser ausgetrieben, wodurch Anhydrit entsteht. Je nach Brenntemperatur wird zwischen Anhydrit III (290 °C), Anhydrit II (300–900 °C, thermischer Anhydrit, Hochbrand-Gips) und Anhydrit I (1200 °C, totgebrannter Gips) gesprochen. Natürlich vorkommender Anhydritstein ist bläulich-weiß und findet in der Bildhauerei Anwendung. Bei der Flusssäureherstellung fallen als Nebenprodukt ebenfalls stöchiometrische Mengen Anhydrit an.

13.2.7 Zement – das mengenmäßig größte chemisch erzeugte Produkt

Mit einer globalen Jahresproduktion von ca. 3,6 Mrd. Tonnen ist Zement das größte industrielle Produkt, das durch chemische Reaktion hergestellt wird. Beton ermöglicht gestalterisch anspruchsvolle komplexe Tragwerke und Sichtbetonflächen und in Kombination mit seiner hohen Wirtschaftlichkeit, ist Zement resp. Beton aus der modernen Architektur nicht mehr wegzudenken (Abb. 13.34).

Zwar kennt Zement jeder, dessen Herstellung ist jedoch den wenigsten vertraut. Zementklinker wird aus Kalkstein ($CaCO_3$, 75 %) und Ton (25 % $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) hergestellt. Nachdem die beiden Rohstoffe zerkleinert, aufgemahlen, vermischt und getrocknet wurden, gelangt das homogene Rohmehl in den Drehofen.

Abb. 13.34 Beton – es kommt darauf an, was man daraus macht (© Felipe Gabaldón – L'Oceanografic (Valencia, Spain), https://commons.wikimedia.org/wiki/File:L%27Oceanografic_(Valencia,_Spain)_01.jpg)

Abb. 13.35 Drehrohrofen einer Zementfabrik (© HeidelbergCement AG)

Grundlegende Begriffe der Betontechnologie

- **Zement**: Trockenes, aufgemahlenes, graues Bindemittelpulver.
- **Zementleim**: Pastöses Gemisch aus Zement und Wasser, direkt nach dem Anrührprozess.
- **Zementstein**: Ausgehärteter (abgebundener) Zementleim als fester Stein.
- **Zementmörtel**: Mischung aus Zement, Anmachwasser und Sandzuschlag (Größtkorn 2 mm).
- **Beton**: Gemisch aus Zement, Anmachwasser, Sand- und Kieszuschlag (Größtkorn 63 mm).

13

Der Drehofen (Abb. 13.35) ist ein bis zu 100 m langes Stahlrohr, das eine Neigung von etwa 4° aufweist und zweimal pro Minute um die eigene Achse rotiert. Durch die Neigung und Drehung des Ofens bewegt sich das Rohmehl innerhalb einer Stunde in Richtung Ofenende, wobei es auf 1450 °C erwärmt wird. Bei dieser Temperatur reagiert das Rohstoffgemisch zu neuen Klinkerphasen. Der Klinker hat am Ofenausgang eine Größe von ca. 3 cm und wird dann in Mühlen zusammen mit bis zu 5 % Calciumsulfat als Erstarrungsverzögerer zu Zementpulver vermahlen. Moderne Drehrohröfen weisen eine Tagesleistung von bis zu 10.000 t Zement auf.

Bau- und Zementchemiker benutzen eine „stenographische" Kurzschreibweise für die Phasenzusammensetzung des Zementklinkers. So steht C für CaO, S für SiO_2, A für Al_2O_3, F für Fe_2O_3 und H für H_2O. Tabelle 13.5 gibt die typische Zusammensetzung eines klassischen Portlandzements wieder.

Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, das heißt, er bindet mit Wasser unter Wärmefreisetzung ab. Die komplexen chemischen Reaktionen der einzelnen Klinkerphasen laufen zeitlich versetzt ab. Bei dem Abbindeprozess werden stöchiometrische Mengen Calciumhydroxid freigesetzt ($Ca(OH)_2$).

Letztendlich bilden sich aus den Hydratphasen der einzelnen Klinkerphasen nadelförmige Calciumsilicathydratphasen (CSH-Phasen), die sich über die Zeit mehr und mehr miteinander verzahnen und dadurch hohe mechanische Festigkeit aufbauen (Abb. 13.36).

Chemische Reaktionsgleichung:

$$2 \cdot (3CaO \cdot SiO_2) + 7\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O + 3\,Ca(OH)_2$$

Kurzschreibweise: $2C_3S + 7\,H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3\,CH$

13.2.8 Wasserhärte – Calcium und Magnesium als *troublemaker*

Kalkablagerungen auf Fliesen und Armaturen oder im Teewasserkocher rühren von hartem Wasser her. Hartes Wasser verbraucht auch Waschmittel, sodass dieses für den Waschvorgang nicht mehr zur Verfügung steht und deshalb höher dosiert werden muss. In Industrieanlagen können Kalkablagerungen (Abb. 13.37) in Heizkesseln zu ineffizienter Wärmeübertragung und im schlimmsten Fall zu Explosionen führen. Die Wasserhärte kann vom Wasserversorger erfragt werden. Aber was ist eigentlich Wasserhärte?

Gebrauchswasser besteht nicht nur aus H_2O-Molekülen, sondern enthält auch gelöste Salze. Je höher der Anteil an gelösten Calcium- und Magnesiumsalzen, desto härter das Wasser. Woher stammen die Salze, schließlich enthält Regenwasser keine Salze? Grundwasser bildet sich aus versickerndem Regenwasser. Beim Versickern löst das Regenwasser Minerale aus Erd- und Gesteinsschichten, sodass sich je nach Bodenpassage und Umgebung mehr oder weniger Calcium- und Magnesiumsalze im Grundwasser lösen.

Die Gesamthärte von Wasser setzt sich aus den beiden Komponenten temporäre Härte (Carbonathärte) und permanente Härte (Nichtcarbonathärte) zusammen.

- Die Gesamthärte entspricht dem gesamten Calcium- und Magnesiumgehalt eines Wassers. Die gebräuchliche Einheit für die Wasserhärte sind deutsche Härtegrade (°dH). Per Definition entspricht ein Grad deutscher Härte 10 mg Calciumoxid (CaO) bzw. 7,2 mg Magnesiumoxid (MgO).

Tab. 13.5 Mineralogische Zusammensetzung von Portlandzementklinker

Klinkerphase	Chemische Formel	Kurzschreibweise	Farbe	Anteil [%]
Alit	$3CaO{\cdot}SiO_2$ Tricalciumsilicat	C_3S	Weiß	65
Belit	$2CaO{\cdot}SiO_2$ Dicalciumsilicat	C_2S	Weiß	13
Aluminatphase	$3CaO{\cdot}Al_2O_3$ Tricalciumaluminat	C_3A	Weiß	11
Ferritphase	$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ Calciumaluminatferrit	C_4AF	Braun	8

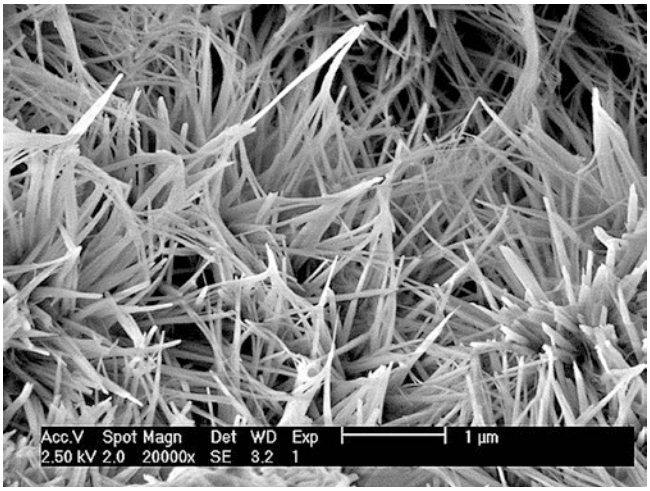


Abb. 13.36 Calciumsilicathydratnadeln (CSH) verfilzen zu druckfestem Zementstein (© Elektronenmikroskopisches Labor der Bauhaus Universität Weimar-Dr. B. Möser)

Abb. 13.37 Verkalkter Heizstab – Temperatur wandelt temporäre Härte in Kalkstein um (© JUDO Wasseraufbereitung GmbH)

- Die temporäre Härte rührt von gelösten Erdalkalihydrogencarbonaten ($M(HCO_3)_2$, M = Ca, Mg) her. Die Bezeichnung temporär (franz. für vorübergehend) beruht darauf, dass beim Erwärmen lösliches Erdalkalihydrogencarbonat in unlösliches Erdalkalicarbonat und Kohlenstoffdioxid überführt wird und dadurch dem Wasser entzogen wird, sodass die Wasserhärte abnimmt ($Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$). Der ausfallende Kalkstein lagert sich an Heizstäben von Boilern, Wasserkocher und Dampfkessel ab.
- Die permanente (franz. für fortdauernd) Härte wird durch gelöste Chloride (MCl_2, M = Ca, Mg), Sulfate (MSO_4, M = Ca, Mg), Nitrate ($M(NO_3)_2$, M = Ca, Mg) hervorgerufen. Da beim Erhitzen des Wassers diese Salze nicht ausfallen, bleibt dessen Magnesium- und Calciumgehalt unverändert, sodass man von permanenter Härte spricht. Permanente Härte lässt sich durch chemisches Ausfällen von Calciumionen mit Soda ($CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2\,NaCl$) oder durch Ionenaustausch (► Abschn. 7.3) entfernen.

13.2.9 Verwendung – Leichtlegierungen, Reduktionsmittel, Chlorophyll

Elementares Beryllium wird als Neutronenregler in Kernreaktoren und als Austrittsfenster für Röntgenstrahlung verwendet. Als Legierungsbestandteil erhöht es Zugfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Ermüdungsfestigkeit von Aluminium- und Kupferlegierungen. Allerdings limitieren der hohe Preis und die kanzerogene Wirkung des Berylliums eine breitere Verwendung. Der weltweite Bedarf an Magnesium liegt bei 900 Tausend Jahrestonnen.

Magnesium ist Bestandteil von Leichtlegierungen für den Fahrzeug- und Flugzeugbau (Duraluminium). Außerdem dient es als Reduktionsmittel zur Herstellung von Metallen wie Titan, Uran, Kupfer, Nickel, Chrom etc. Magnesium brennt an Luft mit gleißendem Licht und auch unter Wasser, sodass es in der Pyrotechnik und für Unterwasserfackeln eingesetzt wird. In der organischen Chemie wird es zur Herstellung von Grignard-Verbindungen (R-Mg-X) verwendet. Magnesia (MgO) dient im Turnsport als Antitranspirator, wodurch guter Halt an Turngeräten gegeben ist.

Die wichtigste biologische Magnesiumverbindung ist **Chlorophyll** (Abb. 13.38). Was der rote Farbstoff Hämoglobin für das Blut, ist der grüne Farbstoff Chlorophyll für die Pflanzen. Mithilfe des Sonnenlichts baut Chlorophyll den Kohlenstoff von Kohlenstoffdioxid (CO_2) in die Pflanzensubstanz ein. Chlorophyll besteht aus einem Porphyrinring mit einem Magnesiumkation (Mg^{2+}) als Zentralion. Elektronen der 11 konjugierten Doppelbindungen (► Abschn. 16.2.1) des Porphyrinrings können durch Licht der Wellenlänge 430 bis 470 nm (blaugrünes Licht) aus dem energetisch höchsten mit Elektronen besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, ► Abschn. 18.5.2.2) angeregt werden. Der langkettige Propansäurephytylester verleiht dem Chlorophyll fettlösliche Eigenschaften, sodass es sich in der Zellmembran verankern kann. Der polare Porphyrinring weist wasserlösliche Eigenschaften auf und ist den polaren Proteinmolekülen des Zellinneren zugewandt.

Elementares Calcium dient als Reduktionsmittel zur Herstellung von Metallen wie Chrom, Thorium und Uran. Calciumhydrid (CaH_2) dient als Wasserstoffspeicher, der eine ortsunabhängige Wasserstoffversorgung von 1 m^3 Wasserstoff pro Kilogramm CaH_2 ermöglicht.

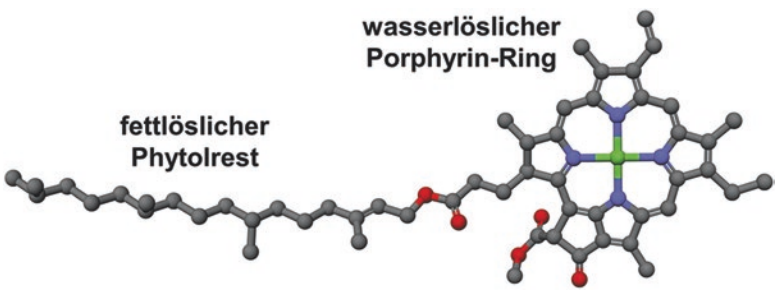


Abb. 13.38 Chlorophyll – Magnesium als Zentralion (Mg^{2+} =grün, N = blau, O = rot, C = schwarz)

Abb. 13.39 Feuerwerk – Strontium, Barium und Magnesium ergeben prächtige Farbeffekte (© Smileus/Fotolia)

Calcium ist als Hydroxyapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) für den Knochenaufbau und für die Härte des Zahnschmelzes von Bedeutung. Kalkstein ($CaCO_3$) bildet das strukturelle Rückgrat für Korallenskelette, Muschel- und Eierschalen und ist außerdem Ausgangsrohstoff für die meisten Calciumverbindungen.

Strontiumcarbonat sorgt in der Pyrotechnik für dunkelrote Effekte, außerdem wird daraus gewonnenes Strontium für Dauermagnete benötigt.

Gelöste Bariumverbindungen sind starke Herzgifte. So wird Bariumcarbonat ($BaCO_3$) als Rattengift eingesetzt. Bariumsulfat ist unlöslich, somit ungiftig und kann deshalb in der Medizin als Kontrastmittel für Röntgenuntersuchungen zur besseren Reliefbildung von Speiseröhre, Magen und Darm verwendet werden. Reines Bariumsulfat ist ein lichtechter und chemisch stabiler weißer Füllstoff für Malerfarben und Lacke. Bohrspülungen für die Erdölexploration enthalten Schwerspat ($BaSO_4$, $\rho = 4{,}5\ g/cm^3$) zum Justieren der Bohrspülungsdichte. Die Bohrspülungsdichte muss in engen Grenzen gehalten werden, um einerseits ein Kollabieren des Bohrlochs bei zu geringer, und andererseits ein unkontrolliertes Aufspalten bei zu hoher Dichte zu vermeiden.In Feuerwerken sorgen Bariumverbindungen für grüne Showeffekte (Abb. 13.39).

13.2.10 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Erdalkalimetall, Schrägbeziehung, Grignard-Verbindung, Kalkstein, Branntkalk, gelöschter Kalk, Kalkmilch, Calciumsulfat, Dihydrat, Halbhydrat, Anhydrit, Stuckgips, Kristallwasser, Calcinieren, Zement, Mörtel, Beton, Zementklinker, Zementleim, Wasserhärte, permanente Wasserhärte, temporäre Wasserhärte.

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente zählen zu den Erdalkalimetallen? Welche Valenzelektronenkonfiguration weisen Erdalkalimetalle auf?

Übung 2
Wie kommt Calcium in der Natur vor? In Süddeutschland gibt es mächtige Kalksteinlagerstätten. Wie sind diese entstanden? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 3
Was versteht man unter einer Schrägbeziehung? Was ist der Grund für diese Schrägbeziehungen? Welchem Element ähnelt Beryllium mehr, Magnesium oder Aluminium?

Übung 4
Geben Sie die chemischen Formeln für Tafelkreide, Marmor, Flussspat, Kalkstein, Dolomit und Schwerspat an.

Übung 5
Was sind Grignard-Verbindungen? Wie werden Grignard-Verbindungen hergestellt? Erklären Sie die Besonderheit von Grignard-Verbindungen.

Übung 6
Was sind Kalkstein, Branntkalk, Löschkalk und Kalkmilch? Wie werden diese Verbindungen hergestellt? Wieviel Branntkalk entsteht beim Calcinieren von einer Tonne Calciumcarbonat?

Übung 7
Was sind Calciumsulfate? Geben Sie die chemischen Formeln für Gips, Halbhydrat und Anhydrit an. Wie werden die einzelnen Verbindungen hergestellt?

Übung 8
Beschreiben Sie das Abbindeverhalten von Kalk- und Gipsmörteln. Was ist das Bindemittel und wie bindet es ab?

Übung 9
Beschreiben Sie den Unterschied von Zement, Zementleim, Zementstein, Zementmörtel und Beton. Wie wird großtechnisch Zement hergestellt? Wie bindet Zement ab? Warum spricht man von Hydratation?

Übung 10
Unterscheiden Sie zwischen Gesamthärte, permanenter Härte und temporärer Härte von Wasser. Wie kann Wasser enthärtet werden?

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}$H																	$_{2}$He
2	$_{3}$Li	$_{4}$Be											$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1] Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2] Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 13.40 Die Metalle der Borgruppe verfügen als Elemente der 13. Gruppe über 3 Valenzelektronen

13.3 Gruppe 13 – Aluminium, Gallium, Indium, Thallium

Das Element Bor, ein Halbmetall, wurde bereits in ▶ Abschn. 12.3 besprochen. Die restlichen Elemente der dritten Hauptgruppe (Abb. 13.40), die auch als Borgruppe bezeichnet wird, Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Thallium (Tl), sind typische Metalle. Sie verfügen über die Valenzelektronenkonfiguration ns^2np^1 (n = Periodenzahl), d. h. es befinden sich drei Elektronen auf der äußersten Elektronenschale n. Nach IUPAC-Nummerierung wird die Borgruppe als 13. Gruppe (früher 3. Hauptgruppe) bezeichnet.

13.3.1 Vorkommen und Herstellung – Schmelzflusselektrolyse von Oxiden und Halogeniden

13.3.1.1 Vorkommen

Aluminium ist mit 7,6 % nicht nur das dritthäufigste Element der Erdkruste, sondern auch das häufigste Metall überhaupt. Da Aluminium sehr unedel ist ($E°$ = -1,67 V), wird es in der Natur nur in Form von Verbindungen meist Sauerstoffverbindungen angetroffen. Das mit Abstand wichtigste Aluminiumgestein ist Bauxit, das insbesondere in Guinea, Australien und Brasilien vorkommt, im Tagebau abgebaut werden kann und für die Aluminiumherstellung benötigt wird. Bauxit besteht aus Aluminium- und Eisenmineralien und weist einen Aluminiumgehalt bis 25 % auf. Weitere wichtige Aluminiumvorkommen sind Kalium- und Natriumfeldspäte ($M(AlSi_3O_8)$, M = Na, K) und Korund (Al_2O_3). Die Edelsteine Rubin (rot, Abb. 13.41) und Saphir (blau) sind reiner Korund (farblos) mit Spuren von Chrom (rot) resp. Titan (blau).

Abb. 13.41 Rubin – Aluminiumoxid mit Chrom als farbgebende Komponente (© kaedeezign/Fotolia)

Gallium, Indium und Thallium sind seltene Elemente, die mit Zinksulfid (ZnS), Kupfersulfid (CuS) und Bleisulfid (PbS) vergesellschaftet angetroffen werden. Die derzeitige globale Jahresproduktion an Gallium beträgt etwa 200 t, Tendenz steigend. Der weltweite Bedarf an Indium wird auf 1000 Jahrestonnen geschätzt.

13.3.1.2 Herstellung

Aluminium wird durch Elektrolyse einer Schmelze aus 18,5 % Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 81,5 % Kryolith (Na_3AlF_6) hergestellt.

$$\text{Bauxit} + \text{NaOH} \xrightarrow{7\ \text{bar}/170\,^\circ\text{C}/7\ \text{h}} \text{Na}^+ + [\text{Al(OH)}_4]^- + \text{Rotschlamm}$$

$$\text{Na}^+ + \text{Al(OH)}_4^- + \text{Rotschlamm} \xrightarrow{\text{filtrieren}} \text{Na[Al(OH)}_4\text{]-Lösung} \xrightarrow{\text{impfen}} \text{Al(OH)}_3$$

$$2\ \text{Al(OH)}_3 \xrightarrow{1200\,^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\ \text{H}_2\text{O}$$

Abb. 13.42 Aluminiumoxidgewinnung nach dem nassen Aufschlussverfahren nach Bayer

Ausgangsstoff für die industrielle Aluminiumherstellung ist Bauxit. Für die Elektrolyse muss Bauxit vom Eisenoxid befreit werden, da Eisen ($E^\circ = -0{,}04$ V) edler als Aluminium ist und somit elektrolytisch bevorzugt abgeschieden würde.

Deshalb wird Bauxit fein aufgemahlen und mit 35 %iger Natronlauge bei 170 °C sieben Stunden lang aufgeschlossen und in wasserlösliches Natriumaluminat ($NaAl(OH)_4$) überführt (Bayer-Verfahren, Abb. 13.42). Anschließend wird der unlösliche Rotschlamm ($Fe(OH)_3$) von der wasserlöslichen Natriumaluminatlösung abfiltriert. Nach Zugabe von Kristallisationskeimen fällt Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) aus der Natriumaluminatlösung aus, das dann im Drehrohrofen bei 1200 °C zu Aluminiumoxid calciniert (gebrannt, entwässert) wird.

Reines Aluminiumoxid hat mit 2045 °C einen sehr hohen Schmelzpunkt, deshalb wird Kryolith (Na_3AlF_6) zugegeben, wodurch die Schmelztemperatur des Gemisches auf 950 °C abfällt. Die Elektrolysezelle (Abb. 13.43) besteht aus einer Graphitwanne, die als Kathode geschaltet ist und Graphitanoden, die in die Aluminiumoxid-Kryolith-Schmelze eintauchen. Die Elektrolyse erfolgt bei 5 V Spannung und Stromstärken von 150.000 A. Durch den elektrischen Widerstand der Schmelze entsteht genügend Wärme, um die Schmelze flüssig zu halten.

Die Aluminiumionen werden an der Kathode zu Aluminium (Reinheit 99,9 %) reduziert und verbleiben aufgrund der hohen Dichte am Boden der Graphitwanne. Die Oxidanionen werden an der Anode zu Sauerstoff oxidiert, wo dieser mit dem Anodenmaterial zu Kohlenstoffmonoxid reagiert. Die Elektrolyse erfolgt kontinuierlich, indem stetig Aluminiumoxid und Kryolith nachgefüllt und flüssiges Aluminium abgepumpt wird. Insgesamt ist die Aluminiumelektrolyse sehr ressourcenaufwendig, sodass in Deutschland bis zu 50 % des Aluminiumbedarfs durch Recycling gedeckt werden.

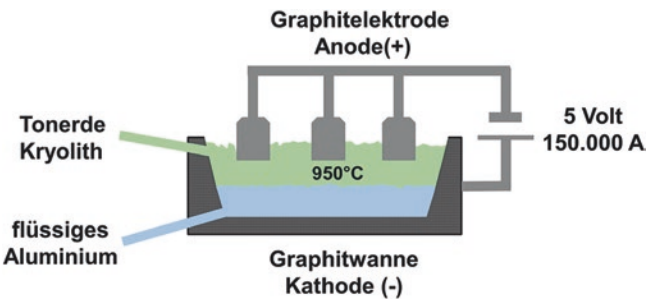


Abb. 13.43 Aluminiumherstellung durch Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid

Anode (Pluspol), Oxidation: $6\ O^{2-} \rightarrow 3\ O_2 + 12\ e^-$
Sekundärreaktion $3\ O_2 + 6\ C \rightarrow 6\ CO$
Kathode (Minuspol), Reduktion: $4\ Al^{3+} + 12\ e^- \rightarrow 4\ Al$
Redoxreaktion: $2\ Al_2O_3 + 6\ C \rightarrow 4\ Al + 6\ CO$

Gallium fällt als Nebenprodukt bei der Aluminiumherstellung an. Beim alkalischen Aufschluss von Bauxit nach Bayer fallen je Tonne Bauxit ca. 60 g Gallium gelöst als Natriumgallat ($NaGa(OH)_4$) an.

Indium und Thallium reichert sich in Flugstäuben beim Rösten sulfidischer Erze von Zink, Blei oder Kupfer an. Die Flugstäube werden in Salzsäure aufgelöst, aufkonzentriert und elektrolysiert, wodurch elementares Indium und Thallium erhalten werden.

Exkurs 13.2

Aufschlussverfahren

Mit Hilfe eines chemischen Aufschlusses werden unlösliche anorganische Verbindungen in leichtlösliche Verbindungen überführt. In der Regel werden das aufzuschließende Gestein mit der sechsfachen Menge an Aufschlussmittel aufgeschmolzen. Es gibt zahlreiche Aufschlussverfahren, bekannte Aufschlüsse sind:

- **Der Alkalische Aufschluss oder Soda-Pottasche-Aufschluss**
  In einer Schmelze aus gleichen Teilen Soda (Na_2CO_3) und Pottasche (K_2CO_3) können Erdalkalisulfate (MSO_4, M = Ca, Sr, Ba) hochgeglühte Oxide und Silicate in Lösung gebracht werden. Der klare Schmelzfluss wird nach dem Erstarren zerkleinert und die löslichen Verbindungen mit Wasser ausgelaugt.
- **Der Saure Aufschluss**
  Der saure Aufschluss ermöglicht basische Metalloxide wie Eisenoxid (Fe_2O_3) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) in Lösung zu bringen. Dazu wird das Oxid mit der sechsfachen Menge Kaliumhydrogensulfat ($KHSO_4$) vermengt und in einem Nickeltiegel aufgeschmolzen. Das in-situ entstehende Schwefeltrioxid (SO_3) führt die Oxide in leichtlösliche Sulfate über. Der Schmelzkuchen wird abschließend mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt.
- **Der Freiberger Aufschluss**
  Unlöslicher Zinnstein (SnO_2) kann mit gleichen Teilen Schwefel und Natriumcarbonat in lösliches Trithiostannat (Na_2SnS_3) überführt werden.
- **Die Oxidationsschmelze**
  Schwerlösliche, oxidierbare Chrom- und Manganverbindungen wie Eisenchromat ($FeCr_2O_4$) und Braunstein (MnO_2) werden mit gleichen Teilen Kaliumnitrat (KNO_3) und Soda (Na_2CO_3) verschmolzen und dadurch in wasserlösliche Oxide (K_2CrO_4, $KMnO_4$) überführt.

Tab. 13.6 Physikalische Eigenschaften der Metalle der Gruppe 13

Element	Al	Ga	In	Tl
Kernladungszahl	13	31	49	81
Relative Atommasse [g/mol]	26,98	69,72	114,82	204,38
Elektronegativität	1,61	1,81	1,8	1,8
Metallradius [pm]	143	153	167	170
Ionenradius [pm]	68 (+III, 6)	76 (+III, 6)	94 (+III, 6)	164 (+I, 6), 103 (+III, 6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	577	579	558	589
Oxidationszahl	+III	+III	+I, **+III**	**+I**, +III
Siedepunkt [°C]	2467	2403	2080	1457
Schmelzpunkt [°C]	660	30	156	304
Dichte [kg/l]	2,70	5,91	7,31	11,85
Entdecker	Örsted, 1825	Boisbaudran, 1875	Reich, Richter, 1863	Crookes, 1861
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	75.700	30	0,1	0,3

13.3.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften

13.3.2.1 Eigenschaften

Die Metalle der Borgruppe (Tab. 13.6) sind weich, dehnbar, glänzend und luft- und wasserbeständig. Der metallische Charakter nimmt von oben nach unten zu und damit auch der basische Charakter der Oxide und Hydroxide. Aluminium ist ein Leichtmetall, Gallium, Indium und Thallium sind dagegen Schwermetalle. Gallium weist mit 30 °C einen sehr niedrigen Schmelzpunkt auf.

13.3.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Halogenide, Hydride

Die Metalle der 3. Hauptgruppe bilden dreiwertige und einwertige Metallkationen. Während die Stabilität der dreiwertigen Verbindungen zum Thallium hin abnimmt, nimmt die Stabilität der einwertigen Verbindungen zu (Inertes Elektronenpaar, ▶ Exkurs 13.4).

13.3.3.1 Oxide und Hydroxide

Trotz seines negativen Normalpotentials weist Aluminium eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Eigentlich müsste es mit Wasser und Luftsauerstoff ähnlich wie die Alkalimetalle reagieren. Tatsächlich reagiert es auch mit Luftsauerstoff. Da jedoch eine hauchdünne, gasdichte Oxidschicht entsteht, schützt diese das Metall vor weiterem Angriff (Passivierung, ▶ Abschn. 11.7.2.6).

Da durch Chloridionen des Auftausalzes die Passivschicht zerstört wird, können im Winter beispielsweise nur Autofelgen aus eloxiertem Aluminium (Abb. 11.28) aufgezogen werden. Die Eloxalschicht schützt nicht nur vor chemischen Angriff, sondern erhöht auch dessen Kratzfestigkeit. Schließlich weist die 0,04 mm dicke Oxidschicht die gleiche Kristallstruktur wie Korund auf.

α-Al_2O_3 (Korund, Abb. 13.44) ist extrem hart (Mohs-Härte 9) und dient als Schleif- und Poliermittel. Feuerfeste Werkstoffe und Hochofenauskleidungen werden ebenfalls daraus gefertigt. α-Al_2O_3 (Tonerde) ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Aluminium per Schmelzflusselektrolyse (▶ Abschn. 13.3.1.2). Weltweit werden etwa 50 Mio. Tonnen α-Al_2O_3 dafür verwendet.

Aluminium weist amphoteren Charakter auf. So reagiert es mit nichtoxidierenden Säuren wie Chlorwasserstoff (HCl) zu dreiwertigen, wasserlöslichen Aluminiumsalzen und Wasserstoff. Basen reagieren ebenfalls mit Aluminium unter Wasserstoffbildung zu Aluminatlösungen, aus denen durch Neutralisation Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) ausgefällt werden kann (Abb. 13.45, mitte).

Abb. 13.44 Als Steine bezeichnet der Uhrmacher aus Rubinen (roter Korund, α-Al_2O_3) gefertigte Lager (© KittyKat/Fotolia)

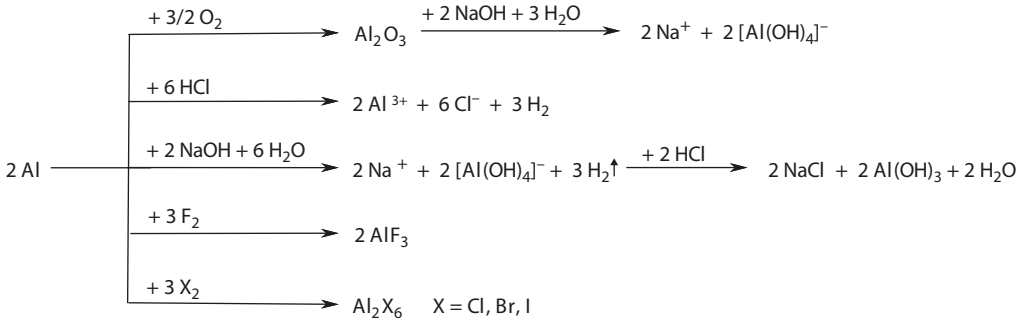


Abb. 13.45 Typische Reaktionen des Aluminiums

Aluminiumhydroxid ist ebenfalls amphoter, d. h. es hat sowohl saure und basische Eigenschaften. So reagiert es mit Säuren zu dreiwertigen Aluminiumsalzen und mit Basen zu Aluminaten (Abb. 13.46). Beim Erwärmen von Aluminiumhydroxid entstehen bei 400 °C Wasser und γ-Al_2O_3, das sich beim Glühen bei 1200 °C zu α-Al_2O_3umwandelt.

Gallium bildet analog zu Aluminium Galliumhydroxid ($Ga(OH)_3$) und Galliumoxid (Ga_2O_3). Thallium bildet neben den dreiwertigen Verbindungen Thallium(III)-hydroxid und Thallium(III)-oxid (Th_2O_3) auch die einwertigen Verbindungen Thallium(I)-hydroxid (ThOH) und Thallium(I)-oxid (Th_2O).

13.3.3.2 Halogenide

Es sind sämtliche Trihalogenide der Metalle der 3. Hauptgruppe (MX_3; M = Al, Ga, In, Tl; X = F, Cl, Br, I) bekannt. Aluminiumfluorid (AlF_3) entsteht bei der Einwirkung von Flusssäure (HF) auf Aluminiumoxid ($Al_2O_3 + 6\ HF \rightarrow 2\ AlF_3 + 3\ H_2O$) oder durch Fluorierung von Aluminium. Mit Natriumfluorid reagiert Aluminiumfluorid zu Kryolith ($AlF_3 + 3\ NaF \rightarrow Na_3AlF_6$). Kryolith dient als Flussmittel bei der elektrolytischen Aluminiumproduktion.

Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) entsteht beim Erhitzen von Aluminium im Chlorstrom. Es ist eine stark hygroskopische (wasserziehende) Substanz, die mit sechs Molekülen Wasser auskristallisiert ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) und bei 183 °C sublimiert. Während Aluminiumchlorid im Feststoff als Kristallgitter vorliegt, bildet es beim Aufschmelzen dimere Moleküle mit zwei überbrückenden Chloratomen ($Cl_2Al(\mu\text{-}Cl)_2AlCl_2$, analog Abb. 13.47). Die Aluminiumatome sind dabei tetraedrisch von Halogenatomen umgeben. Durch die stark kovalente Struktur leitet Aluminiumchlorid den elektrischen Strom nicht, sodass eine Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumchlorid nicht möglich ist.

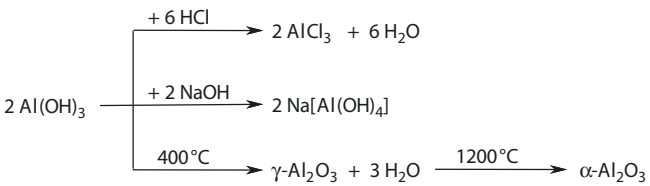


Abb. 13.46 Amphoteres Aluminiumhydroxid reagiert sowohl mit Säuren als auch Basen

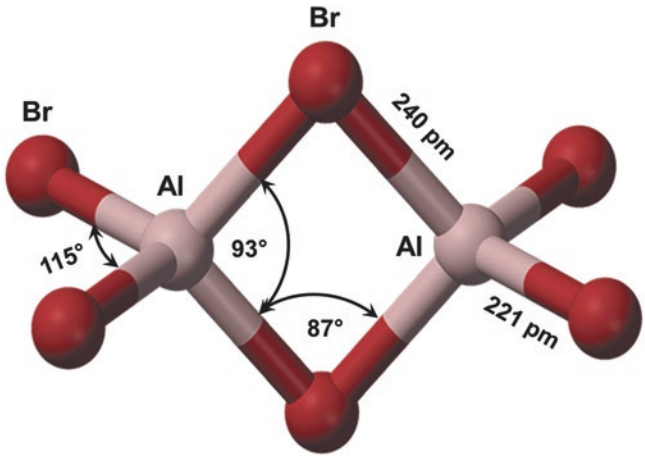


Abb. 13.47 Struktur dimerer Aluminiumhalogenide am Beispiel $Br_2Al(\mu\text{-}Br)_2AlBr_2$

Aluminiumbromid und -iodid können ebenfalls aus den Elementen hergestellt werden. Sie weisen ebenfalls eine dimere Struktur auf (Abb. 13.47). Aluminiumbromid und -iodid werden wie Aluminiumchlorid als Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen und organische Synthesen (▶ Abschn. 16.5.3) verwendet.

Gallium- und Indiumhalogenide (MX_3, X = Cl, Br, I) weisen ebenfalls eine dimere Struktur ($(X_2M(\mu\text{-}X)_2MX_2$) auf. Thallium(III)-halogenide sind relativ instabil und zerfallen zu Thallium(I)-halogenid (ThX, X = Cl, Br, I). So spaltet Thallium(III)-chlorid bereits bei 40 °C Chlor ab ($TlCl_3 \rightarrow TlCl + Cl_2$).

Thallium(I)-halogenide sind wesentlich beständiger als die analogen Gallium(I)- und Indium(I)-halogenide und ähneln in ihren Eigenschaften und chemischen Verhalten den Alkalimetallverbindungen. Der Grund für die Stabilität der einwertigen Oxidationsstufe liegt im chemisch inerten s-Elektronenpaar (▶ Exkurs 13.4) begründet.

13.3.3.3 Hydride

Aluminiumhydrid oder Alan (AlH_3) kann durch Hydrierung von Aluminiumchlorid mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) hergestellt werden (Abb. 13.48). Der weiße Feststoff zerfällt ab 100 °C in Aluminium und Wasserstoff und reagiert mit Wasser heftig zu Aluminiumhydroxid und Wasserstoff

$$AlCl_3 + 3\,LiAlH_4 \longrightarrow 4\,AlH_3 + 3\,LiCl$$

Abb. 13.48 Herstellung von Metallhydridverbindungen der 3. Hauptgruppe

$(AlH_3 + 3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3\,H_2)$. An Luft verbrennt Alan explosionsartig $(2\,AlH_3 + 3\,O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2O)$. Trotz dieser Eigenschaft wird Alan derzeit als Wasserstoffspeicher für Kraftfahrzeuge in Erwägung gezogen.

Lithiumaluminiumhydrid wird aus Lithiumhydrid und Aluminiumchlorid in Diethylether hergestellt. Das in Ether unlösliche Lithiumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Ether befreit, sodass weißes Lithiumaluminiumhydrid zurückbleibt. $LiAlH_4$ zersetzt sich oberhalb 125 °C. Es reagiert heftig mit Wasser unter Freisetzung von Wasserstoff $(LiAlH_4 + 4\,H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4\,H_2)$, der mit Luft hochexplosives Knallgasgemisch bilden kann. In der organischen Chemie wird es als selektives Reduktionsmittel für z. B. sauerstoffhaltige Funktionen verwendet, ohne dass gleichzeitig Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen hydriert werden.

Gallan (GaH_3), Indan (InH_3) und Thallan (ThH_3) sind bei Raumtemperatur nicht stabil, sondern dimerisieren sofort zu Digallan (Ga_2H_6), Diindan (In_2H_6), Dithallan (Th_2H_6) bzw. polymeren Wasserstoffverbindungen der Zusammensetzung $(MH_3)_n$, welche ebenfalls bei Raumtemperatur in die Metalle und Wasserstoff zerfallen.

13.3.4 Verwendung – Leichtlegierungen, Halbleitertechnologie, LEDs

Neben den Anwendungen der bereits diskutierten Aluminiumverbindungen hat elementares Aluminium wegen seiner geringen Dichte von lediglich 2,7 g/cm³ in Kombination mit seiner hohen Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit viele Anwendungen gefunden. Die größte Bedeutung hat Aluminium im Bau von Kraftfahrzeugen, LKW-Anhängern, Flugzeugen, Schiffen etc. So werden beispielsweise immer mehr Teile von Autos (Zylinder, Stoßstangen, Felgen, Motorblöcke, Karosserie) aus Aluminium gefertigt (Abb. 13.49). Drei Viertel des Leergewichts eines Flugzeugs oder Satelliten bestehen aus Aluminiumlegierungen. Durch die Gewichtsersparnis wird die Reichweite bzw. Transportkapazität der Transportmittel erhöht. Der weltweite Jahresbedarf an Aluminium beträgt 50 Mio. Tonnen.

Abb. 13.49 Die Aluminiumkarosserie des Audi A8 wiegt lediglich 230 kg (© AUDI AG, 2016)

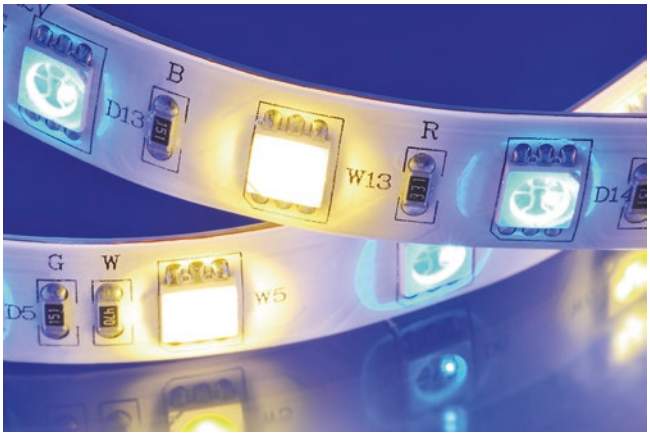


Abb. 13.50 Gallium und Indium sind in modernen LED-Lampen anzutreffen (© demarco/Fotolia)

Im Bausektor werden Türen, Fenster, Rollläden, Rolltreppen, Fassaden und Strukturgerüste wegen ihrer Dauerhaftigkeit und Strapazierfähigkeit aus Aluminium gefertigt. Getränkedosen aus Aluminium für Softdrinks und Bier, Konservendosen und Folie zum luftdichten Verpacken von Nahrungsmitteln wie Schokolade und Kaffee sind aus der Verpackungsindustrie nicht mehr wegzudenken. In der Elektrotechnik wird die gute elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums für Hochspannungsleitungen, Transformatorenwicklungen etc. genutzt.

Beim **Thermitschweißen** wird eine Schweißpackung aus Eisenoxid (Fe_2O_3) und fein verteiltem Aluminium in einem Tiegel zur Reaktion gebracht $(Fe_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Fe + Al_2O_3 + H_R)$. Dabei werden enorme Energiemengen freigesetzt, wodurch sich flüssiges Eisen von 2400 °C bildet. Nach Ablauf der Reaktion wird der Tiegel angestochen und das flüssige Eisen zum Verschweißen von Schienensträngen vor Ort verwendet. Der Vorgang dauert in etwa 15 Minuten, sodass der Schienenverkehr kaum unterbrochen wird.

Der Halbleiter Galliumarsenid kommt in rauscharmen Hochfrequenzverstärkern für die Satellitenkommunikation, in Halbleiterlasern und in Solarzellen zum Einsatz. Leucht- und Laserdioden benötigen ebenfalls Galliumarsenid (Abb. 13.50).

Indium ist als Mischoxid Indiumzinnoxid (ITO) eine wichtige Komponente in der modernen Elektronik. Schließlich werden aus ITO z. B. transparente Elektroden für Flüssigkristallbildschirme, Touchscreens und dünnschichtige Solarzellen gefertigt.

Spezialgläser mit hohem Brechungsindex für Fotokopiergeräte und Infrarotdetektoren enthalten Thallium. Spezielle Thalliumlegierungen weisen hohe Sprungtemperaturen bis zu 138 K (−135 °C) auf, sodass diese für Hochtemperatur-Supraleitfähigkeitsfilme eingesetzt werden. Der breiten Anwendung von Thallium sind wegen dessen Toxizität allerdings Grenzen gesetzt.

13.3.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Bauxit, Bayer-Aufschluss, Flussmittel, Eloxal, Passivschicht, Thermitverfahren, aluminothermisches Verfahren.

Verständnisfragen

Übung 1
Zwischen Aluminium und Beryllium besteht eine Schrägbeziehung, weshalb? Was bedeutet das? An welchen Fakten kann diese Schrägbeziehung demonstriert werden?

Übung 2
Was ist Bauxit, Tonerde und Korund? Wie kann aus Bauxit saubere Tonerde gewonnen werden?

Übung 3
Beschreiben Sie die großtechnische Herstellung von Aluminium. Warum sind dafür große Mengen an Kryolith notwendig? Formulieren Sie die Elektrodengleichungen.

Übung 4
Aluminium reagiert nur widerwillig mit Sauerstoff. Woran liegt das? Wie kann Aluminium gegen oxidativen und chemischen Angriff noch besser geschützt werden?

Übung 5
Aluminium und Aluminiumhydroxid sind amphotere Stoffe. Was ist Amphoterie? Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

Übung 6
Lithiumaluminiumhydrid ist eine wichtige Chemikalie in der organischen Chemie. Geben Sie die chemische Formel für Lithiumaluminiumhydrid an. Wie wird es hergestellt? Welche besondere Eigenschaft weist der Wasserstoff in Lithiumaluminiumhydrid auf? Wie reagiert Lithiumaluminiumhydrid mit Wasser? Geben Sie hierfür eine detaillierte Erklärung auf Basis von Elektronegativitäten und Polarisierungen.

Übung 7
Die Metalle der 13. Gruppe bilden mit Halogenen Trihalogenide (MX_3). Thallium(+III)-halogenid ist jedoch instabil und zerfällt leicht in das stabilere Thallium(+I)-halogenid. Als Grund hierfür wird der Effekt des inerten Elektronenpaares (Inert-Pair-Effect) angeführt. Was versteht man darunter? Wodurch wird dieser Effekt hervorgerufen? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 8
Die Struktur von Hauptgruppenelementen wird bestimmt durch die Oktettregel. Was versteht man darunter? Wie erfüllen die Trihalogenidverbindungen $AlCl_3$, $AlBr_3$ die Acht-Elektronen-Regel?

Übung 9
Was sind aluminothermische Verfahren? Wofür werden sie verwendet? Auf welchem Prinzip beruhen diese Verfahren? Wozu wird das Thermitverfahren, ein Spezialfall eines aluminothermischen Verfahrens, verwendet? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 10
Welche Eigenschaften machen Aluminium zu einem wichtigen Element für die Fahrzeug- und Flugzeugindustrie?

13.4 Gruppe 14 – Silicium, Germanium, Zinn, Blei

Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn) und Blei (Pb) bilden die 14. Gruppe resp. 4. Hauptgruppe des PSE (Abb. 13.51). Diese Elemente weisen die Valenzelektronenkonfiguration ns^2np^2 (n = Periodenzahl) auf, d. h. die äußerste Elektronenschale ist mit vier Elektronen besetzt. Generell nimmt in der Gruppe der metallische Charakter zum Blei hin stetig zu. Während Kohlenstoff (▶ Abschn. 12.4) ein klassisches Nichtmetall ist, das durch seine zentrale Stellung im PSE das Basiselement organischer Verbindungen (▶ Kap. 16 ff) ist, sind Silicium und Germanium Halbmetalle, Zinn und Blei klassische Metalle.

Die Edelgaskonfiguration (ns^2np^6) erreichen diese Elemente entweder durch Ausbildung von vier Kovalenzbindungen ((8 minus N)-Regel, 8 – N = 4 mit N = 4, Hauptgruppenzahl) oder durch Abgabe der Valenzelektronen an elektronegative Elemente wie den Halogenen.

Während Kohlenstoff praktisch beliebig lange Ketten und Mehrfachbindungen mit sich selbst eingehen kann, ist diese Fähigkeit bei Silicium (max. 15 Atome), Germanium (max. 9), Zinn (2) und Blei (1) nur sehr begrenzt oder gar nicht ausgeprägt. Stabile Doppel- oder Dreifachbindungen mit den Elementen Si, Ge, Sn und Pb sind erst in den letzten 10 Jahren synthetisiert worden. Dies liegt daran, dass die Elemente Si, Ge, Sn, Pb im Vergleich zu Kohlenstoff wesentlich größer sind, sodass die Überlappung der Elektronenorbitale zu kovalenten Bindungen geringer ausfällt als bei Kohlenstoffatomen.

Nach IUPAC-Nummerierung wird die Gruppe als 14. Gruppe, früher 4. Hauptgruppe, bezeichnet.

13.4.1 Vorkommen und Herstellung – chemische Reduktion von Oxiden

13.4.1.1 Silicium

Silicium ist mit 25,8 % Masseanteil nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. Silicium kommt in der Natur nicht elementar, sondern ausschließlich in Oxidmineralen (Quarz, Amethyst, Bergkristall, Abb. 13.52a) oder silicatischen Gesteinen resp. Mineralen (Feldspäte, Glimmer, Schiefer) vor. So besteht nicht nur Sand nahezu ausschließlich aus Siliciumdioxid (SiO_2), sondern auch Halbedelsteine wie Amethyst, Achat und Opal.

Periodenzahl	Gruppenzahl 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 13.51 Die Elemente der 14. Gruppe verfügen über 4 Valenzelektronen

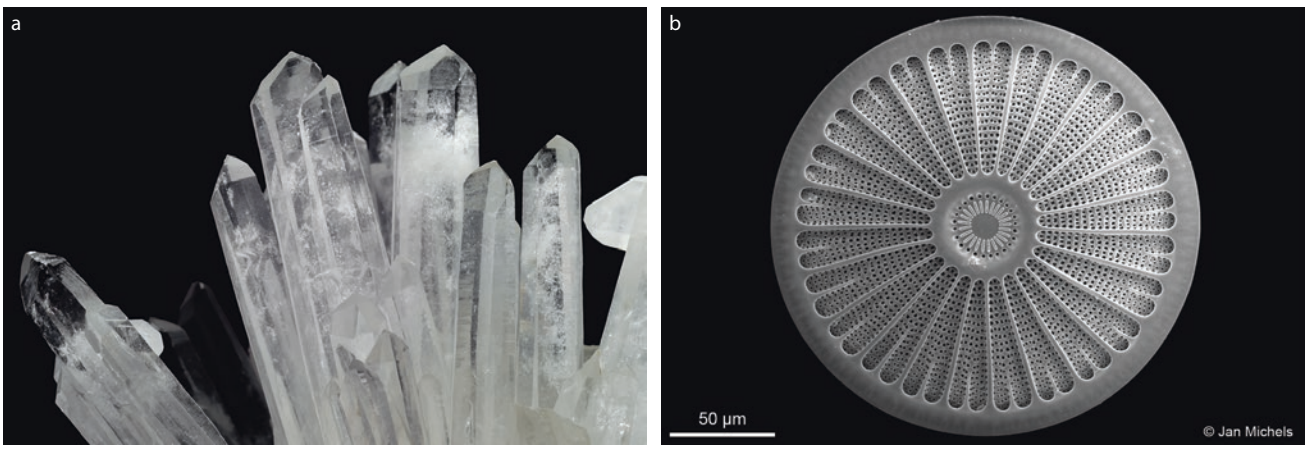


Abb. 13.52 Bergkristall und Kieselalge – verschiedene Erscheinungsformen von Siliciumdioxid (© omepl1/Shutterstock, © Jan Michels)

Granit weist als silicatischen Mineralbestand Feldspat, Quarz und Glimmer auf.

Selbst Lebewesen wie Kieselalgen (Diatomeen, Abb. 13.52b), Strahlentierchen (Radiolarien), Schachtelhalm und Bambuspflanzen verfügen über ein Gerüstskelett aus Siliciumdioxid.

Jährlich werden weltweit ca. 8 Mio. Tonnen Rohsilicium durch Reduktion von Quarzsand (SiO_2) mit Koks im Lichtbogen bei 2000 °C hergestellt, wobei China einen Marktanteil von mehr als 60 % hält. Für die Solar- und Halbleiterindustrie muss das anfallende Rohsilicium (98 % Si, 2 % Siliciumcarbid) gereinigt werden. Es wird dazu mit Salzsäure im Wirbelschichtreaktor bei 1100 °C in Trichlorsilan ($SiHCl_3$) überführt und durch Destillation bei 35 °C gereinigt. In Gegenwart von Wasserstoff wird dann Trichlorsilan an glühenden polykristallinen Siliciumstäben von 2 m Länge, den sog. Siliciumseelen, thermisch zersetzt. Auf diese Weise entsteht polykristallines Silicium mit einer Reinheit von 99,99 %, das zur Herstellung von Wafern für Solarzellen (s. u.) geeignet ist.

$$SiO_2 + 2\,C \xrightarrow{2000\,°C} Si + 2\,CO$$ Rohsilicium (98 % Si)

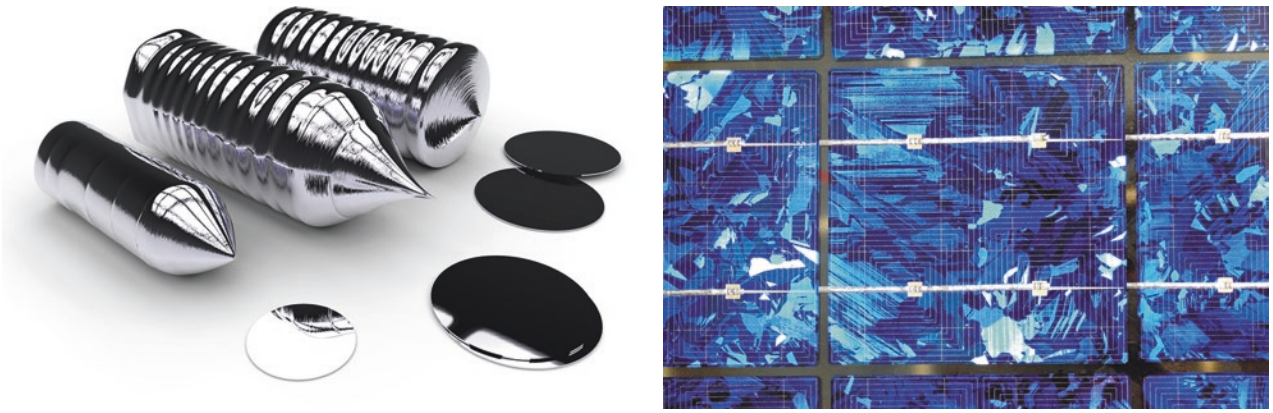
$$Si + 3\,HCl \xrightarrow{1100\,°C} SiHCl_3 + H_2$$

$$4\,SiHCl_3 \xrightarrow{Si,\,T} Si + 3\,SiCl_4 + 2\,H_2$$ Solarsilicium (99,99 % Si)

Abb. 13.53 Herstellung von Solarsilicium aus Siliciumdioxid

13.4.1.2 Monokristallines Silicium (Halbleiterwafer)

Zur Herstellung von Silicium-Einkristallen (Abb. 13.54a) nach dem Czochralski-Tiegelziehverfahren wird zuerst Solarsilicium (99,99 %) in Quarztiegeln bei 1410 °C geschmolzen. Dann wird ein Impfkristall aus Halbleitersilicium in die Schmelze getaucht und langsam mit einer drehenden Bewegung aus der Schmelze gezogen. Es bildet sich ein Einkristall, ein sog. Ingot, von 30 cm (12 Inch)



a b

Abb. 13.54 Si-Einkristalle für die Halbleiterindustrie (**a**) und polykristallines Si für Solarzellen (**b**) (© frog/Fotolia, yakes/Fotolia)

Durchmesser mit bis zu 2 m Länge aus reinstem Halbleitersilicium. Die Verunreinigungen des Ingots betragen weniger als 1 ppb.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Halbleitersilicium ist das Zonenschmelzverfahren. Dazu wird mit einer elektrischen Heizschleife eine Schmelzzone entlang eines Siliciumstabs gezogen. Die Verunreinigungen lösen sich in der Schmelzzone, und wandern quasi mit der Schmelzzone aus dem Siliciumstab hinaus.

13.4.1.3 Polykristallines Silicium (Solarzellenwafer)

Zur Herstellung von polykristallinem Silicium (Abb. 13.54b) wird Rohsilicium geschmolzen und daraus ein Block gegossen. Durch langsames Abkühlen wachsen im Block Kristalle von unten nach oben mit unterschiedlichster Raumorientierung. Optisch erkennbar beträgt die Kristallgröße von wenigen Millimetern bis hin zu mehreren Zentimetern. Nach vollständiger Erkaltung wird der Block in Scheiben, sog. Wafer, zergattert, die die Schlüsselkomponenten polykristalliner Solarzellen sind.

13.4.1.4 Germanium

Germanium ist zwar weit verbreitet, trotzdem sind Lagerstätten mit hohem Germaniumgehalt äußerst selten. Die wichtigsten Germaniumminerale sind Argyrodit ($4Ag_2S \cdot GeS_2$) und Germanit ($3Cu_2S \cdot FeS \cdot 2GeS_2$), die meist Begleiter von Silicium-, Kupfer- und Zinkerzen sind. Weltweit werden jährlich ca. 150 t Germanium hergestellt.

Zur technischen Gewinnung von Germanium dient der bei der Zinkgewinnung (▶ Abschn. 14.11.1.1) anfallende Flugstaub. Dieser wird in Schwefelsäure gelöst und mit Natronlauge neutralisiert, wobei ein Niederschlag aus Germaniumoxid (GeO_2) und Zinkoxid (ZnO) ausfällt. Mit konzentrierter Salzsäure bildet sich eine Germaniumtetrachlorid-Lösung ($GeCl_4$). Da der Siedepunkt von $GeCl_4$ lediglich 83 °C beträgt, kann es problemlos aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Anschließend wird es mit Wasser wieder zu Germaniumdioxid hydrolysiert, d. h. mit Wasser zersetzt und letztendlich mit Wasserstoff zu hochreinem Germanium reduziert wird (Abb. 13.55).

Da Germanium für die Halbleitertechnologie maximal Verunreinigungen von 0,1 ppb (Reinheit $1:10^{10}$) aufweisen darf, wird das hochreine Germanium durch Zonenschmelzen nochmals gereinigt.

$$GeO_2 + 4\,HCl \longrightarrow GeCl_4 + 2\,H_2O$$
$$GeCl_4 + 2\,H_2O \longrightarrow GeO_2 + 4\,HCl$$
$$GeO_2 + 2\,H_2 \longrightarrow Ge + 2\,H_2O$$

Abb. 13.55 Darstellung von hochreinem Germanium aus Germaniumdioxid

13.4.1.5 Zinn

Kassiterit (Zinnstein, SnO_2) ist das kommerziell wichtigste Zinnmineral. Ein weiteres bedeutsames Erz ist Stannit (Zinnkies, $Cu_2S{\cdot}FeS{\cdot}SnS_2$).

Zur Herstellung elementaren Zinns wird Kassiterit gebrochen, aufgemahlen und durch Flotation gereinigt. Anschließend wird das angereicherte Zinndioxid (SnO_2) im Elektroofen mit Koks bei 1100 °C zu Zinn ($SnO_2 + 2\,C \rightarrow Sn + 2\,CO$) reduziert. Das entstehende Rohzinn weist einen Zinngehalt von 97 % auf. Wird hochreines Zinn benötigt, so wird das Rohzinn knapp über die Schmelztemperatur erhitzt, wodurch hochreines Zinn von den höherschmelzenden Verunreinigungen abdekantiert werden kann. Weltweit werden jährlich ca. 200.000 t Zinn produziert.

13.4.1.6 Blei

Das technisch wichtigste Mineral für die Bleiherstellung ist Galenit (Bleiglanz, PbS). Weitere bedeutsame Bleiminerale sind Cerussit (Weißbleierz, $PbCO_3$) und Anglesit (Bleivitriol, $PbSO_4$). Große Vorkommen von Bleierzen befinden sich in China, Russland, Australien und Kanada. In den natürlichen Vorkommen liegt Blei fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vor.

Elementares Blei wird aus Galenit (PbS) nach dem Direktschmelzverfahren (Abb. 13.56), auch als Röstreaktionsverfahren bezeichnet, hergestellt (Primärblei). Mit elementarem Sauerstoff werden etwa zwei Drittel des Bleiglanzes zu Bleioxid (PbO) geröstet. Das entstehende Gemisch wird dann gesintert, sodass durch Reduktion des Bleioxids mit noch vorliegendem Bleisulfid flüssiges Blei entsteht. Das sich bildende Schwefeldioxid wird der Schwefelsäureherstellung zugeführt. Flugasche und Röststaub enthalten noch Silber-, Gallium- und Germaniumverbindungen, und werden zur Gewinnung dieser Elemente weiterverwendet.

$$2\,PbS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,PbO + 2\,SO_2 \quad \text{Röstarbeit}$$

$$2\,PbO + PbS \longrightarrow 3\,Pb + SO_2 \quad \text{Reaktionsarbeit}$$

Abb. 13.56 Darstellung von Blei aus Bleiglanz

Mehr als 50 % des benötigten Bleis werden heute durch Recycling (Sekundärblei) von Dachblechen, Akkumulatoren etc. gewonnen.

13.4.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften

Silicium ist ein stahlgraues, metallisch glänzendes, sprödes Halbmetall, das in reinem Zustand den elektrischen Strom nur sehr schlecht leitet. Die Kristallstruktur elementaren Siliciums entspricht der von Diamant (▶ Abschn. 12.4.1.1). Silicium kommt in der Natur in drei stabilen Isotopen ^{28}Si (92,2 %), ^{29}Si (4,7 %) und ^{30}Si (3,1 %) vor.

Typisch für einen Halbleiter steigt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an. Dotieren, d. h. gezieltes „Verunreinigen" mit geringsten Spuren an Gallium oder Arsen, erhöht die Grundleitfähigkeit von Silicium erheblich.

Germanium ist ebenfalls ein sprödes, metallisch glänzendes Halbmetall, allerdings mit höherer elektrischer Leitfähigkeit als Silicium. Beim Schmelzen nimmt die Dichte des Germaniums zu, da das Volumen um ca. 6 % abnimmt (Dichteanomalie).

Zinn ist ein weiches, silbrig glänzendes Metall, das in α- und β-Modifikation (▶ Exkurs 13.3) auskristallisiert. Das graue α-Zinn (Dichte 5,8 g/cm^3) ist nur unter13 °C stabil und wandelt sich ab 13 °C in das metallisch glänzende β-Zinn um. Üblicherweise wird β-Zinn (Dichte 7,3 g/cm^3) verarbeitet, dem etwas Bismut zulegiert wird, um den Übergang zu grauem α-Zinn zu unterbinden. Zinn lässt sich zu 20 µm dünnen Stanniolfolien (*stannum*, lat. für Zinn) auswalzen. Es ist das Element mit den meisten stabilen Isotopen.

Blei ist ein weiches, verformbares Schwermetall mit einer Dichte von 11,3 g/cm^3 und einem Schmelzpunkt von lediglich 327 °C. Bleiverbindungen sind hochtoxisch, sodass bereits die kontinuierliche Aufnahme geringer Mengen zur Schädigung des Zentralnervensystems führen kann.

Exkurs 13.3

Zinngeschrei und Zinnpest

Verformt man ein Werkstück aus reinem Zinn, so ist ein knirschendes Geräusch zu vernehmen. Das als Zinngeschrei bekannte Knirschen ist auf die innere Reibung von tetragonalen Zinnkristalliten zurückzuführen.

Unterhalb 13 °C formt sich β-Zinn exotherm in α-Zinn um. Bei Temperaturen bis zum Gefrierpunkt erfolgt dies sehr langsam, bei −50 °C dagegen innerhalb weniger Stunden. Da das Volumen von α-Zinn um ca. 25 % größer ist als von β-Zinn, wird durch den Phasenübergang Zinngeschirr mit der Zeit zerstört. Es entstehen beispielsweise graue Punkte auf Zinngeschirr (Abb. 13.57), die sich mit der Zeit vergrößern und in graue Pusteln übergehen, was die Bezeichnung Zinnpest erklärt. *Nota bene* – Zinngeschirr muss in Räumen bei Temperaturen über 13 °C aufbewahrt werden. Eine „Heilung" der Zinnpest durch Erwärmen ist nicht möglich. Angeblich sind 1812 die aus reinem Zinn gefertigten Uniformknöpfe der napoleonischen Armee in der klirrenden Kälte Moskaus wegen Zinnpest zerfallen.

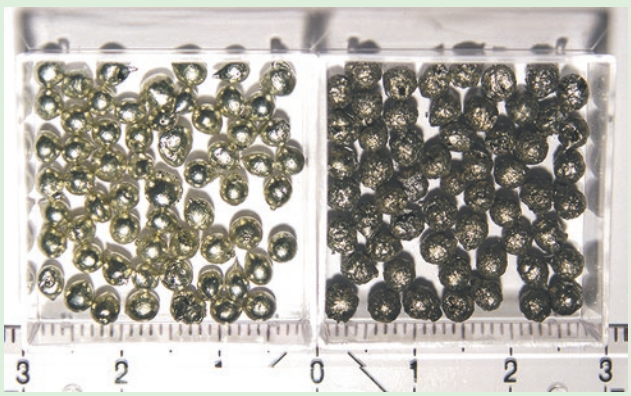


Abb. 13.57 Von Zinnpest befallener Zinnschrot (rechts) (© Alchemist-hp – Sn-Alpha-Beta, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sn-Alpha-Beta.jpg)

Tab. 13.7 Physikalische Eigenschaften der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei

Element	Si	Ge	Sn	Pb
Kernladungszahl	14	32	50	82
Relative Atommasse [g/mol]	28,09	72,64	118,71	207,2
Elektronegativität	1,90	2,01	1,96	2,33
Metallradius [pm]	117	122	158	146
Kovalenzradius [pm]	54 (+IV, 6)	67 (+IV, 6)	83 (+IV, 6)	133 (+II, 6) 92 (+IV, 6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	786	761	708	715
Oxidationszahl	**-IV, +IV**	**+IV**	+II, **+IV**	**+II**, +IV
Siedepunkt [°C]	2355	2830	2270	1740
Schmelzpunkt [°C]	1410	937	232	327
Dichte [g/cm^3]	2,33	5,32	7,29	11,34
Entdecker	Berzellius, 1824	Winkler, 1886	Altertum	Altertum
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	258.000	6	30	20

13.4.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Silicate, Halogenide, Hydride

Im Einklang mit ihrer zentralen Stellung im PSE bilden Silicium, Germanium, Zinn und Blei bevorzugt vier kovalente Bindungen mit tetraedrischer Geometrie aus. Nur Zinn und Blei können auch vierwertige Ionenbindungen eingehen.

Die bevorzugte Oxidationsstufe der Elemente beträgt +IV und +II. Zum Blei hin nimmt die Stabilität vierwertiger Verbindungen ab und die der zweiwertigen zu. So gibt es bei Raumtemperatur von Silicium keine stabilen zweiwertigen Verbindungen. Von Germanium und Zinn sind bereits stabile zweiwertige Verbindungen bekannt, die jedoch Reduktionsmittel sind und leicht zu den beständigeren vierwertigen Verbindungen aufoxidiert werden. Bei Blei drehen sich die Verhältnisse um, Blei(II)-Verbindungen sind stabiler als Blei(+IV)-Verbindungen (▶ Exkurs 13.4), sodass letztere starke Oxidationsmittel sind.

Exkurs 13.4

Inertes Elektronenpaar (*inert pair effect*)

Der tiefere Grund, warum Blei nicht die maximale Oxidationsstufe +IV, sondern bevorzugt +II einnimmt, ist der Effekt des chemisch inerten s-Elektronenpaares. Im schweren Element Blei werden die Elektronen der 1s-Schale von 82 Protonen angezogen, sodass sie nahezu mit Lichtgeschwindigkeit um den hochpositiven Kern kreisen müssen, damit sich elektrostatische Anziehung und Fliehkraft die Waage halten. Durch die hohe Geschwindigkeit nimmt die Elektronenmasse durch den relativistischen Effekt zu und dadurch der Radius der 1s-Schale ab. Dieser relativistische Effekt „pflanzt" sich bis zum 6s-Orbital fort, wodurch die Ionisierungsenergie für die $6s^2$-Elektronen des Bleis unerwartet hoch ist und durch chemische Reaktionen nur schwer aufgebracht werden kann, sodass Blei die Oxidationsstufe +II bevorzugt. Der Effekt des inerten Ionenpaares gilt allgemein für die Elemente der 6. Periode und beschreibt letztendlich die bevorzugte Bildung von Ionen mit zwei Oxidationsstufen unterhalb der maximal möglichen.

Silicium ist bei Raumtemperatur in allen Säuren unlöslich und kann nur mit Basen aufgeschlossen werden. Germanium und Zinn werden bei Raumtemperatur lediglich von oxidierenden Säuren wie Salpetersäure angegriffen, aber nicht von Wasser, nichtoxidierenden Säuren und Laugen. Blei reagiert trotz negativen Normalpotentials nicht mit Wasser und nichtoxidierenden Säuren. Selbst mit Schwefelsäure und Flusssäure passiviert es sich, lediglich Salpetersäure löst es rasch, da das entstehende Bleinitrat ($Pb(NO_3)_2$) gut löslich ist und somit keine Passivschicht ausbilden kann.

13.4.3.1 Oxide

Die Chemie des Siliciums ist von seiner hohen Affinität zu Sauerstoff geprägt. Silicium geht im Gegensatz zu Kohlenstoff so gut wie ausschließlich Einfachbindungen mit Sauerstoff ein. Mit Sauerstoff reagiert es bei 1000 °C zu Siliciumdioxid (SiO_2). Von Siliciumdioxid sind mehrere Modifikationen bekannt. In natürlichen Vorkommen liegt kristalliner α-Quarz (■ Abb. 13.58) vor, das sich bei 870 °C unter 14 % Volumenzunahme in α-Tridymit umwandelt, das dann ab 1470°C α-Cristobalit bildet.

■ **Abb. 13.58** Sandwüsten bestehen aus Quarz (SiO_2) (© Alexmar/Fotolia)

Für alle drei SiO_2-Modifikationen gelten folgende Strukturmerkmale:

- die Si-Atome sind stets von vier O-Atomen tetraedrisch umgeben, sodass sich SiO_4-Tetraeder ausbilden.
- Jeder SiO_4-Tetraeder ist mit vier anderen Tetraedern über gemeinsame O-Atome verknüpft, sodass sich ein dreidimensionales Tetraedernetzwerk ergibt.
- die O-Atome sind stets mit zwei Si-Atomen verbunden.

Siliciumdioxid ist äußerst reaktionsträge. Es reagiert nur mit Flusssäure zu gasförmigem Siliciumtetrafluorid, das mit Wasser wieder zu Siliciumdioxid hydrolysiert.

$$SiO_2 + 4\ HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2\ H_2O$$

Germanium reagiert wie Silicium erst bei starkem Erhitzen mit Sauerstoff zu Germaniumdioxid ($Ge + O_2 \rightarrow GeO_2$). Zinnoxid ($SnO_2$) kommt als Kassiterit (Zinnstein) in der Natur vor und kann auch direkt aus den Elementen hergestellt werden. Es wird als weißes Trübungsmittel für Glasuren von Keramik verwendet.

Blei passiviert sich an der Luft, sodass es über den Schmelzpunkt erwärmt und fein verteilt werden muss, damit es zu gelbem Blei(II)-oxid (PbO) verbrennt. Bleioxid dient zur Herstellung von Gläsern mit hoher Lichtbrechung (Strass), die u. a. für hochwertige Kronleuchter benötigt werden. Das orange Mischoxid Pb_3O_4 ($2PbO{\cdot}PbO_2$) entsteht durch Oxidation von Bleicarbonat ($PbCO_3$) oder Bleioxid (PbO) mit überschüssigem Sauerstoff. Die leuchtend orange Bleiverbindung ist unter der Bezeichnung **Mennige** (■ Abb. 13.59) bekannt und ist ein ausgezeichnetes passives Korrosionsschutzmittel (▶ Abschn. 11.7.2.5). Wegen seiner Toxizität wird Mennige immer seltener verwendet. Das braunschwarze Blei(IV)-oxid (PbO_2) kann nicht durch direkte Synthese aus Blei und Sauerstoff erhalten werden, sondern nur auf elektrochemischem Wege in Bleiakkumulatoren (▶ Abschn. 11.6.2).

Generell nimmt der metallische Charakter der Elemente vom Silicium zum Blei hin zu und somit auch der basische Charakter der Oxide und Hydroxide. Siliciumdioxid und Germaniumdioxid

Abb. 13.59 Golden Gate Bridge – Erstanstrich mit orangefarbener Mennige als passiver Korrosionsschutz (© luciano mortula/Fotolia)

verhalten sich sauer, die Zinnoxide SnO und SnO_2 bereits amphoter und die Bleioxide (PbO, PbO_2) rein basisch.

13.4.3.2 Kieselsäuren

Es gibt eine Vielfalt an Kieselsäuren, die sich alle formal von der Monokieselsäure ($Si(OH)_4$), auch als Orthokieselsäure bezeichnet, ableiten. In der Natur trifft man keine freien Kieselsäuren, sondern deren Salze, die **Silicate** an. Der Grundbaustein der Silicate sind SiO_4-Tetraeder, die über gemeinsame O-Atome (Tetraederecken) verknüpft sind. Je nach Anzahl n der mit einem SiO_4-Tetraeder verknüpften SiO_4-Tetraeder wird zwischen Insel- (n = 0), Gruppen- (n = 1), Ketten- (n = 2), Ring- (n = 2), Band- (n = 2,5), Schicht- (n = 3) und Gerüstsilicaten (n = 4) unterschieden (Tab. 13.8). Benachbarte SiO_4-Tetraeder sind dabei ausschließlich an den Ecken verknüpft und weisen keine gemeinsamen Kanten oder Flächen auf.

Tab. 13.8 Zusammensetzung der unterschiedlichen Silicattypen

Silicat	Grundbaustein	Si-O-Verhältnis	Minerale
Inselsilicate	$[SiO_4]^{4-}$	1:4	Olivin, Granat
Gruppensilicate	$[Si_2O_7]^{6-}$	1:3,5	Epidot
Ringsilicate	$[SiO_3]^{2-}$	1:3	Beryll, Turmalin
Kettensilicate	$[SiO_3]^{2-}$	1:3	Pyroxene
Bandsilicate	$[Si_4O_{11}]^{6-}$	1:2,75	Aktinolith
Schichtsilicate	$[Si_4O_{10}]^{4-}$	1:2,5	Glimmer, Montmorillonit
Gerüstsilicate	SiO_2	1:2	Feldspäte, Quarz

13.4.3.2.1 Monokieselsäure, Inselsilicate

Die Mono- oder Orthokieselsäure besteht aus einem zentralen, vierwertigen Siliciumatom, das von vier Hydroxidgruppen tetraedrisch umgeben ist. Sie wird durch Auflösen von amorphem Siliciumdioxid in Wasser erhalten. Monokieselsäure ist nur in hoher Verdünnung stabil, da sie beim Aufkonzentrieren unter Wasserabspaltung zu Di- und Polykieselsäure kondensiert. Abbildung 13.60 zeigt die fiktive Struktur der in Substanz nicht isolierbaren Monokieselsäure.

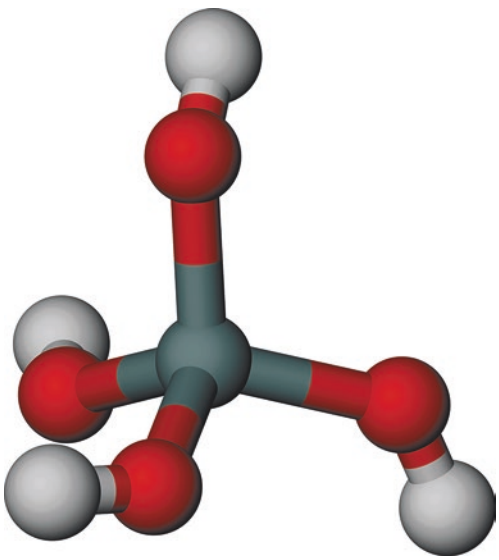


Abb. 13.60 Struktur der in Substanz nicht isolierbaren Monokieselsäure (Si – anthrazit, O – rot, H – grauweiß)

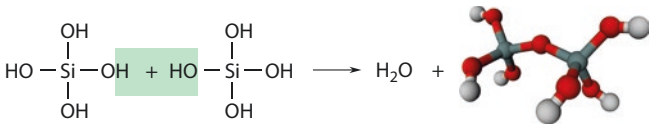


Abb. 13.61 Kondensation von Monokieselsäure zu Dikieselsäure

In der Natur kommen Derivate der Monokieselsäure als Silicate, wie z. B. Zirkon ($ZrSiO_4$), vor. Da die einzelnen SiO_4-Tetraeder nicht miteinander verknüpft sind, werden die Silicate der Monokieselsäure als **Inselsilicate** bezeichnet. Das Verhältnis von Silicium- zu Sauerstoffatomen beträgt eins zu vier.

13.4.3.2.2 Dikieselsäure, Gruppensilicate

Konzentriert man Lösungen von Orthokieselsäure auf, dann entsteht zuerst Dikieselsäure. Dikieselsäure besteht aus zwei SiO_4-Tetraedern, die über ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft sind, sodass das Brückensauerstoffatom jedem SiO_4-Tetraeder zur Hälfte angehört (Abb. 13.61), wodurch sich ein Silicium-Sauerstoff-Verhältnis von 1 zu 3,5 ergibt.

13.4.3.2.3 Ringsilicate

In Ring- oder Cyclosilicaten (Abb. 13.62) bilden typischerweise drei oder sechs SiO_4-Tetraeder einen Ringschluss. D. h. jeder SiO_4Tetraeder ist über zwei O-Atome mit zwei benachbarten SiO_4-Tetraedern verknüpft. Das Verhältnis von Silicium- zu Sauerstoffatomen beträgt eins zu drei. Ein bekanntes Ringsilicatmineral ist der Schmuckstein Beryll (Abb. 13.63) mit der chemischen Zusammensetzung ($Al_2Be_3(Si_6O_{18})$).

13.4.3.2.4 Metakieselsäuren, Kettensilicate

Erfolgt kein Ringschluss, dann bauen sich kettenförmige Kieselsäuren, sog. Metakieselsäuren, mit der allgemeinen Summenformel $(H_2SiO_3)_n \cdot H_2O$ auf (Abb. 13.64). Mit zunehmendem Kondensationsgrad n nimmt die Löslichkeit der Silicate ab. Kettensilicatminerale haben oft faserigen oder nadeligen Habitus. Das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff entspricht 1 zu 3.

13.4.3.2.5 Bandsilicate

Die nächst höhere Kondensationsstufe – bandförmige Kieselsäuren – bilden sich formal aus zwei Metakieselsäuren durch seitliche Verknüpfung über Brückensauerstoffatome, sodass eine Art

Abb. 13.63 Kristallklarer Beryll auf weißem Albit (Natronfeldspat, © Parent Géry – Goshénite, mica, https://Commons.Wikemedia.org/Wiki/File:Gosh%C3%A9nite,_mica_1.jpg)

Leiterstruktur entsteht (Abb. 13.65, rechts). In bandförmigen Kieselsäuren ist die eine Hälfte der Siliciumatome mit zwei und die andere Hälfte mit drei benachbarten SiO_4-Tetraedern über O-Atome der Tetraederecken verknüpft. Das Verhältnis von Silicium- zu Sauerstoffatomen beträgt 4 zu 11.

Pyroxene und Amphibole sind ketten- bzw. bandförmige Silicate, die als gesteinsbildende Minerale in magmatischen Gesteinen wie Basalt vorkommen.

13.4.3.2.6 Blattförmige Kieselsäuren, Schichtsilicate

In Schichtsilicaten vernetzen sich formal SiO_4-Tetraeder der Metakieselsäuren zu zweidimensionalen, blattförmigen Kieselsäuren (Abb. 13.66). Jedes Siliciumatom ist mit drei benachbarten SiO_4-Tetraedern über Sauerstoffatome verknüpft, sodass das Silicium-Sauerstoff-Verhältnis zwei zu fünf beträgt. Die noch OH-tragenden Tetraederspitzen zeigen dabei alle in eine Richtung. Schichtsilicatstruktur weisen beispielsweise die Minerale Talk, Glimmer, Kaolinit und andere Tonminerale auf. Dabei können auch zwei (Kaolinit) oder drei Schichtsilicatblätter (Montmorillonit) übereinandergestapelt sein. Die einzelnen Schichtblätter werden dabei durch Wasserstoff-Brückenbindungen resp. elektrostatische Wechselwirkungen mit Metallkationen zusammengehalten.

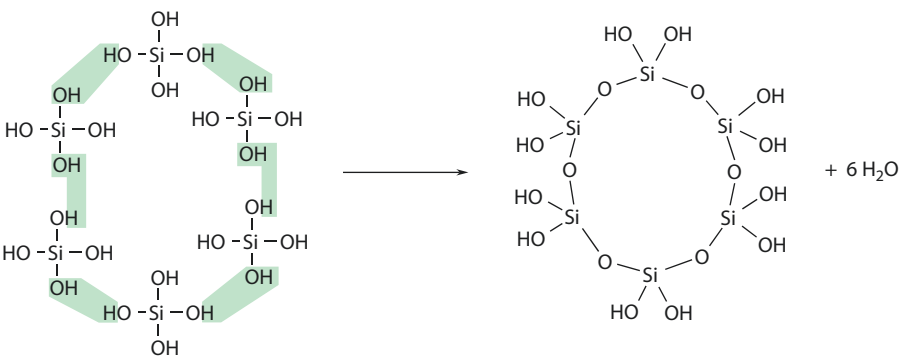


Abb. 13.62 Kondensation von sechs Monokieselsäuren zu ringförmiger Kieselsäure

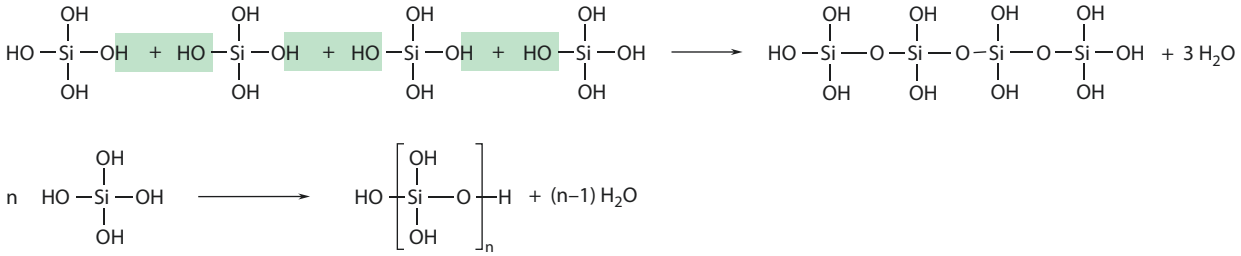


Abb. 13.64 Kondensation von Monokieselsäure zu Metakieselsäure

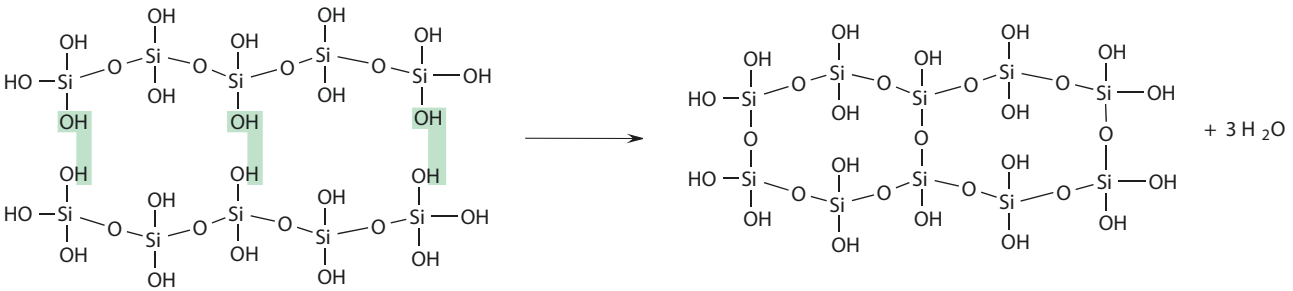


Abb. 13.65 Kondensation von Metakieselsäure zu Bandkieselsäure

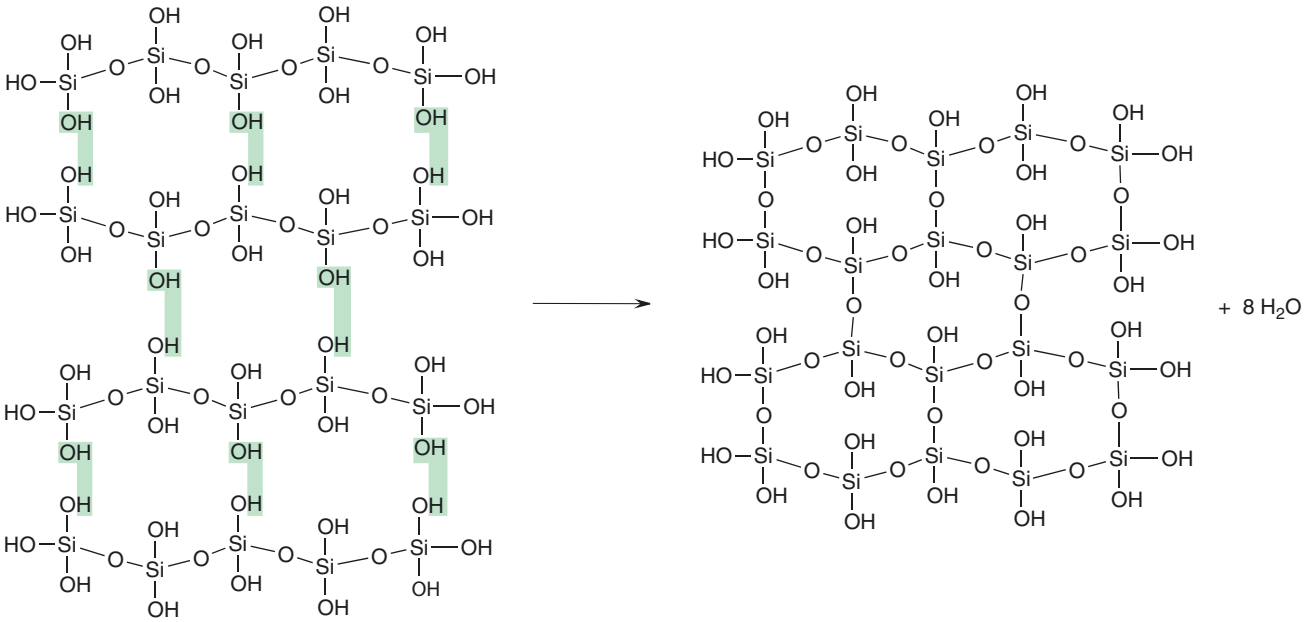


Abb. 13.66 Kondensation von Metakieselsäure zu Blattsilicat

13.4.3.2.7 Gerüstsilicate

In Gerüstsilicaten sind alle vier O-Atome der SiO_4-Tetraeder mit vier Nachbartetraedern verknüpft. Es entsteht ein dreidimensionales Tetraedergerüst mit einem Silicium-Sauerstoff-Verhältnis von eins zu zwei. Bekannte Gerüstsilicate sind Feldspäte und Quarz, die mit Abstand häufigsten Minerale der kontinentalen Erdkruste. Feldspäte enthalten neben SiO_4-Tetraedern auch noch AlO_4-Tetraeder und werden deshalb als Alumosilicate bezeichnet. Die dreiwertigen Aluminiumatome sind durch die Vierfachkoordination mit O-Atomen einfach negativ geladen, was durch Metallkationen in den Gerüstkanälen kompensiert wird.

Zeolithe sind wasserhaltige Gerüstsilicate, die sich gezielt herstellen lassen, sodass die Größe der Kanäle und der Käfige, mit denen Zeolithe durchwoben sind, kontrolliert werden kann. In den Hohlräumen des Zeoliths (Wirt) können je nach Größe Gastmoleküle wie Alkali- und Erdalkalimetalle, Wasser, Methanol etc. Wirt-Gast-Verbindungen eingehen. Technisch von großem Interesse ist der synthetisch hergestellte Zeolith ZSM-5. Es weist

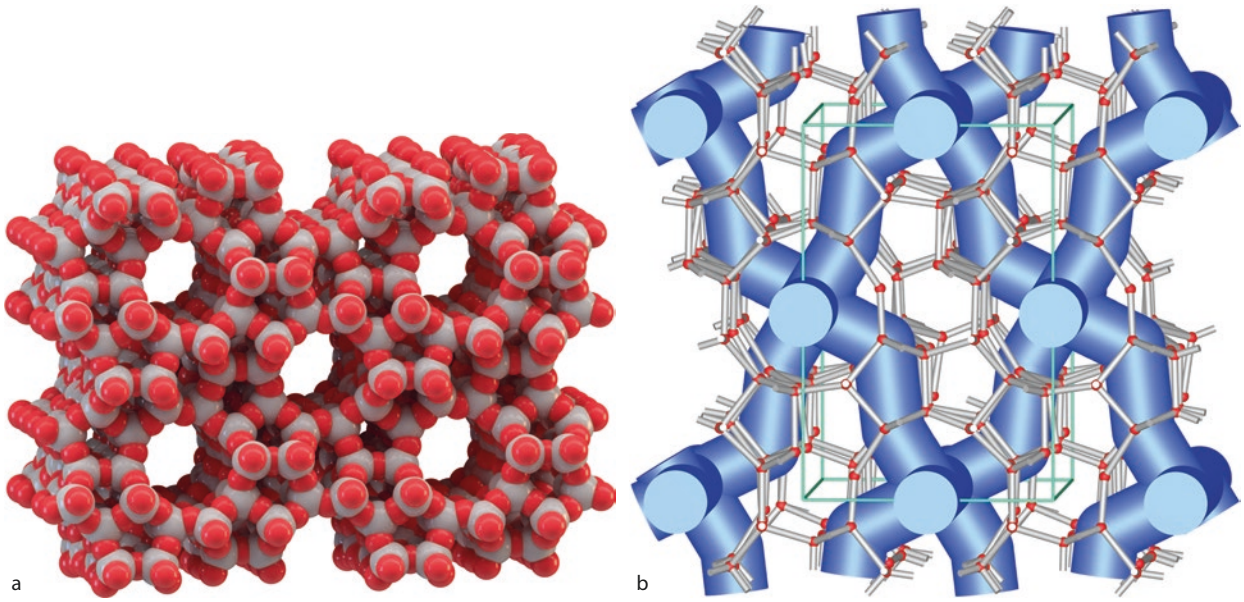


Abb. 13.67 Gerüst- und Kanalsystem des Zeoliths ZSM-5 (© **a** Thomas Splettstösser – Zeolite ZSM5, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zeolite-ZSM-5-vdW.png, **b**) Caroline Rohr – caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de)

Kanäle mit 0,55 nm und Kavernen mit 0,9 nm Durchmesser auf (Abb. 13.67). Kommerzielle Verwendung findet dieser Zeolith als Trägermaterial für Reformingkatalysatoren zur Erhöhung der Oktanzahl von Benzin (► Abschn. 16.6.5.4).

Weitere Anwendungen von Zeolithen sind als Trocknungsmittel für Gase und Flüssigkeiten, in Waschmitteln zur Enthärtung des Wassers (Ionenaustauscher) und zur Adsorption von Gasen und gelösten Stoffen mit definiertem Moleküldurchmesser (Molekularsiebe). Generell stehen Molekularsiebe mit Porenweiten von 0,3 bis 1,0 Nanometer zur Verfügung. Durch Erhitzen auf 400 °C können Zeolithe in der Regel wieder regeneriert, d. h. von organischen Gästen befreit werden.

13.4.3.2.8 Amorphe Kieselsäuren

In amorphen Silicaten (► Exkurs 13.5) sind die SiO_4-Tetraeder nicht regelmäßig angeordnet wie z. B. in kristallinem α-Quarz. Amorphe Kieselsäuren verfügen über geringe Schüttdichte und große innere Oberflächen. Zu den amorphen Kieselsäuren zählen die nach dem Nassverfahren hergestellten Kieselgele, pyrogene Kieselsäuren und die in der Natur vorkommenden Opalmineralen.

Exkurs 13.5

Kieselgur – Kieselgel – pyrogenes Siliciumdioxid – Wasserglas

Kieselgur ist ein weißes Pulver biologischen Ursprungs mit hoher Porosität und einer inneren Oberfläche von bis zu 800 m^2 pro Gramm. Chemisch betrachtet handelt es sich um amorphes Siliciumdioxid, das als Gerüstskelett für Kieselalgen (Diatomeen) diente. Lagerstätten von mehreren hundert Meter Mächtigkeit sind bekannt, die ohne großen Aufwand mit Baggern abgebaut werden können. Aufgrund der hohen Porosität werden Kieselgure als Filtermedien für Getränke und als rheologische Additive für Kunststoffe, Papier und Farben verwendet. Nobel löste das Problem des hochexplosiven Nitroglycerins durch Vermengen des flüssigen Nitroglycerins (► Abschn. 17.1.4.4) mit Kieselgur im Verhältnis 3 zu 1 zu stoßunempfindlichem Dynamitsprengstoff.

Kieselgel, Silicagel oder gefälltes Siliciumdioxid ($SiO_2 \cdot xH_2O$) ist ebenfalls amorphes Siliciumdioxid, das jedoch synthetisch durch Neutralisation von Wasserglas (amorphes Natriumsilicat) hergestellt wird. Kieselgelperlen entstehen beim Eintropfen von Wasserglas in Schwefelsäure (Nassverfahren). Kieselgele können etwa ein Drittel ihres Eigengewichts an Wasser aufnehmen und werden aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften als Trockenmittel verwendet. Blaugel enthält Cobalt(II)-chlorid als Feuchtigkeitsindikator. Blaugel, das noch Wasser aufnehmen kann, ist blau, während mit Wasser gesättigtes Trockenmittel rosa gefärbt ist. Durch Erwärmen auf 150 °C kann das absorbierte Wasser ausgetrieben werden, sodass Kieselgel wieder aktiviert werden kann. Beim Versand von Kameras, Linsen, Schuhen etc. wird ein dampfdurchlässiger Beutel gefüllt mit Kieselgel beigelegt (Abb. 13.68), um die Artikel vor Kondenswasser und damit einhergehendem Schimmelbefall und unangenehmen Gerüchen zu schützen. Eine weitere Anwendung von Kieselgel ist die Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten.

Die Herstellung pyrogener Kieselsäure erfolgt durch Verbrennen von Chlorsilan (HCl_3Si) in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme (Flammverfahren) bei 1000 °C. Die Hochtemperaturpyrolyse ergibt weißes, amorphes Siliciumdioxid mit einer Schüttdichte von 160 kg/m^3 und einer Oberfläche von mehr als 500 m^2 pro Gramm. Direkt nach der Verbrennung entstehen Partikel mit wenigen Nanometern Größe, die sich jedoch beim Abkühlen zu Flocken von bis zu 250 µm Größe aggregieren. Pyrogene Kieselsäure dient als Verdicker für Farben und Lacke, zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit von Kautschuk und zur Verbesserung der Rieselfähigkeit von Pulvermaterialien.

Wasserglas, Natrium- resp. Kaliumsilicat wird durch Zusammenschmelzen von Quarzsand und Natriumcarbonat (Na_2CO_3)

oder Kaliumcarbonat (K_2CO_3) bei 1300 °C ($M_2CO_3 + n\ SiO_2 \rightarrow M_2O \cdot nSiO_2 + CO_2\uparrow$, mit n = 3–5; M = Na, K) erhalten. Das resultierende feste Wasserglas wird gemahlen und mit heißem Wasser in flüssiges Wasserglas überführt. Wassergläser werden als Bindemittel in der Bauchemie, für Sandformen in der Metallurgie, zum Abdichten von Mauerwerk und Deponien und als Nährmedien für Bakterien verwendet.

Abbildung 13.69 gibt eine Übersicht über natürliche und industriell erzeugte Siliciumdioxidvarianten.

Abb. 13.68 Kieselgel-Beutel schützen wasserempfindliche Güter (© kalpis/Fotolia)

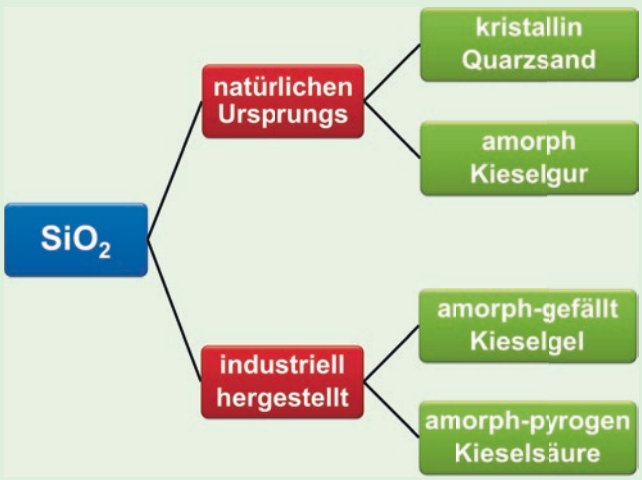


Abb. 13.69 Natürliche und industriell erzeugte Varianten des Siliciumdioxids (SiO_2)

13.4.3.3 Wasserstoffverbindungen

Silicium, Germanium, Zinn und Blei bilden Wasserstoffverbindungen des Typs M_nH_{2n+2} (n = Anzahl Metallatome) aus. Aufgrund der geringen Elektronegativität dieser Elemente liegt hydridischer Wasserstoff, also negativ polarisierter Wasserstoff (H^-) vor.

Siliciumwasserstoff oder **Silan** (SiH_4) wird aus Siliciumtetrachlorid und Lithiumalanat ($SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$) hergestellt. Das farblose Gas reagiert mit Luftsauerstoff explosionsartig zu Siliciumdioxid und Wasser ($SiH_4 + 2\ O_2 \rightarrow SiO_2 + 2\ H_2O$), schließlich werden pro Si-O-Bindung 386 kJ/mol freigesetzt. Mittlerweile sind **Silane** mit bis zu 15 Siliciumatomen bekannt, wobei die Stabilität mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Silene, Moleküle mit Si=Si-Doppelbindungen, sind bis auf wenige Ausnahmen bei Normalbedingungen instabil, sodass sie nicht in Substanz isoliert werden können.

German (GeH_4), Stannan (SnH_4) und Plumban (PbH_4) sind giftige Gase. Wie Silan sind es luftempfindliche Verbindungen, die aufgrund ihres hydridischen Charakters heftig mit Sauerstoff und Wasser reagieren.

13.4.3.4 Halogenverbindungen

Siliciumtetrachlorid als wichtigste Silicium-Halogen-Verbindung kann aus den Elementen bzw. aus Silicium und Chlorwasserstoff in einer exothermen Reaktion hergestellt werden. $SiCl_4$ ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet bei 57 °C und raucht an Luft. Mit Wasser kann $SiCl_4$ schrittweise hydrolysiert und in die entsprechenden Silanole überführt werden.

Germaniumtetrachlorid ($GeCl_4$) ist eine Flüssigkeit mit Siedepunkt 83 °C, die durch Reaktion von Germaniumdioxid mit Salzsäure erhalten wird. Mit Wasser reagiert es spontan zu Germaniumdioxid und Salzsäure zurück. Germaniumtetrachlorid wird zur Herstellung hochreinen Germaniums und zur Beschichtung von Glasfaserkabeln benötigt.

Löst man Zinn in Salzsäure, so wird kristallines Zinn(II)-chlorid mit zwei Molekülen Kristallwasser ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) erhalten, das durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom zu Zinnchlorid ($SnCl_2$) getrocknet werden kann. Wird Zinn oder verzinntes Weißblech mit Chlor erhitzt, dann wird Zinn(IV)-chlorid ($SnCl_4$) als farblose, hochhygroskopische Flüssigkeit erhalten. Während $SnCl_4$ eine kovalente Verbindung mit diskreten tetraedrischen $SnCl_4$-Molekülen ist, ist $SnCl_2$ ein festes Salz, das polymere Ketten $[-(SnCl_2)_n-]$ aufbaut.

Blei reagiert mit Halogenen zu Blei(II)-halogeniden. Dabei nimmt die Reaktivität vom Fluor zum Iod ab. Während die Reaktion mit Fluor hoch exotherm ist, läuft die Reaktion mit Iod nur nach Erwärmen ab. Blei(II)-halogenide können aber auch einfach durch Ausfällen mit Halogenidionen aus Blei(II)-Lösungen hergestellt werden. Bleihalogenide sind schwerlöslich, wobei die Löslichkeit zum Iodid hin abnimmt. Blei(II)-chlorid und -fluorid lassen sich zu Blei(IV)-fluorid und -chlorid halogenieren. Diese sind starke Oxidationsmittel und zerfallen unter Halogenabgabe wieder zu den stabileren PbX_2-Verbindungen. Die analogen Blei(IV)-Verbindungen des Bromids und Iodids sind unbekannt.

Tabelle 13.9 fasst die wichtigsten Eigenschaften wie Aggregatszustand, Farbe, Schmelz- resp. Siedepunkt der Halogenide von Silicium, Germanium, Zinn und Blei zusammen.

13.4.4 Verwendung – Wafer, Photovoltaik, Mikrochips, Weißblech, Bleiakku

Rohsilicium mit einem Reinheitsgrad 90 % wird in Form von Ferrosilicium zur Desoxidierung von Stahl eingesetzt. Technisches Silicium mit einem Reinheitsgrad von 98 % dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von Siliconen (▶ Abschn. 22.2.7) und Solarsilicium.

Solarsilicium (99,99 %) ist für die photovoltaische Stromerzeugung unverzichtbar. Obwohl der Wirkungsgrad von polykristallinem Solarsilicium etwas geringer ist, als von monokristallinem, werden aus Kostengründen über 80% der Solarzellen aus polykristallinem Silicium gefertigt.

In der Halbleiterindustrie nutzt man die Eigenschaft des Siliciums (Abb. 13.70), dass dessen Valenzelektronen temperaturabhängig in das Leiterband übergehen. Die Grundleitfähigkeit kann durch gezieltes Verunreinigen (**Dotieren**) mit 0,1 bis 1 ppb Gallium oder Arsen beeinflusst werden.

Silicium eignet sich dadurch für die Fertigung von Transistoren, Dioden und integrierten Schaltkreisen. Siliciumchips weisen Millionen von integrierten Schaltkreisen auf engstem Raum auf, sodass sie unverzichtbar für die Computer- und Kommunikationstechnologie sind. Die Chiptechnologie verlangt Silicium in reinster Form. Verunreinigungen dürfen in Summe 1 ppb (engl. für *part per billion* = 1 zu 1.000.000.000) nicht übersteigen.

Germaniumdioxid verfügt über einen großen Brechungsindex. Dotierung von Lichtwellenleitern mit Germaniumdioxid und Ummantelung der dotierten Glasfaser mit undotiertem Quarzglas ergibt Totalreflexion an der Grenzfläche, wodurch das Licht

Tab. 13.9 Wichtige Halogenide von Silicium, Germanium, Zinn und Blei

Halogen	F	Cl	Br	I
SiX_4	SiF_4, Sdp. –95 °C farbloses Gas	$SiCl_4$, Sdp. 58 °C farblose Flüssigkeit	$SiBr_4$, Sdp. 153 °C farblose Flüssigkeit	SiI_4, Smp. 121 °C farbloser Feststoff
GeX_4	GeF_4, Sdp. –37 °C farbloses Gas	$GeCl_4$, Sdp. 83 °C farblose Flüssigkeit	$GeBr_4$, Smp. 26 °C farbloser Feststoff	GeI_4, Smp. 144 °C orangener Feststoff
GeX_2	GeF_2, Smp. 110 °C weißer Feststoff	$GeCl_2$ instabiler Feststoff	$GeBr_2$, Smp. 120°C gelblicher Feststoff	GeI_2, Smp. 428°C gelber Feststoff
SnX_4	SnF_4, Smp. 705 °C weißer Feststoff	$SnCl_4$, Sdp. 114 °C farblose Flüssigkeit	$SnBr_4$, Smp. 31 °C weißer Feststoff	SnI_4, Smp. 145 °C oranger Feststoff
SnX_2	SnF_2, Smp. 213 °C weißer Feststoff	$SnCl_2$, Smp. 247 °C weißer Feststoff	$SnBr_2$, Smp. 215 °C gelber Feststoff	SnI_2, Smp. 320 °C roter Feststoff
PbX_4	PbF_4, Smp. 600°C weißer Feststoff	$PbCl_4$, Sdp. 150°C gelbe Flüssigkeit	Nicht bekannt	Nicht bekannt
PbX_2	PbF_2, Smp. 818 °C weißer Feststoff	$PbCl_2$, Smp. 498 °C weißer Feststoff	$PbBr_2$, Smp. 373 °C weißer Feststoff	PbI_2, Smp. 412 °C goldfarbener Feststoff

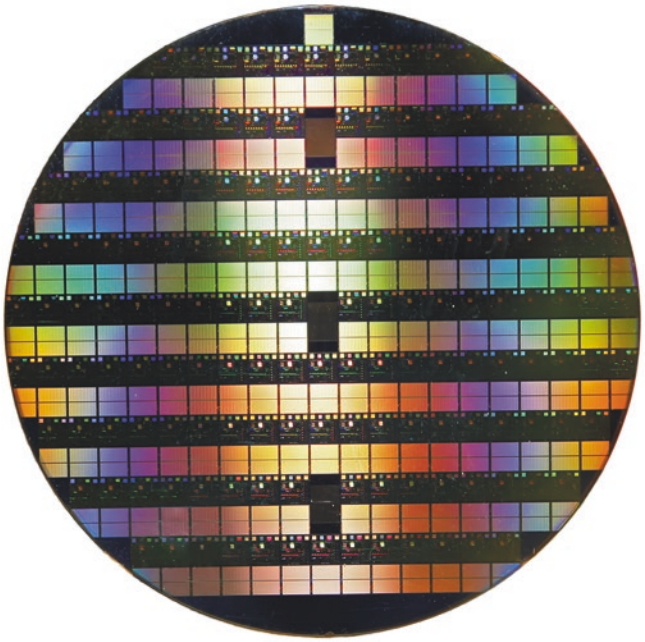


Abb. 13.70 Wafer aus Silicium mit vorgefertigten Computerchips (© Vasily Smirnov/Fotolia)

Abb. 13.72 Konservenbüchsen werden aus Weißblech gefertigt (© womue/Fotolia)

in der Glasfaser gehalten und die Streuverluste minimiert werden. Schnelles Internet und Telekommunikation wäre ohne Glasfasertechnologie nicht denkbar.

Germanium ist durchlässig für Infrarotstrahlung und wird deshalb als Fenster und Linsen für Nachtsichtgeräte und Röntgen- und Thermografiekameras eingesetzt (Abb. 13.71). Weitere kommerzielle Anwendungen sind als Katalysator (Germaniumdioxid) zur Herstellung von PET-Kunststoff.

Zinn wird hauptsächlich als Korrosionsschutz für Stahlbleche verwendet. Aus mit Zinn beschichtetem Stahlblech, sog. Weißblech (Abb. 13.72) werden Konserven-, Getränke- und Sprühdosen gefertigt. In Bronze ist Zinn Legierungsbestandteil neben Kupfer. Lötzinn, eine weitere wichtige Anwendung, enthält 65 % Zinn und schmilzt bei 181 °C. Aus 10 % des Zinns werden Verbindungen synthetisiert, die z. B. in Kunststoffen wie Polyvinylchlorid als thermische Stabilisatoren und in Farben als Antifoulingmittel, die Besiedlung von Schiffsrümpfen mit Muscheln verhindert. Dünn gewalztes Zinn ist als Staniolpapier bekannt, das aber als Verpackung von Lebensmittel mittlerweile von Aluminium- und Kunststofffolie ersetzt wurde. Der Einsatz von Zinnverbindungen als Fungizide und Desinfektionsmittel wird mehr und mehr durch weniger toxische Wirkstoffe substituiert.

Blei und Bleilegierungen wurden bereits in der Römerzeit für Wasserleitungen und Geschirr verwendet, sodass weiches Trinkwasser und saure Lebensmittel erhöhte Bleigehalte aufwiesen. Neben Bleiacetat, das zum Süßen von Wein eingesetzt wurde, führte dies zur schleichenden Vergiftung der Römer. Wegen seiner Toxizität wurde Blei im Laufe der Zeit immer mehr aus dem Alltag verdrängt, sodass heute nur noch wenige, aber dennoch wichtige Anwendungen übrig geblieben sind.

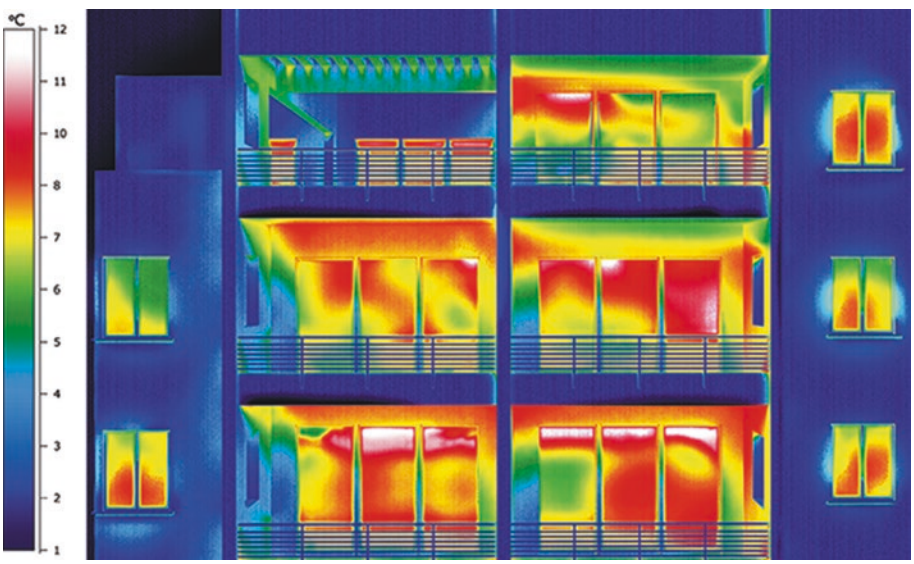


Abb. 13.71 Germaniumoptik für Thermografieaufnahmen zum Erkennen von Wärmebrücken (© electriceye/Fotolia)

Abb. 13.73 Medizinisches Personal schützt sich mit Bleischürzen vor Röntgenstrahlen (© Bergringfoto/Fotolia)

25 cm dicke Bleiplatten schirmen beispielsweise Gamma- und Röntgenstrahlen genauso effektiv ab wie sieben Meter dicke Betonwände. Blei wird deshalb im Strahlenschutz (Bleiplatten für Reaktorbau, Bleischürzen für medizinisches Personal (Abb. 13.73) eingesetzt. Bleielektroden in Autobatterien (▶ Abschn. 11.6.2) ermöglichen das bequeme Starten von Verbrennungsmotoren. Autobatterien enthalten ca. 20 kg und LKW-Batterien bis zu 60 kg Blei.

Schrotkugeln werden aus bleihaltigen Legierungen, die meist mit Arsen oder Antimon gehärtet werden, hergestellt. Da durch die Jagd allein in der BRD über 1000 t Bleischrot in die Umwelt und in Spuren auch in das Wildbret gelangen, darf in manchen Bundesländern nur noch mit bleifreier Munition gejagt werden. Weltweit werden ca. 4 Mio. Tonnen Blei jährlich verbraucht.

13.4.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Quarz, Tridymit, Cristobalit, Rohsilicium, Solarsilicium, Halbleitersilicium, Tiegelziehverfahren, Zonenschmelzverfahren, monokristallines Silicium, polykristallines Silicium, Ingot, Wafer, Röstreaktionsverfahren, Zinngeschrei, Zinnpest, inertes Elektronenpaar, Kieselgur, Kieselgel, pyrogene Kieselsäure, Wasserglas, Kieselsäure, Gerüstsilicat, Schichtsilicat, Weißblech.

Verständnisfragen

Übung 1
Wie kommt Silicium in der Natur vor?

Übung 2
Was ist der Unterschied zwischen Rohsilicium, Solarsilicium und Halbleitersilicium? Wie werden die einzelnen Qualitätsstufen großtechnisch hergestellt?

Übung 3
Was ist monokristallines und polykristallines Silicium? Wie werden diese großtechnisch hergestellt? Erklären Sie die Begriffe Ingot, Wafer, Chip.

Übung 4
Silicium ist ein Halbleiter. Was zeichnet einen elektrischen Halbleiter aus? Was wird durch Dotieren erzielt?

Übung 5
Elementares Zinn nimmt unterschiedliche Kristallmodifikationen ein. Was versteht man unter Zinnpest? Was ist die Ursache für Zinnpest? Was ist das sogenannte Zinngeschrei?

Übung 6
Was sind Quarzmehl, Kieselgur, Kieselgel und pyrogene Kieselsäure? Welche chemische Formel weisen diese Stoffe auf?

Übung 7
Beschreiben Sie den Aufbau von Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicaten. Leiten Sie vom Aufbau für das jeweilige Silicat den Grundbaustein (Monomer) und das Silicium-Sauerstoff-Verhältnis ab.

Übung 8
Was ist Photovoltaik? Warum eignet sich gerade Silicium für die Herstellung von photovoltaischen Elementen? Führen Sie hierzu eine Internetsuche durch.

Übung 9
Was ist Weißblech? Wie wird es hergestellt? Wofür wird Weißblech verwendet?

Übung 10
Was sind die Hauptanwendungen von Blei? Bis in das 20. Jahrhundert wurde Blei für Wasserleitungen verwendet. Welche Problematik ist damit verbunden? Welche gesundheitlichen Schäden kann das Schwermetall Blei hervorrufen?

13.5 Gruppe 15 – Arsen, Antimon, Bismut

Die 5. Hauptgruppe (Abb. 13.74) besteht aus den in ▶ Abschn. 12.5 vorgestellten Nichtmetallen Stickstoff (N) und Phosphor (P), den Halbmetallen Arsen (As) und Antimon (Sb) und dem Metall Bismut (Bi).

Die Elemente weisen die Valenzelektronenkonfiguration ns^2np^3 (n = Periodenzahl) auf, d. h. die äußerste Elektronenschale ist mit fünf Elektronen besetzt. Die Edelgaskonfiguration (ns^2np^6) erreichen die Elemente Arsen, Antimon und Bismut entweder durch Ausbildung dreier kovalenter Bindungen ((8 – N)-Regel, 8–N = 3 mit N = 5, Hauptgruppenzahl) oder durch Abgabe der Valenzelektronen an elektronegativere Elemente wie Halogene (Ionenbindung).

Periodenzahl	Gruppenzahl 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}$H																	$_{2}$He
2	$_{3}$Li	$_{4}$Be											$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 13.74 Arsen, Antimon und Bismut verfügen als Elemente der 5. Hauptgruppe über 5 Valenzelektronen

Nach IUPAC-Nummerierung wird die Gruppe als 15. Gruppe, früher 5. Hauptgruppe, bezeichnet.

13.5.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Sulfid- bzw. Oxiderzen

13.5.1.1 Vorkommen

Generell gehören Arsen, Antimon und Bismut mit einer Häufigkeit im ppm-Bereich zu den seltenen Elementen. Sie sind oft Begleiter sulfidischer Minerale und fallen als Nebenprodukte bei der Aufbereitung von sulfidischen Blei-, Cobalt-, Silber- und Kupfererzen an.

Bedeutende Arsenerze sind Arsenopyrit (Arsenkies, FeAsS), Arsenkupfer (Cu_3As), Auripigment (As_2S_3) und Realgar (As_4S_4). Wichtige Antimonmineralen sind Stibnit (Grauspießglanz, Antimonit, Sb_2S_3) und Valentinit (Weißspießglanz, Antimonblüte, Sb_2O_3, ▶ Exkurs 13.6). Bismuthinit (Wismutglanz, Bi_2S_3 Abb. 13.75) und der daraus durch Verwitterung entstehende Bismit (Wismutocker, Bi_2O_3) sind natürliche Verbindungen des Bismuts.

Exkurs 13.6

Sulfidische Erze – Kiese, Glanze, Blenden

In der Bergmannsprache werden sulfidische Erze in Kiese, Glanze und Blenden unterteilt. Kiese wie Arsenkies (FeAsS) und Kupferkies ($CuFeS_2$) sind hochglänzend, von lichter Farbe und so hart (Mohs-Härte 5–6), dass sie an Eisen Funken schlagen. Glanze wie Bleiglanz (PbS), Grauspießglanz (Sb_2S_3) – *nomen est omen* – sind ebenfalls hochglänzend, aber dunkler und wesentlich weicher (Mohs-Härte 2–3) als Kiese. Blenden, z. B. Zinkblende (ZnS) wurden alle Minerale bezeichnet, die zwar nach Erzen aussahen aber nicht verhüttet werden konnten.

13.5.1.2 Herstellung

Arsen-, antimon- und bismuthaltige Nebenprodukte fallen bei der Verhüttung von Kupfer-, Blei-, Kobalt- und Bleierzen an. Die Metalle können daraus nach drei prinzipiellen Verfahren gewonnen werden:

- Oxiderze: Reduktion mit Koks,
- Sulfiderze mit hohem Metallgehalt: Niederschlagen des Schwefels mit Eisen,
- Sulfiderze mit geringem Metallgehalt: Rösten mit Sauerstoff und Reduktion mit Koks.

So kann beispielsweise aus Arsenik (As_2O_3), Valentinit (Sb_2O_3) und Bismit (Bi_2O_3) mit Koks bei 750 °C elementares Arsen, Antimon, resp. Bismut (Abb. 13.76, Verfahren 1) erhalten werden. Bei Sulfiden mit hohem Metallgehalt wird durch Verschmelzen mit Eisen unter Luftabschluss Schwefel als Eisensulfid niedergeschlagen und dadurch werden die Metalle Antimon resp. Bismut freigesetzt. Arsenkies muss lediglich erhitzt werden, da das Mineral bereits das für die Niederschlagarbeit erforderliche Eisen enthält.

Antimon- und Bismutsulfide mit niedrigem Metallgehalt werden per Röstreduktionsverfahren (Abb. 13.76, Verfahren 3)

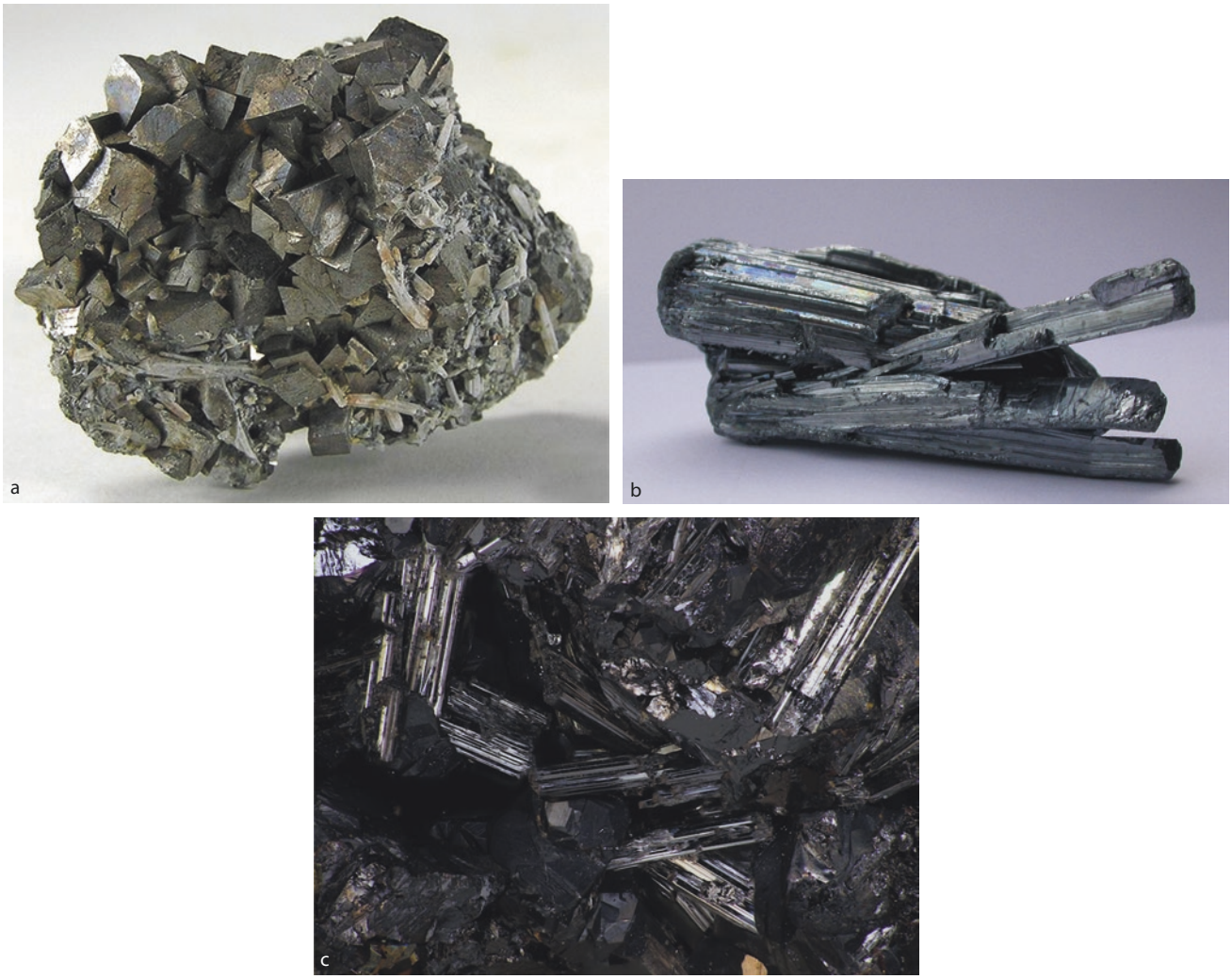


Abb. 13.75 **a** Arsenopyrit (Arsenkies, FeAsS), **b** Stibnit (Grauspießglanz, Antimonit, Sb_2S_3), **c** Bismuthinit (Wismutglanz, Bi_2S_3) (© Rob Lavinsky – Arsenopyrite, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Arsenopyrite-158855.jpg, Ra'ike – Stibnite Antimonite, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stibnite_Antimonite.jpg, Schorn/Osterhammer www.mineralienatlas.de)

1) $M_2O_3 + 3\,C \xrightarrow{750\,°C} 2\,M + 3\,CO$ M = As, Sb, Bi

2a) $M_2S_3 + 3\,Fe \xrightarrow{600\,°C} 2\,M + 3\,FeS$ M = Sb, Bi

2b) $FeAsS \xrightarrow{700\,°C} As + FeS$

3a) $Sb_2S_3 + 5\,O_2 \xrightarrow{600\,°C} Sb_2O_4 + 3\,SO_2$

3b) $Sb_2O_4 + 4\,C \xrightarrow{750\,°C} 2\,Sb + 4\,CO$

Abb. 13.76 Herstellverfahren für Arsen, Antimon und Bismut

zuerst mit Sauerstoff zu Oxiden geröstet und anschließend mit Koks zu den Metallen reduziert.

Jährlich werden etwa 50.000 t Arsen, 160.000 t Antimon und 10.000 t Bismut hergestellt. Der Marktanteil Chinas beträgt für Arsen 50 %, für Antimon 75 % und Bismut 85 %.

13.5.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften

Arsen, Antimon und Bismut bilden metallisch glänzende, spröde Kristalle (Sprödmetalle), die mit Mühlen pulverisiert werden können. Arsen und Antimon sind Halbmetalle, während Bismut als klassisches Metall den elektrischen Strom bei Raumtemperatur gut leitet.

Arsen weist mehrere allotrope Modifikationen auf. Das stabilste Allotrop ist graues, metallisch glänzendes Arsen, das ein elektrischer Halbleiter ist. Es kristallisiert in gewellten Schichten aus Sechsecken, d. h. jedes As-Atom ist über drei kovalente Bindungen mit drei anderen As-Atomen innerhalb einer Schicht verknüpft (Abb. 13.77). Die einzelnen Ebenen sind in der Folge ABC geschichtet, sodass letztendlich jedes As-Atom von sechs As-Atomen umgeben ist. Der Abstand benachbarter As-Atome innerhalb

Tab. 13.10 Physikalische Eigenschaften von Arsen, Antimon und Bismut

Element	As	Sb	Bi
Kernladungszahl	33	51	83
Relative Atommasse [g/mol]	74,92	121,76	208,98
Elektronegativität	2,18	2,05	2,02
Kovalenzradius [pm]	121	141	155
Ionenradius [pm]	60 (+V, 6), 72 (+III, 6)	74 (+V, 6), 90 (+III, 6)	90 (+V, 6), 117 (+III, 6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	947	834	703
Oxidationszahl	–III, +III, +V	–III, +III, +V	–III, +III, +V
Siedepunkt [°C]	615, sublim.	1750	1560
Schmelzpunkt [°C]	615, sublim.	631	271
Dichte [g/cm^3]	5,72	6,69	9,8
Entdecker	Magnus, 1250	Valentin, 1492	Altertum
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	6	0,7	0,2

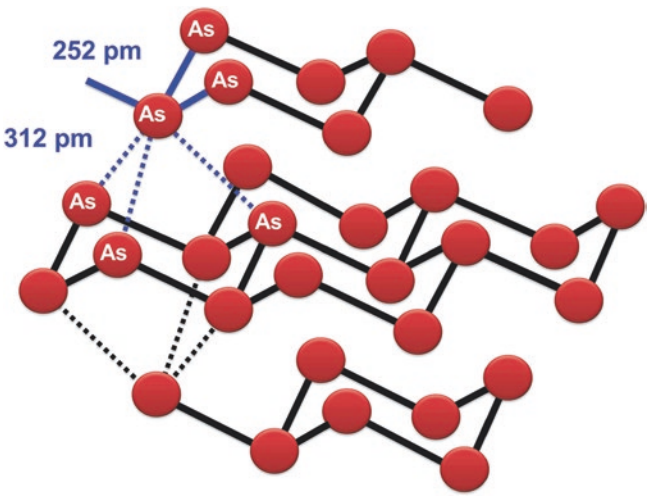


Abb. 13.77 Struktur von grauem Arsen

einer Schichtebene beträgt 252 pm und zu den As-Atomen in der nächsten Schicht 312 pm.

Graues Arsen sublimiert bei 615 °C. Der Dampf besteht aus As_4-Tetraedern und kondensiert als gelbes Arsen aus (Struktur wie weißer Phosphor, ▶ Abschn. 12.5.1.3), das bei Raumtemperatur allmählich in das energetisch stabilere graue Arsen übergeht.

Antimon ist ein zinnweißes, blättrig-grobkristallines Halbmetall geringer Härte. Es ist bei Raumtemperatur spröd genug, dass es gebrochen und zu Pulver vermahlen werden kann. Es kristallisiert in der stabilsten Modifikation (graues, metallisches Antimon) in der gleichen Schichtenstruktur wie Arsen und Bismut (Abb. 13.77). Allerdings beträgt der intramolekulare Abstand zwischen den größeren Antimonatomen 291 pm (Tab. 13.11). Wie Bismut gehört es zu den wenigen Stoffen, deren Schmelze eine größere Dichte aufweist als der Feststoff.

Tab. 13.11 Bindungsparameter von schwarzem P und den grauen Modifikationen von Arsen, Antimon und Bismut

Element (E)	d_{EE} Intraschicht [pm]	d_{EE} Interschicht [pm]	∡E-E-E [°]
Phosphor	224	331	99
Arsen	252	312	97
Antimon	291	336	95
Bismut	307	353	95

Bismut ist ein Metall mit außergewöhnlichen Eigenschaften. So kristallisiert es bei Raumtemperatur grobkristallin in schillernden Farben aus (Abb. 13.78). Diese sog. Anlauffarben entstehen durch Interferenz an dünnen Bismutschichten. Bismut schmilzt bei 271 °C unter Volumenabnahme, sodass die Dichte der Schmelze höher ist als die von festem Bismut (Dichteanomalie). Der elektrische Widerstand von Bismut steigt im magnetischen Feld stärker an als bei jedem anderen Metall (Hall-Effekt).

Als weitere Besonderheit zeigt Bismut kaum gesundheitsschädigende Wirkungen, obwohl es ein Schwermetall ist. Bismut ist ein Reinmetall, d. h. es besteht nur aus dem Isotop ^{209}Bi.

13.5.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Sulfide, Halogenide

Innerhalb der Gruppe nimmt der metallische Charakter von Arsen über Antimon zu Bismut zu, was an der abnehmenden Ionisierungsenergie zu erkennen ist. Arsen und Antimon sind Halbmetalle, Bismut ein Metall. Den Elementen fehlen drei Elektronen

Abb. 13.78 Bunt schillernder Bismutkristall – Farbeninferno durch Interferenz an dünnen Kristallschichten (© Alison Bowden/Fotolia)

zur Edelgaskonfiguration, die sie durch Aufnahme von drei Elektronen oder Abgabe von bis zu fünf Elektronen erreichen können, sodass sie einen Oxidationszahlenbereich von –III bis +V abdecken. Die stabilste Oxidationsstufe ist +III, wobei die Präferenz von Verbindungen mit der Oxidationsstufe +III zum Element Bismut hin zunehmen. Konsequenterweise ist Bismut(+V)-pentoxid (Bi_2O_5) instabil und ein starkes Oxidationsmittel.

Aufgrund ihres edlen Charakters (positives Normalpotential) lösen sich die Elemente Antimon und Bismut nicht in nichtoxidierenden Säuren wie Salzsäure. Abb. 13.79 veranschaulicht das Reaktionsverhalten der Hauptgruppenmetalle der 15. Gruppe.

13.5.3.1 Oxide

An Luft verbrennen Arsen, Antimon und Bismut zu den dreiwertigen Oxiden (M_2O_3). Mit der Verbrennung einher geht meist ein knoblauchartiger, giftiger Geruch. Arsen- und Antimontrioxid sind weiß, Bismuttrioxid ist gelb. Der alkalische Charakter der Oxide nimmt von Arsen zu Bismut hin zu. So ist Arsentrioxid ein saures Oxid, das sich nur in Basen löst, Antimontrioxid amphoter und Bismuttrioxid ein alkalisches Oxid, das nur mit Säuren reagiert. Arsenik (As_2O_3) ist äußerst giftig, bereits 0,1 g können tödlich sein. Mit Wasser reagiert Arsentrioxid zu arseniger Säure (H_3AsO_3), die nur in Lösung stabil ist. Mit konzentrierter Salpetersäure bildet es Arsensäure (H_3AsO_4), das durch Erhitzen zu Arsenpentoxid (As_2O_5) entwässert werden kann.

13.5.3.2 Halogenide

Mit Halogenen reagieren die Metalle in stark exothermer Reaktion zu den Elementtrihalogeniden (EX_3). Die Trifluoride werden in der Praxis aus den Elementtrioxiden durch Neutralisation mit Flusssäure ($M_2O_3 + 6\ HF \rightarrow 2\ MF_3 + 3\ H_2O$) hergestellt. Von den instabilen Pentahalogeniden sind bis jetzt alle Elementpentafluoride (EF_5) sowie $AsCl_5$ und $SbCl_5$ charakterisiert.

13.5.3.3 Wasserstoffverbindungen

Die Elementhydride (MH_3) sind direkt aus den Elementen und Wasserstoff zugänglich. Die Stabilität der Hydride nimmt von Arsan (AsH_3, Zerfallstemperatur 300 °C) über Stiban (SbH_3, Zerfallstemp. 20 °C) zu Bismutan (BiH_3, Zerfallstemp. –45 °C) ab. Alle drei Verbindungen sind farblose, giftige Gase.

13.5.3.4 Sulfide

Wird Schwefelwasserstoffgas (H_2S) in drei- resp. fünfwertige Arsenlösungen eingeleitet, entsteht Arsentrisulfid (As_2S_3) resp. Arsenpentasulfid (As_2S_5) als gelber Niederschlag.

13.5.3.5 Verwendung – Halbleiter, Legierungsbestandteile, Katalysatoren

13.5.3.5.1 Arsen

Arsen wird insbesondere als Legierungsbestandteil zur Verbesserung der mechanischen Härte und zum rissfreien Gießen von Weichmetallen wie Blei und Kupfer eingesetzt. So lassen sich z. B. die fein strukturierten Bleielektrodengitter für Bleiakkumulatoren

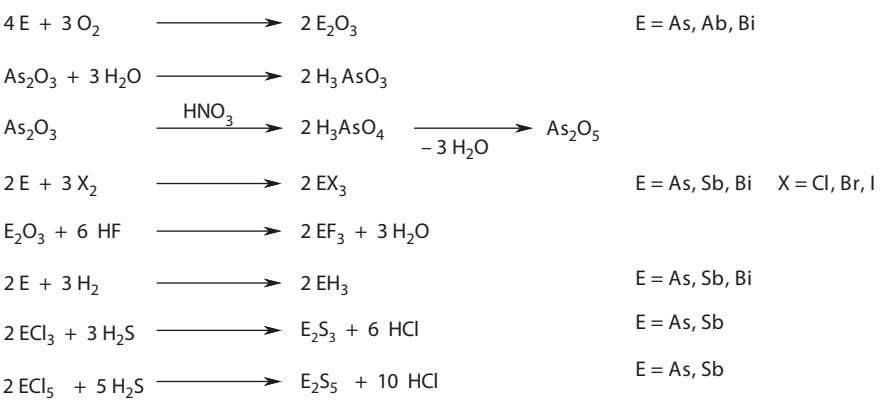


Abb. 13.79 Chemisches Reaktionsverhalten von Arsen, Antimon und Bismut

nur durch den Zusatz von Arsen gießen. Mit Gallium bildet Arsen III-V-Halbleiter, die für LED-Leuchtdioden, Solarzellen und Laser benötigt werden. In manchen Ländern werden Arsenverbindungen noch als Schädlingsbekämpfungsmittel, Unkrautvertilgungsmittel, Entlaubungsmittel, Holzschutzmittel, Rattengift, Glasseife etc. eingesetzt. Aufgrund der Toxizität des Arsens sind diese Anwendungen in der EU meist untersagt. Zu einer historischen Anwendung siehe ▶ Exkurs 13.7.

Exkurs 13.7

Salvarsan – Arsenpräparat gegen Syphilis

1906 entdeckte Paul Ehrlich (Abb. 13.80), dass arsenhaltige Verbindungen gegen das Syphilis-Bakterium wirken. 1910 gelangte das erste Präparat, das gezielt gegen eine Infektionskrankheit wie Syphilis eingesetzt werden konnte, in luftdicht verpackten Ampullen mit der Bezeichnung Salvarsan in den Handel. In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde Salvarsan allerdings von dem weit besser verträglichen Penicillin verdrängt.

Abb. 13.80 Paul Ehrlich, der Erfinder des Salvarsans, verewigt auf dem 200-Mark-Schein (© Deutsche Bundesbank – 200 DM, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:200_dm_1989_vs.jpg)

In vergangenen Jahrhunderten wurde Arsenik (As_2O_3) als „beliebtes Erbschaftspulver" eingesetzt, da es zum einen nicht nachweisbar und zum anderen als Rattengift leicht erhältlich war. Bereits eine Dosis von ca. 0,1 Gramm des geruch- und geschmacklosen, gutlöslichen Giftes ist tödlich. Der Tod tritt jedoch erst nach Stunden oder Tagen ein, Zeit genug für den Täter, um Spuren zu verwischen. Seit 1836 sind jedoch selbst geringste Spuren von Arsen durch die Marshsche Probe (▶ Exkurs 13.8) nachweisbar, sodass die „Königin der Gifte" an Bedeutung verloren hat. Sogenannte Arsenikesser immunisierten sich gegen Arsenvergiftungen, indem sie regelmäßig kleinere Mengen Arsenik zu sich nahmen.

Exkurs 13.8

Marshsche Probe

Die nach dem englischen Chemiker James Marsh 1836 benannte analytische Methode erlaubt den Nachweis von Arsenik in geringsten Spuren. Sie beruht auf der Reaktion von nascierenden, d. h. atomaren Wasserstoff („H") mit Arsenik (As_2O_3) zu gasförmigen Arsan (AsH_3) nach Gleichungen Abb. 13.81. Dazu wird der zu untersuchende Mageninhalt zusammen mit Zinkgranalien und verdünnter Schwefelsäure in ein Reagenzglas gegeben. Der entstehende (nascierende, lat. für neugeborene) Wasserstoff wird über eine aufgesetzte Pipettenspitze entzündet. Bei Gegenwart von Arsen leuchtet die Flamme fahlblau. Durch die Temperatur der Flamme zerfällt das gebildete Arsan (AsH_3) in Arsen, wodurch sich an kalten Porzellanflächen ein schwarzer Niederschlag aus elementarem Arsen, ein sog. Arsenspiegel, bildet (Abb. 13.82).

$$6\,Zn + 6\,H_2SO_4 \longrightarrow 6\,ZnSO_4 + 12\,„H"$$

$$12\,„H" + As_2O_3 \longrightarrow 2\,AsH_3 + 3\,H_2O$$

$$2\,AsH_3 + 3/2\,O_2 \longrightarrow 2\,As + 3\,H_2O$$

Abb. 13.81 Teilgleichungen der Marshschen Probe

Exkurs 13.8 Fortsetzung

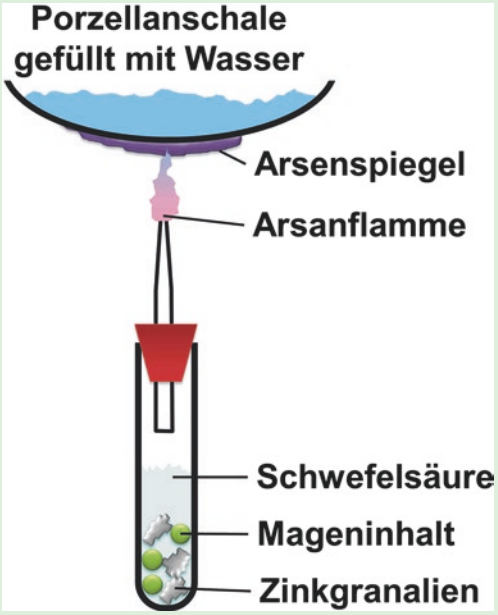


Abb. 13.82 Marshsche Probe – einfacher und schneller Nachweis für Arsen

13.5.3.5.2 Antimon

Hauptanwendung (50 %) des Antimons sind Antimonoxid und Antimonchlorid ($SbCl_3$) als Ausgangsstoffe für halogenierte Flammschutzmittel für Kunststoffe und Textilfasern. Als Legierungsbestandteil (25 %) härtet es Weichmetalle wie Blei und Zinn. So enthalten Bleielektroden in Bleiakkumulatoren und Bleischrot bis zu 2 % Antimon. Antimonoxid (Sb_2O_3, 12 %) katalysiert Polykondensationsreaktionen wie die Herstellung des Massenkunststoffs Polyethylenterephthalat (PET, ▶ Abschn. 22.2.8.1). In der Glasindustrie verwendet man Natriumantimonat ($NaSbO_2$) zum Entfärben optischer Gläser. Pigmente, Vulkanisiermittel, chemotherapeutische Präparate sind weitere Anwendungen von Antimonverbindungen.

13.5.3.5.3 Bismut

Legierungen mit Bismut schmelzen bei niedrigen Temperaturen, sodass diese z. B. für elektrische Sicherungen verwendet werden. Woodsches Metall (50 % Bi, 25 % Blei, 12,5 % Zinn, 12,5 % Cadmium) schmilzt bei 62 °C und wird als Schmelzsicherung in Feuermeldern und Sprinkleranlagen (Abb. 13.83) sowie als Heizbadmedium im Labor verwendet.

Da Bismut das am wenigsten giftige Schwermetall ist, wird es in der Medizin als hochwirksames Präparat gegen das Bakterium Helicobacter pylori eingesetzt, das Magengeschwüre bis hin zu Magenkrebs verursachen kann. Bismutpräparate finden zudem eine weite Anwendung als Pigment in kosmetischen Produkten wie Lippenstift, Nagellack und Haarspray. Zum Teil wird Bleischrot durch das weniger giftige Bismut ersetzt.

Abb. 13.83 Wassersprenkler sind durch Schmelzsicherungen aus Bismut gesichert (© studio306fotolia/Fotolia)

13.5.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Kiese, Glanze, Blenden, Niederschlagsverfahren, Röstreduktionsverfahren, Arsenik, Marshsche Probe, Arsenspiegel, Woodsches Metall.

Verständnisfragen

Übung 1

Kiese, Glanze und Blenden sind sulfidische Erze. Wie unterscheiden sie sich?

Übung 2
Wie kann elementares Arsen hergestellt werden?

Übung 3
Beschreiben Sie die Struktur von grauem Arsen.

Übung 4
Was ist Arsenik und wozu wurde es in der Vergangenheit in krimineller Absicht verwendet?

Übung 5
Wie funktioniert die Marshsche Probe? Was kann man damit nachweisen?

Übung 6
Bismut zeigt eine Dichteanomalie. Was wird darunter verstanden?

Übung 7
Wie entwickelt sich der basische Charakter der Metalloxide von Arsen zu Bismut?

Übung 8
In eine Arsensalzlösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Was fällt aus? Formulieren Sie die chemische Gleichung für diese Reaktion.

Übung 9
Mit Antimonverbindungen werden Kunststoffe und Textilien behandelt. Welche Funktion erfüllen Antimonverbindungen in diesen Materialien?

Übung 10
Was ist Woodsches Metall und wofür wird es verwendet?

13.6 Gruppe 16 – Selen, Tellur, Polonium

Die 6. Hauptgruppe (Chalkogene, gr. für Erzbildner, ▶ Abschn. 12.6) besteht aus den Nichtmetallen Sauerstoff (O) und Schwefel (S), den Halbmetallen Selen (Se) und Tellur (Te) und dem Metall Polonium (Po).

Die Elemente weisen die Valenzelektronenkonfiguration ns^2np^4 (n = Periodenzahl) auf, d. h. die energetisch äußerste Elektronenschale ist mit sechs Elektronen besetzt. Die Edelgaskonfiguration (ns^2np^6) erreichen die Elemente durch Ausbildung zweier kovalenter Bindungen oder durch Ionenbindung mit elektropositiven Elementen wie Alkalimetallen.

Nach IUPAC-Nummerierung wird die Gruppe der Chalkogene als 16. Gruppe, früher 6. Hauptgruppe, bezeichnet (◘ Abb. 13.84).

13.6.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Sulfid- bzw. Oxiderzen

Tellur und Selen sind selten vorkommende Elemente, abbauwürdige Selen- und Tellurminerale sind nicht bekannt. Die Elemente kommen vergesellschaftet mit Bleisulfid, Zinksulfid, Kupferkies etc. vor. Beim Rösten (Oxidation mit Sauerstoff) der sulfidischen Erze reichert sich Selendioxid (SeO_2) und Tellurdioxid (TeO_2) in der Flugasche an.

Die Hauptquelle für die technische Selen- und Tellurgewinnung ist jedoch der Anodenschlamm der elektrolytischen Kupferreinigung (◘ Abb. 13.85). Dabei scheidet sich durch Reduktion von Kupferionen des Kupfersulfat-Elektrolyten an der Kathode aus Kupferreinstblech hochreines Elektrolyt- oder Kathodenkupfer (> 99,97 %) ab.

Die Anode liefert Kupferionen an den Elektrolyten nach, sodass sie sich mit der Zeit auflöst. Die schwerlöslichen

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

◘ **Abb. 13.84** Chalkogene verfügen über 6 Valenzelektronen (6. Hauptgruppe, 16. Gruppe)

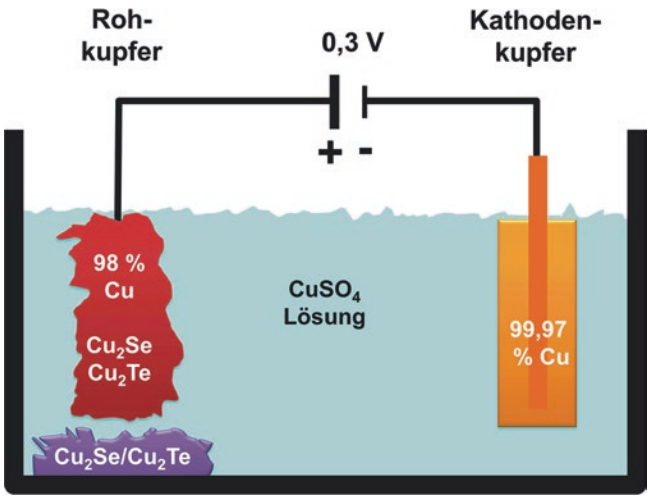


Abb. 13.85 Elektrolytische Kupferraffination – unlöslicher Anodenschlamm enthält Kupferselenid und -tellurid

$$Cu_2Se + Na_2CO_3 + O_2 \xrightarrow{500\,°C} Na_2SeO_3 + 2\,Cu + CO_2$$

$$Na_2SeO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2SeO_3 + Na_2SO_4$$

$$H_2SeO_3 + 2\,SO_2 + H_2O \longrightarrow Se + 2\,H_2SO_4$$

Abb. 13.86 Herstellung von elementarem Selen aus Kupferanodenschlamm

$$^{209}_{83}Bi + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow{HWZ = 5d} {}^{210}_{84}Po + {}^{0}_{-1}e$$

Abb. 13.87 Herstellung von Polonium durch Neutronenbeschuss von Bismut

Kupferselenide und -telluride (Cu_2Se, Cu_2Te) reichern sich dabei unterhalb der Rohkupferanode an. Der Anodenschlamm, der bis zu 10 % Selen und Tellur enthält, wird anschließend bei 500 °C mit Sauerstoff und Soda (Na_2CO_3) zu Selenit (Na_2SeO_3) und Tellurit (Na_2TeO_3) oxidiert und mit Schwefelsäure zu seleniger Säure (H_2SeO_3) resp. Tellurdioxid (TeO_2) neutralisiert. Abschließend wird durch Reduktion mit Schwefeldioxid (SO_2) elementares Selen resp. Tellur gewonnen (Abb. 13.86).

Polonium ist ein äußerst seltenes Element. Es entsteht durch radioaktiven Zerfall von Uran, sodass es im Uranerz Pechblende in geringsten Mengen (70 mg pro 1000 t Pechblende) angetroffen wird. Bequemer kann Polonium durch Bestrahlen von Bismut mit hoher Neutronenflussdichte im Kernreaktor hergestellt werden. Das resultierende ^{210}Bi-Nuklid zerfällt mit einer Halbwertszeit von fünf Tagen in Elektronen und ^{210}Po (Abb. 13.87). Das gewünschte Polonium (Sdp. 962 °C) kann von Bismut (Sdp. 1500 °C) durch Destillation abgetrennt werden. Jährlich werden weltweit ca. 2500 t Selen, 500 t Tellur und 100 g Polonium hergestellt.

13.6.2 Allgemeine und physikalische Eigenschaften

Tabelle 13.12 fasst die physikalischen Eigenschaften von Selen, Tellur und Polonium zusammen. Ionisierungsenergie und Elektronegativität nehmen vom Selen zum Polonium hin ab. Selen und Tellur haben in einigen Modifikationen Halbleitereigenschaften, verhalten sich aber in chemischen Reaktionen wie Nichtmetalle. Polonium verhält sich wie ein klassisches Metall. Sämtliche Isotope des Poloniums sind radioaktive α-Strahler.

Zum Erreichen der Edelgaskonfiguration bilden die Elemente entweder zwei kovalente Bindungen aus oder nehmen per Ionenbindung zwei Elektronen auf. Mit stark elektronegativen Elementen wie Fluor geben sie auch bis zu sechs Elektronen ab, sodass sie die Oxidationsstufe +VI aufweisen.

Tab. 13.12 Physikalische Eigenschaften von Selen, Tellur und Polonium

	Se*	Te	Po
Kernladungszahl	34	52	84
Relative Atommasse [g/mol]	78,96	127,60	209,98
Elektronegativität	2,4	2,1	2,0
Kovalenzradius [pm]	120	138	168
Ionenradius [pm]	64 (+IV, 6), 184 (-II, 6)	111 (+IV, 6), 207 (-II, 6)	108 (+IV, 6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	941	869	812
Oxidationszahl	–II, **+IV**, +VI	–II, +II, **+IV**, +VI	+II, **+IV**, +VI
Siedepunkt [°C]	685	1390	962
Schmelzpunkt [°C]	221	450	254
Dichte [g/cm^3]	4,82	6,25	9,20
Entdecker	Berzelius, 1818	Von Reichenstein, 1782	Curie, 1898
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	0,05	0,01	Geringste Spuren

*graues Selen

13.6.2.1 Selen

Selen kommt in roter, schwarzer, grauer und amorpher Modifikation vor. Bei der Gewinnung aus dem Kupferanodenschlamm entsteht rotes Selen, das durch Vakuumdestillation gereinigt werden kann. Rotes, kristallines Selen besteht analog zu Schwefel (Abb. 12.115) aus gewellten, achtgliedrigen Kronen. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff (CS_2).

Beim Erwärmen wandelt sich das rote, kristalline Selen oberhalb 60 °C in schwarzes, amorphes Selen (Ringe mit bis zu 1000 Atomen) um, das dann ab 100 °C in die stabilste Modifikation, das graue, metallische Selen übergeht. Dieses besteht aus Selenatomketten, d. h. jedes Selenatom ist mit zwei weiteren Selenatomen verknüpft. Die schraubenförmigen Ketten (Abb. 13.88) ziehen sich durch den ganzen Kristall, wobei eine Helixwindung aus drei Selenatomen besteht. Der Abstand der Selenatome beträgt 237 pm, der Se-Se-Se-Bindungswinkel 103°. Die kettenförmige Struktur verleiht dem grauen Selen elektrische Leitfähigkeit, macht es aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

13.6.2.2 Tellur

Tellur (Abb. 13.89) ähnelt im Aussehen dem Zinn. Es ist ein sprödes, silbrig glänzendes Halbmetall, das sich leicht pulverisieren lässt. Von elementarem Tellur sind zwei Modifikationen bekannt: kristallines, silbriges Metall mit Halbleitereigenschaften und braunes, amorphes Pulver, das sich bei Raumtemperatur langsam in die stabilere Metallform umwandelt. Tellurschmelzen sind rot, Tellurdämpfe gelb gefärbt. Tellur und seine Verbindungen sind toxisch. Hinsichtlich des chemischen Reaktionsverhaltens verhält es sich wie Selen.

Metallisches Tellur besteht wie Selen aus schraubenförmigen Ketten (Abb. 13.88). Dabei weisen die im Vergleich zu Selen größeren Telluratome mit 283 pm einen größeren Abstand auf, bei nahezu identischem Bindungswinkel ($\measuredangle$Te-Te-Te = 102°).

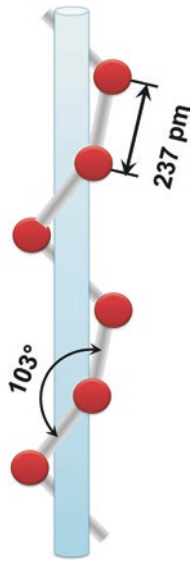


Abb. 13.88 Helicale Struktur des grauen, metallischen Selen

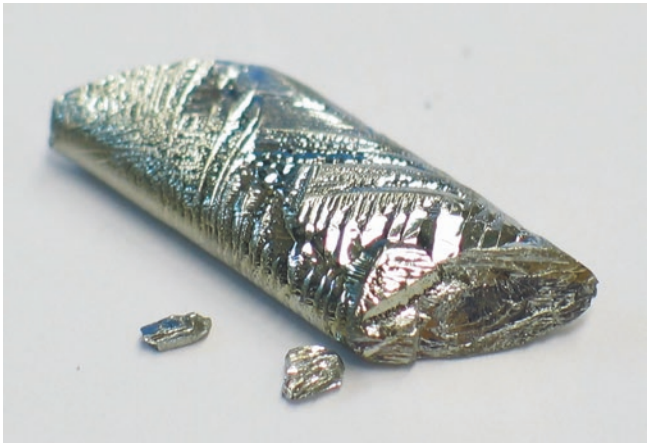


Abb. 13.89 Kristallines metallisches Tellur ist ein Halbleiter (© Dschwen – Tellurium crystal, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tellurium_crystal.jpg)

13.6.2.3 Polonium

Alle Isotope des Poloniums sind radioaktiv. Das am häufigsten natürlich vorkommende Isotop ist ^{210}Po mit einer Halbwertszeit von 138 Tagen. Polonium ist ein silbriges, weiches Metall, das mit Luftsauerstoff umgehend anläuft und sich in verdünnten Säuren auflöst. Das chemische Reaktionsverhalten entspricht dem des Tellurs.

13.6.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxide, Hydride, Halogenide

13.6.3.1 Oxide

Selen- und Tellurdioxid sind weiße Feststoffe, die bei der Verbrennung mit Sauerstoff ($E + O_2 \rightarrow EO_2$, E = Se, Te) entstehen (Abb. 13.91). Selendioxid sublimiert bei 315 °C und geht dabei in die monomere Form über. Im kristallinen Feststoff bildet es dagegen polymere Ketten (Abb. 13.90).

Selen- und Tellurdioxid sind hygroskopisch und gut wasserlöslich, wobei sich selenige (H_2SeO_3) resp. tellurige Säure (H_2TeO_3) bildet. Oxidation von seleniger Säure mit Wasserstoffperoxid ergibt Selensäure (H_2SeO_4), eine extrem starke Säure mit Schmelzpunkt 60 °C (Abb. 13.91). Natronlauge neutralisiert selenige Säure zu Natriumselenit (Na_2SeO_3).

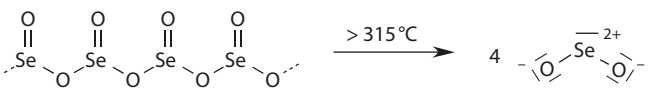


Abb. 13.90 Die Struktur von festem (*links*) und gasförmigen Selendioxid (*rechts*)

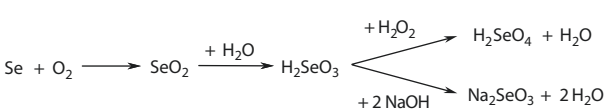


Abb. 13.91 Herstellung von Selendioxid und seleniger Säure

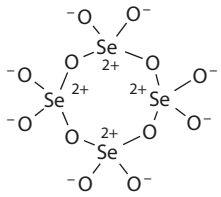


Abb. 13.92 Struktur von festem, tetramerem Selentrioxid (ohne nichtbindende Elektronenpaare)

Selendioxidhaltige Shampoos wirken gegen starken Schuppenbefall. Tellurdioxid wird wegen seiner hohen Lichtbrechung für Lichtwellenleiter (Glasfasern) genutzt.

Selentrioxid (SeO_3) resp. Tellurtrioxid (TeO_3) können durch Entwässern von Selen- resp. Tellursäure ($H_2EO_4 \rightarrow EO_3 + H_2O$, E = Se, Te) hergestellt werden.

Selentrioxid ist ein farbloser, stark hygroskopischer Feststoff (Smp. 118 °C). Als starkes Oxidationsmittel zerfällt es leicht zu Selendioxid und Sauerstoff ($2\,SeO_3 \rightarrow 2\,SeO_2 + O_2$). Bei Raumtemperatur bildet es Ringe aus vier SeO_3-Molekülen (Abb. 13.92). Mit Wasser bildet Selentrioxid Selensäure (H_2SeO_4), ein Feststoff mit Schmelzpunkt 60 °C. Selensäure ist eine stark oxidierende Säure. Eine Mischung aus konzentrierter Selensäure und konzentrierter Salzsäure löst wie Königswasser Gold.

Tellurtrioxid (Smp. 395 °C) wird durch Entwässern von Tellursäure bei 300 °C ($Te(OH)_6 \rightarrow TeO_3 + 3\,H_2O$) erhalten. Oberhalb 400 °C zerfällt Tellurtrioxid in Tellurdioxid und Sauerstoff. Tellursäure selbst wird aus Tellur mit starken Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder Chromtrioxid erhalten. Es ist eine sechswertige Säure mit einem zentralen Telluratom, das von sechs OH-Funktionen oktaedrisch umgeben ist.

13.6.3.2 Wasserstoffverbindungen

Selen- und Tellurwasserstoff können aus den Elementen bzw. durch Ansäuern von Kupferselenid resp. -tellurid des Anodenschlamms der Kupferraffination hergestellt werden. Beim Erwärmen zerfallen sie in Wasserstoff und das jeweilige Element (Abb. 13.93).

Selenwasserstoff (H_2Se) und Tellurwasserstoff (H_2Te) sind farblose, unangenehm riechende und sehr giftige Gase. Poloniumwasserstoff (H_2Po) ist dagegen eine Flüssigkeit mit Siedepunkt 36 °C. Die Verbindungen weisen einen H-E-H-Winkel (E = Se, Te, Po) von 90° auf, woraus geschlossen werden kann, dass keine Hybridisierung der p-Orbitale mit dem chemisch inerten 6s-Orbital erfolgt.

13.6.3.3 Halogenide

Selen reagiert mit Halogenen (X_2, X = F, Cl, Br, I) zu diversen Selenhalogeniden wie Se_2X_2, SeX_2 und SeX_4. Mit Fluor ist auch Selen(VI)-fluorid zugänglich. Mit Tellur entstehen die Halogenide TeX_2, TeX_4 und TeX_6. Während Selen(II)-halogenide instabil sind, sind sämtliche Tellur(II)-halogenide stabil (inertes Elektronenpaar, ▶ Exkurs 13.4). Polonium bildet PoX_2, PoX_4 und PoX_6.

Allgemein gilt, wie für die Schwefelhalogenide, dass die Stabilität der Halogenverbindungen mit steigender Masse des Halogens abnimmt. Bei gleicher Oxidationsstufe und gleichem Halogen nimmt die Stabilität von Selen zum Tellur zu.

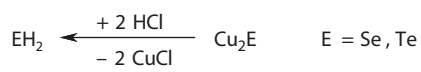


Abb. 13.93 Herstellung von H_2Se und H_2Te aus den Elementen und Kupferchalkogenid

13.6.4 Verwendung – Photozellen, Legierungen, Pigmente, Antistatika

Das Gros von Selen wird in der Glasindustrie für die Herstellung von rotem Selenrubinglas verwendet. Etwa ein Viertel findet Verwendung als Legierungsbestandteil zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften (Maschinengängigkeit) von Stahl. Selen ist ein photoelektrischer Halbleiter, d. h. die Stromleitung ist direkt proportional zur Intensität des einfallenden Sonnenlichts, weshalb Selen in Photozellen, Belichtungsmessern, Bildtrommeln von Kopiergeräten und Laserdruckern und dünnschichtigen Solarzellen zum Einsatz kommt (Abb. 13.94). Hitzefeste rote Farbpigmente für Kunststoffe, Tinten und Emaille sowie Vulkanisierungsmittel für die Gummiproduktion basieren ebenfalls auf Selen.

Selen ist ein essenzielles Spurenelement, das über die Nahrung (Rotbarsch, Eigelb, Hühnerfleisch, Knoblauch, Paranüsse) aufgenommen werden muss. Als Antioxidans schützt es den Körper vor freien Radikalen und somit vor Krankheiten wie Arthritis und Krebs. Allerdings konnte ein durchschlagender therapeutischer oder prophylaktischer Effekt von Selenpräparaten bisher nicht nachgewiesen werden.

Die Anwendungen von Tellur sind nahezu analog zu Selen, aufgrund der kostenintensiven Herstellung jedoch seltener. Als Legierungsbestandteil unter 1 % erhöht Tellur die Korrosionsbeständigkeit von Stahl, Kupfer und Blei. Tellur wird in optischen Speicherplatten, Glasfaserkabeln, Wärmebildkameras, zum Färben von Glas und Keramik sowie zur Vulkanisierung von Kautschuk eingesetzt.

Abb. 13.94 Ältere Handbelichtungsmesser arbeiten mit einer Selenzelle als Lichtsensor (© Helmut Schütz – Minolta View Meter, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Minolta_View_Meter_9.jpg)

Abb. 13.95 Polonium in Antistatikbürsten verhindern elektrostatische Aufladung durch Luftionisation (© 2010-09-25:sean dreilinger:http://durak.org/sean/)

Da die Herstellung von Polonium (▶ Exkurs 13.9) zum einen aufwendig ist und zum anderen sämtliche Isotope des Poloniums radioaktiv und hochtoxisch sind, findet es kaum Verwendung. Der radioaktive Zerfall erzeugt Wärme, sodass Polonium als Energiequelle für thermoelektrische Nuklidbatterien in der Raumfahrt genutzt wird. Zusammen mit Beryllium bildet es eine mobile Neutronenquelle, die als Zünder für Kernwaffen dienen kann. Eine weitere Anwendung sind ionisierende Antistatikbürsten (Abb. 13.95) zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung in der Papier- und Textilindustrie, sodass sich Staub nicht ansetzt.

Exkurs 13.9

Polonium – das stärkste Gift überhaupt

Das Nuklid Polonium 210 zerfällt unter Freisetzung hochenergetischer α-Teilchen (Heliumkerne) zum Bleinuklid 206 ($^{210}_{84}Po \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$). Die damit verbundene Radioaktivität ist harmlos, da die Reichweite von α-Strahlen in Luft nur wenige Zentimeter beträgt und durch Papier oder Textilien bereits abgeschirmt werden kann (▶ Abschn. 2.9.6). Somit kann Polonium problemlos in Glasflaschen oder Blechbehältern transportiert werden. Selbst in die Haut dringt die α-Strahlung nur wenige Mikrometer tief ein.

Ganz anders sieht es jedoch aus, wenn ^{210}Po mit der Nahrung in den Körper oder in die Blutbahn gerät. Bereits 100 ng (0,1 µ g, d.h. ein Zehnmillionstel Gramm) können tödlich sein. Im Körper „bombardieren" die energiereichen α-Teilchen umliegende Zellen, zertrümmern Zellkerne und schädigen das Erbgut. Besonders anfällig sind Organe mit sich schnell teilenden Zellen wie Knochenmark, Nieren, Leber und Milz. So soll Polonium – 210 für den Tod von Staatspräsidenten und übergelaufenen Spionen verantwortlich sein.

13.6.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Chalkogene, Kupferraffination, Anodenschlamm, Elektrolytkupfer, α-Strahler.

Verständnisfragen

Übung 1
Was sind Chalkogene? Woher stammt die Bezeichnung? Welche Elemente der Chalkogengruppe sind Metalle?

Übung 2
Was ist der Ausgangsstoff für die kommerzielle Herstellung von Selen und Tellur?

Übung 3
Wie wird Polonium hergestellt? Setzen Sie sich mit der Reaktionsgleichung auseinander. Handelt es sich hierbei um eine chemische Reaktion?

Übung 4
Wie reagiert Selen mit Sauerstoff. Welche Struktur hat das entstehende Selenoxid im Feststoff und in der Gasphase?

Übung 5
Warum ist Polonium so giftig, obwohl man sich vor α-Strahlung leicht schützen kann? Was ist α-Strahlung?

Übung 6
Beschreiben Sie die Struktur von metallischem Selen und Tellur.

Übung 7
Was sind die Hauptanwendungen von Selen und Tellur?

Übung 8
Was versteht man unter Photovoltaik? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 9
Was ist ein photoelektrischer Halbleiter? Wofür findet dieser Effekt Verwendung?

Übung 10
Was ist Totalreflexion? Weshalb sind Glasfasern mit einer totalreflektierenden Ummantelung beschichtet? Aus welchem Material besteht diese Ummantelung?

Nebengruppenmetalle – Metalle von hohem kommerziellen Interesse

14.1 Elektronenstruktur und Eigenschaften – 305
14.1.1 Elektronenkonfiguration – Die zweitäußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt – 305
14.1.2 Komplexverbindungen – Liganden umgeben ein Zentralatom – 306
14.1.3 Komplexverbindungen – Aufbau, Bindungstyp, 18-Elektronen-Regel – 306
14.1.4 Komplexverbindungen – Ligandenfeldtheorie erklärt Magnetismus und Farbe – 307
14.1.5 Vergleich von Nebengruppenmetallen mit Hauptgruppenmetallen – 310
14.1.6 Lernkontrolle – 310

14.2 Gruppe 3 – Scandiumgruppe (Sc, Y, La, Ac) – 311
14.2.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Fluoriden mit Calcium – 311
14.2.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 312
14.2.3 Anwendungen – Leichtlegierungen, Farbstofflaser, Zündsteine – 312
14.2.4 Lernkontrolle – 313

14.3 Gruppe 14 – Titangruppe (Ti, Zr, Hf, Rf) – 313
14.3.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Chloriden mit Magnesium – 313
14.3.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 314
14.3.3 Anwendungen – Implantate, Lambdasonde, Kernbrennstäbe – 316
14.3.4 Lernkontrolle – 317

14.4 Gruppe 5 – Vanadiumgruppe (V, Nb, Ta, Db) – 317
14.4.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Fluoriden – 317
14.4.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 318
14.4.3 Anwendungen – Stahl, Supraleiter, Kondensatoren – 320
14.4.4 Lernkontrolle – 321

14.5 Gruppe 6 – Chromgruppe (Cr, Mo, W, Sg) – 321
14.5.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Oxiden mit Aluminium oder Wasserstoff – 321
14.5.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 322
14.5.3 Anwendungen – Sanitärarmaturen, Schmiermittel, Glühfaden – 324
14.5.4 Lernkontrolle – 326

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_14

14.6 Gruppe 7 – Mangangruppe (Mn, Tc, Re, Bh) – 326
14.6.1 Vorkommen und Herstellung – 326
14.6.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 327
14.6.3 Anwendungen – Stahlhärtung, Radiomedizin, Katalysatoren – 329
14.6.4 Lernkontrolle – 330

14.7 Gruppe 8 – Eisengruppe (Fe, Ru, Os, Hs) – 331
14.7.1 Vorkommen und Herstellung – Hochofenprozess – 331
14.7.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 334
14.7.3 Anwendungen – Stahl, Katalysatoren, Herzklappen – 336
14.7.4 Lernkontrolle – 337

14.8 Gruppe 9 – Cobaltgruppe (Co, Rh, Ir, Mt) – 338
14.8.1 Vorkommen und Herstellung – 338
14.8.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 339
14.8.3 Anwendungen – Salpetersäureherstellung, Glasfärberei, Zündkerzen – 341
14.8.4 Lernkontrolle – 343

14.9 Gruppe 10 – Nickelgruppe (Ni, Pd, Pt, Ds) – 343
14.9.1 Vorkommen und Herstellung – 344
14.9.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 345
14.9.3 Anwendungen – Münzen, Dreiwegekatalysator, Krebstherapie – 347
14.9.4 Lernkontrolle – 350

14.10 Gruppe 11 – Kupfergruppe (Cu, Ag, Au, Rg) – 350
14.10.1 Vorkommen und Herstellung – 351
14.10.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 353
14.10.3 Anwendungen – Stromleitung, Tafelsilber, Schmuck – 356
14.10.4 Lernkontrolle – 359

14.11 Gruppe 12 – Zinkgruppe (Zn, Cd, Hg, Cn) – 359
14.11.1 Vorkommen und Herstellung – 360
14.11.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 361
14.11.3 Anwendung – Dachabdeckungen, Lagerbuchsen, Energiesparlampen – 363
14.11.4 Lernkontrolle – 365

14.1 Elektronenstruktur und Eigenschaften

Während Hauptgruppenelemente ausschließlich s- und p-Orbitale mit Valenzelektronen besetzen, sind ab der 4. Periode auch d-Orbitale den Elektronen energetisch zugänglich. Somit enthält beispielsweise die 4. Periode 18 anstatt 8 Elemente wie die Perioden 2 und 3. Da die d-Orbitale der zweitäußersten Schale angehören, ähneln sich Nebengruppenelemente wesentlich stärker in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften als Hauptgruppenelemente.

Trotz ihrer Bezeichnung sind Nebengruppenmetalle von immenser kommerzieller Bedeutung und zum Teil seit dem Altertum bekannt. Sie finden Anwendung als Münzmetalle (Cu, Ag, Au), Legierungsbestandteile (Co, Ni), Stahl (Fe) und sind Cofaktoren von Vitaminen (Co) oder lebenswichtigen Proteinen wie Hämoglobin (Fe).

Schon jetzt kann festgestellt werden, dass alle Nebengruppenelemente (Abb. 14.1, braun) Metalle sind. Die Nebengruppenelemente werden deshalb auch als Nebengruppen- oder Übergangsmetalle bezeichnet. Sie gehen gerne stabile Komplexverbindungen ein, die oft farbig sind und ungewöhnliche magnetische Eigenschaften aufweisen.

Nach IUPAC-Definition sind Übergangsmetalle Elemente, die entweder von Haus aus unvollständig besetzte d-Orbitale aufweisen oder Ionen mit unvollständig besetzten d-Orbitalen bilden können.

14.1.1 Elektronenkonfiguration – Die zweitäußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt

Wie wir in ▶ Abschn. 3.3 gesehen haben, füllen Elemente mit zunehmender Ordnungszahl Orbitale ansteigender Energie sukzessive mit Elektronen auf. Die Energie nimmt gemäß dem Madelung-Schema (Abb. 3.6) in der Reihenfolge 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p (Abb. 14.2) zu.

Beim „Auffüllen" der Orbitale ist zu berücksichtigen, dass aus energetischen Gründen:

- zunächst die Orbitale mit niedrigster Energie mit Elektronen belegt werden (Madelung-Schema),
- in einem Orbital max. zwei Elektronen Platz haben (Pauli-Prinzip) und
- energetisch gleichwertige, sog. entartete Orbitale so besetzt werden, dass die größtmögliche Anzahl ungepaarter Elektronen gegeben ist (Hundsche Regel).

Hauptgruppenelemente bis einschließlich Calcium (OZ = 20, 2. Gruppe, 4. Periode) besetzen ausschließlich s- und p-Orbitale mit Elektronen. Ab der Ordnungszahl 21, dem Element Scandium, werden auch 3d-Orbitale sukzessive nach den erwähnten Regeln mit Elektronen besetzt. Da die d-Unterschale aus fünf Orbitalen besteht, gibt es ab der 4. Periode des PSE zusätzlich zu den 8 Hauptgruppenelementen 10 Übergangselemente pro Periode (Abb. 14.1, braun hinterlegt).

In der 4. Periode sind dies die zehn Elemente Scandium (Sc), Titan (Ti), Vanadium (V), Chrom (Cr), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Kupfer (Cu) und Zink (Zn). Die Übergangsmetalle der 7. Periode sind mit Ausnahme des Actiniums ohne Bedeutung, da sie zum einen in der Natur nicht vorkommen und zum anderen Halbwertszeiten von nur wenigen Sekunden aufweisen.

Die Nebengruppenzahl der 6. Gruppe besagt, dass sich die Valenzelektronen der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram aus zwei s-Elektronen und vier d-Elektronen zusammensetzen. Lediglich die Elemente der 11. Gruppe, Kupfer, Silber und Gold, weisen 10 d-Elektronen und nur ein s-Elektron auf, da eine voll

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}$H																	$_{2}$He
2	$_{3}$Li	$_{4}$Be											$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1] Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2] Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 14.1 Die Nebengruppen- oder Übergangsmetalle werden auch als d-Block-Elemente bezeichnet

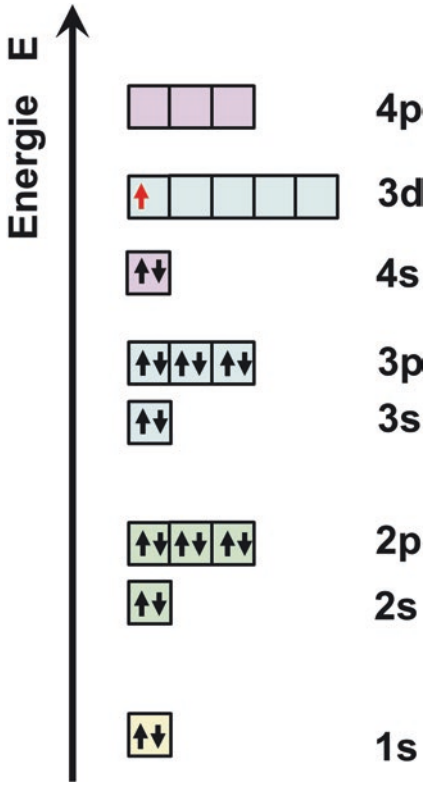


Abb. 14.2 Elektronenkonfiguration des Scandiums

besetzte d-Unterschale energetisch sehr stabil ist, sodass die $d^{10}s^1$-der d^9s^2-Konfiguration vorgezogen wird

Da Übergangsmetalle gerne Komplexverbindungen ausbilden, werden vorab Aufbau, Bindungsverhältnisse und prinzipielle Eigenschaften von Komplexverbindungen kurz beschrieben, bevor auf die einzelnen Übergangsmetalle genauer eingegangen wird.

14.1.2 Komplexverbindungen – Liganden umgeben ein Zentralatom

Komplexverbindungen bestehen aus einem Zentralatom (Abb. 14.3, rot) und mehreren Liganden (Abb. 14.3, grün). Das Zentralatom ist meist ein Übergangsmetall (z. B. Ni) oder -ion (z. B. Fe^{2+}). Die Liganden können Moleküle (z. B. NH_3), Atom- (z. B. Cl^-) oder Molekülionen (z. B. CN^-) sein.

Die Anzahl der Liganden wird als Koordinationszahl (KZ) bezeichnet. Einzähnige Liganden nehmen eine Koordinationsstelle ein, während mehrzähnige Liganden mehrere Koordinationsstellen am zentralen Metallatom belegen. Mehrzähnige Liganden bilden stabilere Komplexe (Chelateffekt, ▶ Abschn. 4.5.2) als einzähnige Liganden.

Die geometrische Struktur von Übergangsmetallkomplexen lässt sich in den meisten Fällen aus dem VSEPR-Modell (▶ Abschn. 4.3.2) ableiten. Am häufigsten kommen Übergangsmetallkomplexe mit oktaedrischer (ML_6), tetraedrischer (ML_4) und quadratisch planarer Koordinationsgeometrie (ML_4) vor.

14.1.3 Komplexverbindungen – Aufbau, Bindungstyp, 18-Elektronen-Regel

Während bei kovalenten Bindungen (▶ Abschn. 4.3) die beteiligten Atome je ein Elektron zum bindenden Elektronenpaar beisteuern, sind es in Komplexverbindungen ausschließlich die Liganden, die jeweils ein komplettes Elektronenpaar für die Koordinativbindung bereitstellen. Eine Komplexbindung kann somit auch als Lewis-Säure-Base-Reaktion (▶ Abschn. 10.3) angesehen werden, wobei die Liganden als Lewis-Base (Elektronenpaardonator) und das Zentralatom (Übergangsmetall) als Lewis-Säure (Elektronenpaarakzeptor) fungieren. Des Öfteren wird diese koordinative Bindung von Ligand (L) zu Metall (M) mithilfe eines Pfeiles veranschaulicht (M ← IL). Der senkrechte Strich neben dem Ligandensymbol L repräsentiert ein nichtbindendes Elektronenpaar. Die Erklärung der Komplexbindung als ausschließliche Lewis-Säure-Base-Reaktion ist zwar anschaulich aber die tatsächlichen Bindungsverhältnisse sind meist komplexer. So kann beispielsweise auch Rückbindung vom Metallatom in die leeren antibindenden MO-Orbitale des Liganden einen betrachtlichen Anteil zur Komplexbindung beitragen (▶ Abschn. 14.5.2.2.5).

Komplexverbindungen mit voll besetzten Valenzorbitalen (1s-, 5d-, 3p-Orbitale) des Zentralatoms sind sehr stabil. In Analogie zu der Edelgaskonfiguration oder der 8-Elektronen-Regel der Hauptgruppenelemente gilt für Übergangsmetalle somit die 18-Elektronen-Regel mit der Elektronenkonfiguration $s^2d^{10}p^6$. Übrigens entspricht die Gruppenzahl eines Nebengruppenelements der Anzahl an Valenzelektronen (s- und d-Elektronen), die ein Übergangsmetall für die 18 Vlenzelektronen zur Verfügung stellt. Abweichungen von der 18-Elektronen-Regel bei Ubergangsmetallkomplexen

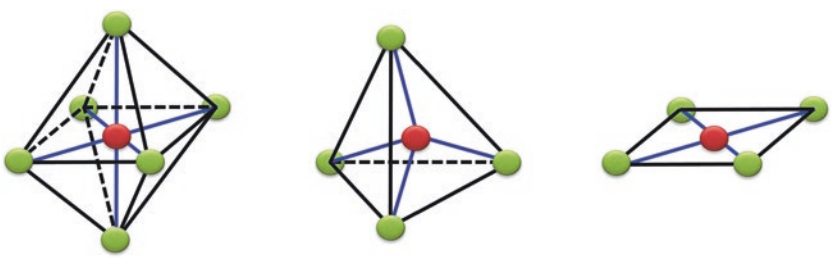


Abb. 14.3 Geometrische Struktur von oktaedrischen, tetraedrischen und quadratisch planaren Komplexen

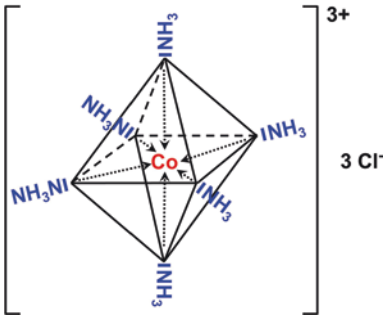


Abb. 14.4 Oktaederstruktur von Hexaammincobalt(+III)-chlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

sind wesentlich häufiger als von der 8-Elektronen-Regel der Hauptgruppenelemente.

Anhand von Hexaammincobalt(+III)-chlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, sollen die elektronischen Verhältnisse veranschaulicht werden. Das Zentralteilchen des Komplexes ist ein dreifach positiv geladenes Cobaltkation, das von sechs Ammoniakmolekülen als Liganden oktaedrisch umgeben ist (Abb. 14.4). Die drei Chloridanionen sind nicht Teil des Komplexes und werden deshalb außerhalb der eckigen Klammer geschrieben. Sie kompensieren die Ladung des kationischen Komplexes.

Die sechs Ammoniakliganden umgeben das zentrale Cobaltkation oktaedrisch. Die Anzahl an Valenzelektronen am Cobaltkation errechnet sich wie folgt:

- Cobalt (9. Gruppe) bringt von Haus aus 9 Valenzelektronen ein.
- Da Cobalt im Komplex dreifach positiv geladen ist, müssen drei Elektronen abgezogen werden.
- Jeder Ammoniakligand bringt zwei Elektronen über ein freies Elektronenpaar in die Komplexbindung ein. Sechs Ammoniakliganden ergeben somit 12 Elektronen.
- Die Anzahl der Valenzelektronen des Cobaltkations ergibt sich somit zu: $9 - 3 + 6 \cdot 2 = 18$.
- Somit ist Hexaammincobalt(+III)-chlorid ein stabiler 18-Elektronen-Übergangsmetallkomplex.

Nomenklatur von Komplexverbindungen

In der chemischen Formelschreibweise wird die Komplexeinheit in eckigen Klammern zusammengefasst, wobei das Zentralatom vor den Liganden geschrieben wird. Liegen unterschiedliche Liganden vor, so werden diese in alphabetischer Reihenfolge angegeben.
Soll der Name einer Komplexverbindung ausgeschrieben werden, ist wie folgt zu verfahren:

- Kationische Komplexe, z. B. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}\ SO_4^{2-}$:
  - Anzahl der Liganden (Mono, Di, Tri, Tetra, Penta, Hexa), im Beispiel: Tetra,
  - Name des Liganden, wenn anionisch wird ein o angehängt, z. B. acqua (H_2O), ammin (NH_3), carbonyl (CO), chloro (Cl^-), im Beispiel: ammin,
  - Name des Zentralteilchens (cobalt, eisen, …), im Beispiel: kupfer,
  - Oxidationszahl des Zentralteilchens in Klammern als römische Ziffer, z. B. (+I), hier: (+II),
  - Name des Anions, z. B. -chlorid, -sulfat, -nitrat, hier: -sulfat,
  - Die korrekte Bezeichnung für $[Cu(NH_3)_4]^{2+}\ SO_4^{2-}$ist somit Tetraamminkupfer(+II)-sulfat.
- Anionische Komplexe, z. B. $2\ K^+\ [Co(Cl)_4]^{2-}$:
  - Name des Kations, z. B. Natrium, Calcium, hier: Kalium,
  - Anzahl der Liganden (mono, di, tri, tetra, penta, hexa), hier: tetra,
  - Name des Liganden, wenn anionisch wird ein o angehängt, z. B. acqua (H_2O), ammin (NH_3), carbonyl (CO), chloro (Cl^-), hier: chloro,
  - Name des Zentralteilchens (cobalt, eisen, …), hier: cobalt,
  - Anhängen der Endung at,
  - Oxidationszahl des Zentralteilchens in Klammern als römische Ziffer, z. B. (+I), hier: (+II),
  - Die korrekte Bezeichnung für $2\ K^+\ [Co(Cl)_4]^{2-}$ ist somit Kaliumtetrachlorocobaltat(+II).

14.1.4 Komplexverbindungen – Ligandenfeldtheorie erklärt Magnetismus und Farbe

Das oft außergewöhnliche magnetische Verhalten und die Farbigkeit von Übergangsmetallsalzen lässt sich mithilfe der Ligandenfeldtheorie erklären. Kurz gesagt beschreibt die Ligandenfeldtheorie die energetische Aufspaltung der fünf d-Orbitale des Metallzentralatoms, in denen sich die Valenzelektronen der Übergangsmetalle befinden, durch elektrostatische Wechselwirkung mit den räumlich orientierten Liganden.

14.1.4.1 Prinzip

Das Prinzip der Ligandenfeldtheorie wird am Beispiel eines oktaedrischen Komplexes (ML_6, Abb. 14.5) erklärt. Ohne Ligandenfeld weisen die fünf d-Orbitale des zentralen Übergangsmetallatoms (rote Kugel) die gleiche Energie auf (gelbe Kasten). Man sagt, die d-Orbitale sind energetisch entartet. Werden die sechs Liganden L mit ihren freien Elektronenpaaren (grüne Kugeln) vom positiv geladenen Zentralatom M angezogen, dann erfolgt eine unterschiedliche elektrostatische Wechselwirkung der Ligandenelektronen mit den fünf d-Orbitalen des Zentralatoms aufgrund der unterschiedlichen geometrischen Orientierung der d-Orbitale.

14.1.4.2 Ligandenfeldaufspaltung

Die elektrostatische Wechselwirkung der annähernden Liganden mit dem d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbital auf den Koordinatenachsen ist

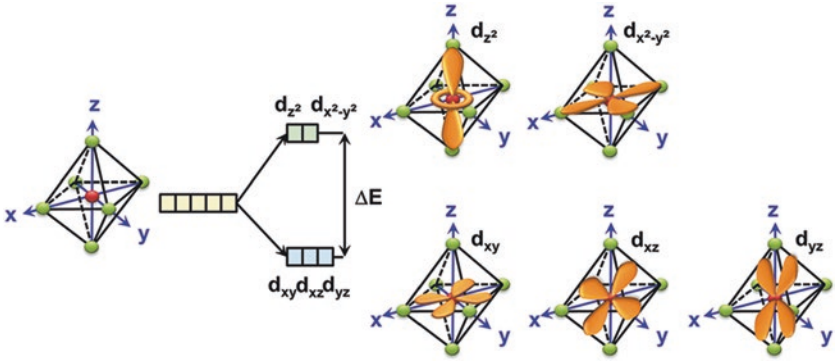


Abb. 14.5 Aufspaltung der fünf d-Valenzorbitale eines oktaedrischen Übergangsmetallkomplexes (ML_6)

intensiv, da die Orbitallappen direkt in Richtung der Liganden orientiert sind, sodass sie energetisch angehoben werden (grüne Kasten in Abb. 14.5). Die drei d-Orbitale (d_{xy}, d_{yz}, d_{yz}), deren Lappen zwischen den Koordinatenachsen liegen und nicht direkt den Liganden zugewandt sind, zeigen keine so starke Wechselwirkung mit den Elektronenpaaren der Liganden, sodass sie energetisch tiefer zu liegen kommen (hellblaue Kasten).

Die Größe der Aufspaltung (Δ*E*) ist empirisch zu bestimmen und nimmt mit:

- der Anzahl der Liganden L zu, da dadurch eine stärkere Wechselwirkung mit den d-Orbitalen auftritt;
- der Oxidationszahl des Metallkations zu, da mit zunehmender positiver Ladung des Metalls die Liganden stärker angezogen werden, was eine stärkere Wechselwirkung der Liganden mit den d-Orbitalen zur Folge hat. So beträgt Δ*E* für $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ca. 125 kJ/mol und für $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ca. 165 kJ/mol;
- der Größe des zentralen Metallkations zu, so verhält sich die Ligandenfeldaufspaltung von Ni^{2+} zu Pd^{2+} zu Pt^{2+} wie 1 zu 1,5 zu 2.

Selbstverständlich hängt die Ligandenfeldaufspaltungsenergie (Δ*E*) von der Art der Liganden ab. Vergleich von spektroskopischen Messungen zeigt, dass Δ*E* in der Reihenfolge $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O^- < NH_3^- < CN^- < CO$ zunimmt. So beträgt Δ*E* für $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ca. 125 kJ/mol und für $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ca. 395 kJ/mol

14.1.4.3 Farbe

Über die Ligandenfeldaufspaltung, d. h. den Energieunterschied (Δ*E*) zwischen den d-Orbitalen, lässt sich die Farbe von Übergangsmetallsalzen erklären, da der Energieunterschied Δ*E* zwischen den d-Orbitalen (d-d-Übergang) bereits durch optisches Licht überbrückt werden kann.

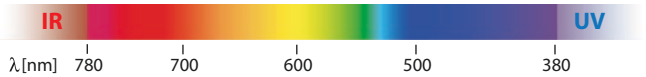


Abb. 14.6 Optisches Spektrum – das menschliche Auge kann Licht der Wellenlänge 380 bis 780 nm wahrnehmen (© natros/Fotolia)

Sonne strahlt weißes Licht aus, das die drei Farbzapfen (rot, grün, blau) des menschlichen Auges simultan anregt. Es enthält elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm (Abb. 14.6). Absorbieren Übergangsmetallkomplexe einen Teil des Spektrums, so erscheint das Salz nicht mehr weiß, sondern in der Komplementärfarbe zu der absorbierten Strahlung (Abb. 14.7b).

So ist eine Lösung des oktaedrischen Komplexes $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ magentafarben, da das komplementäre grüne Licht (λ = 500 nm) das einzelne Elektron des Ti^{3+}-Ions von den „blauen" in die „grünen" d-Orbitale (Abb. 14.5) anhebt. Grünes Licht von λ = 500 nm entspricht einer Feldaufspaltungsenergie (Δ*E*) von 239 kJ/mol.

$$\Delta E = N_A \cdot h \cdot c/\lambda$$
$$= (6{,}022 \cdot 10^{23}\ 1/\text{mol} \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^{8}\ \text{m/s}) / 500 \cdot 10^{-9}\text{m}$$
$$= 239.251\ \text{J/mol} \approx 239\ \text{kJ/mol}$$

Δ*E*: Ligandenfeldaufspaltungsenergie, kJ/mol
N_A: Avogadrozahl, Naturkonstante, 1/mol
h: Planckssches Wirkungsquantum, Naturkonstante, J · s
c: Lichtgeschwindigkeit, Naturkonstante, m/s
λ: Wellenlänge, m

14.1.4.4 Magnetismus

Magnetismus und dessen Kräfte sind uns aus dem Alltag vertraut. Polarlichter, Navigation, Elektromotoren, Supraleiter wären ohne Magnetismus nicht denkbar. Generell wird zwischen Dia-, Para- und Ferromagnetismus unterschieden (▶ Exkurs 14.1). Prinzipiell zeigt jede Materie diamagnetische Eigenschaften, die jedoch vom Para- oder Ferromagnetismus überlagert werden kann.

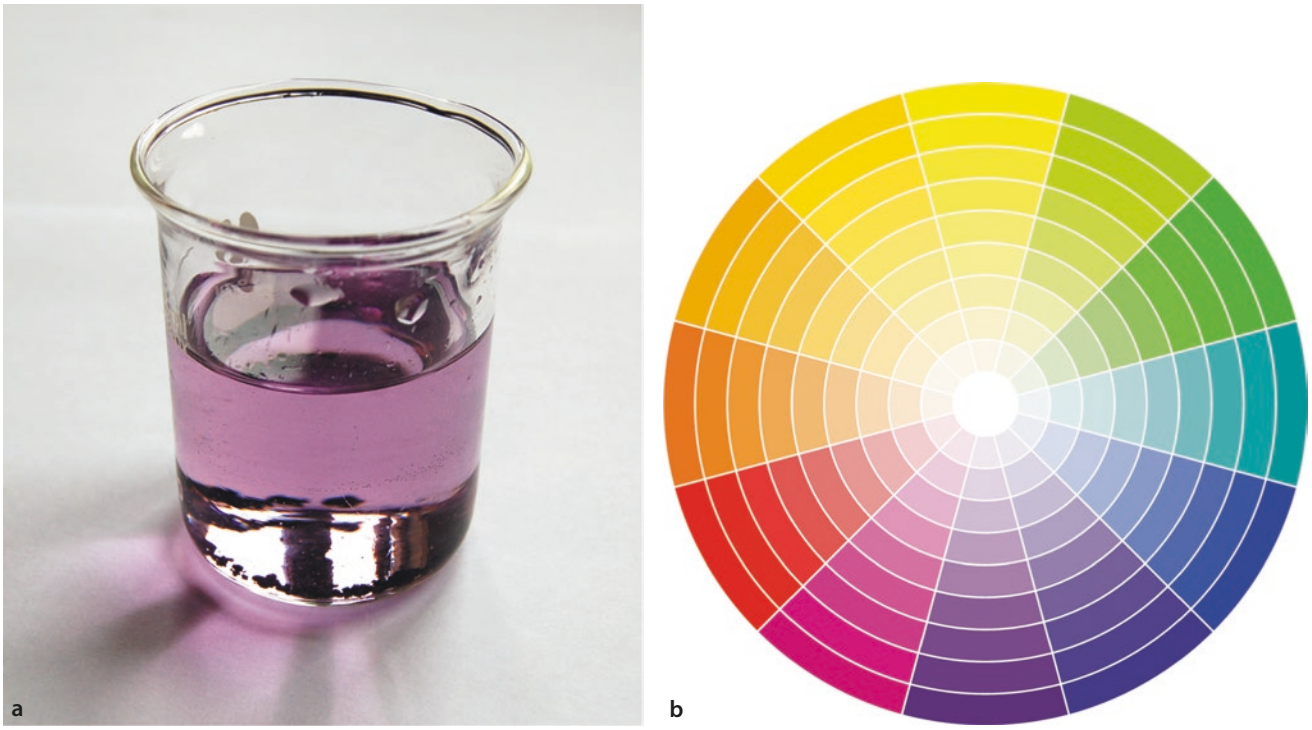


Abb. 14.7 Hexaaquatitan(III)-Lösung (© **a** Benjah-bmm27 – Hexaaquatitanium(III)-solution, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexaaquatitanium(III)-solution.jpg), Farbenkreis mit Komlementärfarben (© **b**, pico/Fotolia)

Exkurs 14.1

Diamagnetismus – Paramagnetismus – Ferromagnetismus

Diamagnetisches Verhalten weisen alle Stoffe auf. Diamagnetische Stoffe haben ausschließlich abgepaarte Elektronenspins. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird in den Atomen ein dem äußeren Magnetfeld entgegen gerichtetes Magnetfeld induziert, sodass das äußere Magnetfeld geschwächt wird.

Paramagnetische Stoffe weisen ungepaarte Elektronen auf (z. B. Sauerstoff, ► Abschn. 12.6.1.1.2). Paramagnetismus wird durch den ungepaarten Spin von Elektronen, also durch die Drehung von Elektronen um die eigene Achse, und durch den Bahndrehimpuls, d. h. das Kreisen von Elektronen um den Atomkern, hervorgerufen. Die einzelnen ungepaarten Elektronen verhalten sich wie winzige Stabmagnete und richten sich beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes gleichgerichtet aus, sodass das Magnetfeld verstärkt wird. Allerdings erfolgt zum Unterschied von ferromagnetischen Stoffen keine Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Atomen, also keine intern gekoppelte Ausrichtung.

Während Dia- und Paramagnetismus auch bei gasförmigen und gelösten Stoffen beobachtet werden, kann Ferromagnetismus nur in fester Materie auftreten. In ferromagnetischen Stoffen sind von Haus aus die Elektronenspins zahlreicher Atome miteinander gekoppelt und parallel ausgerichtet (Weißsche Bezirke). Allerdings sind die Weißschen Bezirke im Normalfall statistisch verteilt, sodass kein Magnetismus vorliegt. Erst durch ein äußeres Magnetfeld richten sich die einzelnen Weißschen Bezirke wie kleine Stabmagnete parallel aus, wodurch das äußere Magnetfeld immens verstärkt wird. Da dieser Effekt erstmalig bei Eisen (lat. *ferrum*) beobachtet wurde, spricht man von Ferromagnetismus, der dem umgangssprachlichen Phänomen des Magnetismus entspricht. Bei Raumtemperatur zeigen nur die Elemente Eisen, Cobalt und Nickel ferromagnetische Eigenschaften. Bei hohen Temperaturen (Curie-Temperatur) werden alle ferromagnetischen Stoffe paramagnetisch, weil die thermische Bewegung energiereicher ist als die parallele Orientierung der Weißschen Bezirke.

Während die Wechselwirkung von dia- und paramagnetischen Stoffen mit Magnetfeldern schwach ist, üben ferromagnetische Stoffe millionenfach höhere Kräfte aus.

Um das magnetische Verhalten von oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen verstehen zu können, wird das Schema der Ligandenfeldaufspaltung (Abb. 14.8) benötigt, nach dem die Anzahl der Elektronen in den d-Orbitalen des Zentralmetallkations auf die aufgespaltenen d-Orbitale verteilt wird (s. u.). Allgemein gilt, dass der Paramagnetismus umso stärker ist, je mehr ungepaarte Elektronen sich in den d-Orbitalen des Metallkations befinden.

Am Beispiel der beiden Eisen(II)-Komplexe $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ und $K_4[Fe(CN)_6]$ kann deren unterschiedliches magnetisches Verhalten mithilfe der unterschiedlich starken Ligandenfeldaufspaltung erklärt werden. Eisen ist ein Element der achten Gruppe

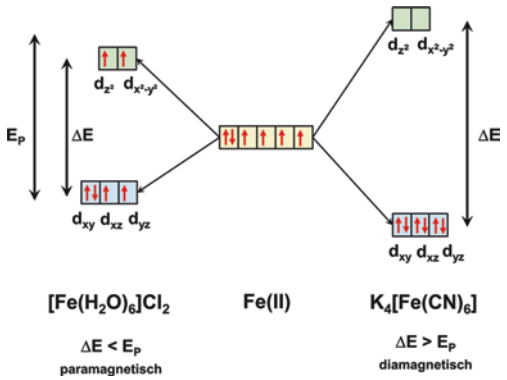


Abb. 14.8 Eisen(II)-Komplexe – High-Spin-Komplex (*links*) und Low-Spin-Komplex (*rechts*)

(Abb. 14.1), somit befinden sich bei zweiwertigen Eisenkationen sechs (8−2 = 6) Elektronen in den fünf d-Orbitalen. Während die H_2O-Liganden in $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ eine Ligandenfeldaufspaltung von lediglich 125 kJ/mol (ΔE) ergeben, verursachen die CN^--Liganden in $[Fe(CN)_6]^{4-}$ eine Ligandenfeldaufspaltung von 395 kJ/mol (ΔE).

Gemäß Abb. 14.8 (links) werden die sechs Elektronen der Fe(II)-Ionen bei der geringen Ligandenfeldaufspaltung möglichst gleichmäßig auf die fünf d-Orbitale aufgeteilt (High-Spin-Komplex), während durch die starke Ligandenfeldaufspaltung in $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Abb. 14.8 rechts) sich die sechs Elektronen in den drei tiefer liegenden d-Orbitalen abpaaren (Low-Spin-Komplex).

$[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ weist somit vier ungepaarte Elektronen auf und ist stark paramagnetisch, während $K_4[Fe(CN)_6]$ über keine ungepaarten Elektronen verfügt und somit rein diamagnetischen Charakter hat.

Somit liegt ein High-Spin-Komplex immer dann vor, wenn die Ligandenfeldaufspaltungsenergie kleiner ist als der Energiebetrag ($E_P \approx 300$ kJ/mol), der aufgebracht werden muss, um zwei Elektronen in ein gemeinsames Orbital zu zwängen ($\Delta E < E_P$). Low-Spin-Komplexe bilden sich, wenn die Ligandenfeldaufspaltungsenergie größer ist als die Elektronenpaar-Bildungsenergie ($\Delta E > E_P$).

Da die Ligandenfeldaufspaltung für 4d- (5. Periode) und 5d-Nebengruppenmetalle (6. Periode) größer ist als Ep, bilden diese Übergangsmetalle stets Low-Spin-Komplexverbindungen aus, unabhängig vom Liganden. Für die 3d-Nebengruppenmetalle (4. Periode) hängt die Ligandenfeldaufspaltung vor allem von zwei Faktoren ab:

- insbesondere von der Art des Liganden: $I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < H_2O < NH_3 < CN^- < CO$ (spektrochemische Reihe). Links stehende Liganden generieren eine schwache Ligandenfeldaufspaltung, rechts stehende eine starke Aufspaltung;
- je höher die Ladungsdichte am Metallzentralatom, desto größer ist die Ligandenfeldaufspaltung:

$$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < V^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+}.$$

14.1.5 Vergleich von Nebengruppenmetallen mit Hauptgruppenmetallen

Alle Nebengruppenelemente verfügen über metallischen Charakter. Sie reagieren mit elektropositiven Elementen wie z. B. Wasserstoff endotherm zu Hydriden und mit elektronegativen Elementen wie Sauerstoff exotherm zu Oxiden. Mit Metallen ergeben sie Legierungen.

Die Gruppennummer der Hauptgruppenmetalle entspricht der maximalen Oxidationsstufe, dies ist für Nebengruppenmetalle nur für die Elemente der 3. bis 8. Nebengruppe zutreffend. Ab der 9. Gruppe werden nicht mehr alle Elektronen der d-Orbitale zur Ausbildung von Bindungen herangezogen.

Die Elemente der 11. Gruppe (Cu, Ag, Au) bevorzugen die Oxidationsstufe +I und die Elemente der 12. Gruppe die Oxidationszahl +II, was der besonderen Stabilität der voll besetzten d-Unterschale geschuldet ist. Generell wechseln Nebengruppenmetalle relativ leicht von einer Oxidationsstufe in die andere, während Hauptgruppenmetalle höchstens in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Während Hauptgruppenmetalle mit zunehmender Ordnungszahl kleinere Oxidationszahlen bevorzugen (Inertes Elektronenpaar, ▶ Exkurs 13.3), verhält es sich für Nebengruppenmetalle *vice versa*.

Während Hauptgruppenmetalle meist farblose, diamagnetische Salze bilden, ergeben Nebengruppenmetalle oft farbige, paramagnetische Übergangsmetallkomplexe (d-d-Elektronenübergänge, ▶ Abschn. 14.1.4).

Vergleicht man die Metalle der 1. Nebengruppe – gleichbedeutend mit der Gruppenzahl 11 – mit den Metallen der 1. Hauptgruppe, so stellt man fest, dass die Elemente Kupfer, Silber und Gold hohe Schmelz- und Siedepunkte und Dichten (Schwermetalle) aufweisen. Die Metalle sind wenig reaktiv, sodass sie auch gediegen in der Natur vorkommen. Falls sie Reaktionen eingehen, neigen sie zur Ausbildung von Komplexen, die in Wasser unlöslich sind.

Die Metalle der 1. Hauptgruppe (Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Francium) dagegen zeigen tiefe Schmelz- und Siedepunkte, haben geringe Dichten (Leichtmetalle) und sind hochreaktiv. Alkalimetalle reagieren meist zu Salzen, die fast alle gut wasserlöslich sind.

14.1.6 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Nebengruppenelement, Madelung-Schema, Komplexverbindung, 18-Elektronen-Regel, Ligandenfeldtheorie, Ligandenfeldaufspaltung, optisches Spektrum, Diamagnetismus, Paramagnetismus, Ferromagnetismus.

Verständnisfragen

Übung 1

Wie lautet die Definition von Nebengruppenmetallen?

Übung 2
Wie viele Nebengruppenmetalle gibt es in einer Periode? Wodurch wird die Anzahl begründet?

Übung 3
Warum sind sich Nebengruppenmetalle ähnlicher als Hauptgruppenelemente?

Übung 4
Warum gibt es Nebengruppenmetalle erst ab der 4. Periode?

Übung 5
Was sind Komplexverbindungen? Wie ist deren Aufbau? Erklären Sie die Natur der Komplexverbindung.

Übung 6
Benennen Sie die Komplexe $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na[AuCl_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ nach der IUPAC-Nomenklatur.

Übung 7
Erklären Sie das Prinzip der Ligandenfeldtheorie und der Ligandenfeldaufspaltung in einem oktaedrischen Ligandenfeld.

Übung 8
Die Lösung eines Übergangsmetallsalzes ist gelb. Schätzen Sie die Ligandenfeldaufspaltungsenergie (ΔE) ab.

Übung 9
Was ist Ferro-, Para- und Diamagnetismus?

Übung 10
Erklären Sie, warum $K_4[Fe(CN)_6]$ diamagnetisch ist, während $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ paramagnetische Eigenschaften aufweist.

14.2 Gruppe 3 – Scandiumgruppe (Sc, Y, La, Ac)

Die 3. Gruppe (1. Nebengruppe) oder Scandiumgruppe (Abb. 14.9) besteht aus den Elementen Scandium (Sc), Yttrium (Y), Lanthan (La) und Actinium (Ac). Sie weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^1 auf, sodass sie in chemischen Verbindungen die Oxidationsstufe +III eingehen.

14.2.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Fluoriden mit Calcium

Die Elemente sind gar nicht so selten, kommen aber weit verstreut vor. Scandium ist in der Regel mit Yttrium und anderen Seltenerdmetallen (▶ Abschn. 15.2.1) vergesellschaftet. Das bedeutendste Scandiummineral ist das silicatische Thortveitit ($(Sc,Y)_2Si_2O_7$). Weltweit gibt es nur eine Lagerstätte, die gezielt auf Scandium ausgebeutet wird. Xenotim ($Y(PO_4)$) ist das bedeutendste Yttriummineral. Die wichtigsten Lanthanminerale sind Monazit und Bastnäsit mit einem Lanthananteil bis zu 30 %. Actinium ist eines der seltensten Elemente überhaupt, sodass es für die wenigen technischen Anwendungen im Kernreaktor durch Bestrahlung von Radium mit Neutronen erzeugt wird.

Zur Isolierung der Scandiumelemente werden die Erze zerkleinert und in konzentrierter Schwefelsäure bei 130 °C über mehrere Stunden aufgeschlossen. Aus der Lösung werden die Elemente Yttrium, Scandium und Lanthan mit Oxalsäure ausgefällt. Nach Auftrennung durch Ionenaustausch (▶ Abschn. 7.3) werden die Oxalate zu Oxiden (M_2O_3) geglüht und diese mit Flusssäure in Fluoride ($M_2O_3 + 6\,HF \rightarrow 2\,MF_3 + 3\,H_2O$) überführt.

Die Metalle können schließlich durch Reduktion der Fluoride mit Calcium oder Magnesium freigesetzt werden (Abb. 14.10).

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1] Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2] Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 14.9 Die Elemente der 3. Gruppe (Scandiumgruppe) weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^1 auf

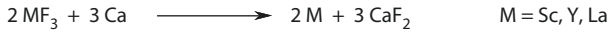


Abb. 14.10 Herstellung der Scandiummetalle aus den Fluoridsalzen durch Reduktion mit Calcium

Weltweit werden jährlich nur wenige Tonnen Scandium und Yttrium verarbeitet. Lanthan und Lanthanoxid (La_2O_3) werden dagegen in Mengen von über 10.000 t benötigt.

14.2.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

Alle Elemente der Scandiumgruppe sind weiche silbrigweiß glänzende Metalle und weisen in chemischen Verbindungen die Oxidationsstufe +III auf (Tab. 14.1). Der elektropositive, metallische Charakter nimmt von Scandium zu Lanthan zu. Die Metalle sind reaktionsfreudig und in fein verteilter Form pyrophor. Zusammen mit den Lanthanoiden (▶ Kap. 15) werden Scandium, Yttrium und Lanthan als Seltenerdmetalle bezeichnet.

An Luft passivieren sich die Metalle. Erst bei höherer Temperatur oxidieren sie zu den dreiwertigen Oxiden (M_2O_3), wobei große Mengen Energie freigesetzt werden (exotherme Reaktion). Abbildung 14.11 zeigt typische Reaktionen der Elemente der Scandiumgruppe.

Die Metalle sind gut löslich in nichtoxidierenden Säuren wie Salzsäure, aber unlöslich in oxidierenden Säuren wie Salpetersäure, da Passivierung eintritt. Mit heißem Wasser reagieren die Metalle zu den dreiwertigen Hydroxiden ($M(OH)_3$) und Wasserstoff. Der alkalische Charakter nimmt in der Reihenfolge $Sc(OH)_3 < Y(OH)_3 < La(OH)_3$ zu. Mit den Halogenen Fluor, Chlor, Brom und Iod bilden sich die dreiwertigen Halogenide (MX_3). Die Chloride (MCl_3) ergeben in Natriumchloridlösung die oktaedrischen Komplexverbindungen $Na_3[MCl_6]$ mit M = Sc, Y, La.

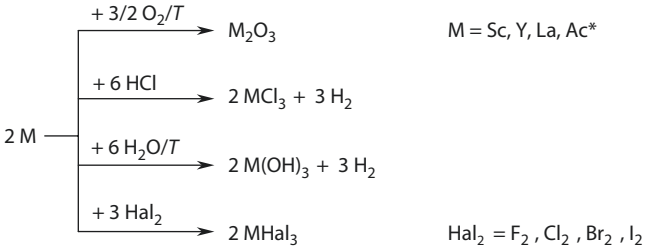


Abb. 14.11 Typische Reaktionen der Scandiummetalle

14.2.3 Anwendungen – Leichtlegierungen, Farbstofflaser, Zündsteine

Aluminium-Scandium-Leichtmetalllegierungen sind leicht (2,8 g/cm³), hart und formbar. Mit einem Scandiumgehalt von maximal 2 % werden solche Legierungen in der Luft- und Raumfahrtindustrie und für Fahrradrahmen (Abb. 14.12) verwendet.

Yttrium erhöht die Standdauer von Elektroden von Zündkerzen (Abb. 14.13). Yttriumvanadat (YVO_4) bildet den roten fluoreszierenden Leuchtstoff für Monitore. Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) ist die Matrix des aktiven Mediums von Feststofflasern und findet Verwendung in weißen LED-Lichtern. Da Yttrium kaum mit Neutronen wechselwirkt, wird es als Mantelmaterial für Kernbrennstäbe verwendet. Yttrium ergibt mit Kupfer und Barium Phasen, die bis –180 °C supraleitfähig sind, also den elektrischen Strom ohne Widerstand leiten.

Lanthan wird zusammen mit Cobalt ($LaCo_5$) zur Herstellung starker Permanentmagneten benötigt. Lanthan-Nickel-Legierung ($LaNi_5$) ist ein hervorragender Wasserstoffspeicher. Aus Titan-Lanthan-Legierungen werden gut sterilisierbare chirurgische Geräte mit geringer allergener Wirkung gefertigt.

Tab. 14.1 Physikalische Eigenschaften von Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium

Element	Sc	Y	La	Ac
Kernladungszahl	21	39	57	89
Relative Atommasse [g/mol]	44,96	88,91	138,91	227,03
Elektronegativität	1,4	1,2	1,1	1,1
Metallradius [pm]	161	178	187	188
Ionenradius [pm]	89 (III,6)	104 (III,6)	117 (III,6)	81 (III,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	631	616	538	499
Oxidationszahl	+III	+III	+III	+III
Siedepunkt [°C]	2832	3337	3457	3200
Schmelzpunkt [°C]	1539	1523	921	1050
Dichte [g/cm³]	2,99	4,47	6,16	10,07
Entdecker	Nilson, 1879	Gadolin, 1794	Mosander, 1839	Debieme, 1899
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	22	33	30	10^{-9}

Abb. 14.12 Scandiumverstärkte Fahrradrahmen sind bei gleicher Festigkeit 15 % leichter als reine Aluminiumrahmen (© Orchinnkov Vladimir/Shutterstock)

Abb. 14.13 Die Mittelelektroden von Zündkerzen haben dank Yttrium eine hohe Standfestigkeit (© pioneer111/Fotolia)

Lanthanoxidgläser weisen hohe Lichtbrechung auf und werden für hochwertige Kameralinsen und Brillengläser eingesetzt. Kommerzielle Bedeutung hat Lanthan als Katalysatorzusatz für das katalytische Cracken von Erdöl.

Actinium hat aufgrund seiner Radioaktivität und geringen Halbwertszeit kaum kommerzielle Anwendungen gefunden.

14.2.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Vergesellschaftete Metalle, Seltenerdmetalle, Lanthanoide.

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente bilden die Scandiumgruppe?

Übung 2
Welche Metalle zählen zu den Seltenerdmetallen? Sind diese wirklich so selten? Wenn nein, warum werden sie als solche bezeichnet?

Übung 3
Bestimmen Sie die Elektronenkonfiguration von Scandium nach dem Madelungschema.

Übung 4
Wie verhält sich der alkalische Charakter der Hydroxide innerhalb der Scandiumgruppe?

Übung 5
Was sind die Hauptanwendungen des Metalls Yttrium?

14.3 Gruppe 14 – Titangruppe (Ti, Zr, Hf, Rf)

Die 4. Gruppe (2. Nebengruppe) (Abb. 14.14) oder Titangruppe besteht aus den natürlichen Elementen Titan (Ti), Zirconium (Zr) und Hafnium (Hf). Sie weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^2 auf, sodass sie in chemischen Verbindungen fast ausschließlich die Oxidationsstufe +IV eingehen. Das mit hohem Aufwand künstlich erzeugte Rutherfordium (Rf) hat keine kommerzielle Bedeutung.

14.3.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Chloriden mit Magnesium

Titan ist ein häufig vorkommendes Element und hat einen Anteil von 5,7 g/t an der Erdkruste. Zirconium (0,2 g/t) und Hafnium (0,004 g/t) sind weitaus seltener. Titandioxid (TiO_2) ist in der Natur in Form von drei Mineralen, Anatas, Brookit und Rutil, anzutreffen. Weitere Titanminerale von kommerzieller Bedeutung sind Ilmenit ($FeO \cdot TiO_2$) und Perowskit ($CaO \cdot TiO_2$).

Zirkon ($ZrSiO_4$) ist mit 4,4 Mrd. Jahren das älteste Mineral der Erde. Es ist das einzige Mineral, aus dem Zirconium kommerziell hergestellt wird.

Reine Hafniumminerale sind nicht bekannt. Hafnium kommt stets vergesellschaftet mit Zirconium vor. Der Hafniumanteil in Zirconiummineralen beträgt bis zu 5 % relativ zum Zirconiumgehalt.

Die Elemente können nicht durch Reduktion der Metalloxide mit Kohlenstoff hergestellt werden, da dabei die Metallcarbide (MC, M = Ti, Zr, Hf) anfallen würden. Deshalb werden alle drei Elemente durch Reduktion der Metallchloride mit Magnesium (Kroll-Prozess) erzeugt und bei Bedarf nach dem Arkel-de-Boer-Verfahren gereinigt.

14.3.1.1 Kroll-Prozess

Zur Herstellung von Titan gelangt insbesondere das Mineral Ilmenit ($FeTiO_3$) zum Einsatz. Im ersten Reaktionsschritt wird durch Schwefelsäureausschluss lösliches $Ti_2(SO_4)_3$ und Eisensulfat ($FeSO_4$) erhalten. Beim Abkühlen kristallisiert das schwerer lösliche Eisensulfat aus. Aus der resultierenden Titansulfatlösung fällt nach Hydrolyse (Wasserzugabe) weißes Titandioxid (TiO_2) aus.

Periodenzahl \ Gruppenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}H$																	$_{2}He$
2	$_{3}Li$	$_{4}Be$											$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$	$_{10}Ne$
3	$_{11}Na$	$_{12}Mg$											$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$
4	$_{19}K$	$_{20}Ca$	$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$	$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$	$_{36}Kr$
5	$_{37}Rb$	$_{38}Sr$	$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc$*	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$	$_{47}Ag$	$_{48}Cd$	$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{53}I$	$_{54}Xe$
6	$_{55}Cs$	$_{56}Ba$	$_{57}La$[1]	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$	$_{79}Au$	$_{80}Hg$	$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi$*	$_{84}Po$*	$_{85}At$*	$_{86}Rn$*
7	$_{87}Fr$*	$_{88}Ra$*	$_{89}Ac$*[2]	$_{104}Rf$*	$_{105}Db$*	$_{106}Sg$*	$_{107}Bh$*	$_{108}Hs$*	$_{109}Mt$*	$_{110}Ds$*	$_{111}Rg$*	$_{112}Cn$*	$_{113}Nh$*	$_{114}Fl$*	$_{115}Mc$*	$_{116}Lv$*	$_{117}Ts$*	$_{118}Og$*

[1]Lanthanoide	$_{58}Ce$	$_{59}Pr$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm$*	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$	$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Yb$	$_{71}Lu$
[2]Actinoide	$_{90}Th$*	$_{91}Pa$*	$_{92}U$*	$_{93}Np$*	$_{94}Pu$*	$_{95}Am$*	$_{96}Cm$*	$_{97}Bk$*	$_{98}Cf$*	$_{99}Es$*	$_{100}Fm$*	$_{101}Md$*	$_{102}No$*	$_{103}Lr$*

Abb. 14.14 Die Elemente der 4. Gruppe (Titangruppe) weisen die Elektronenkonfiguration s^2d^2 auf

$$TiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 \xrightarrow{1000\,°C} TiCl_4 + 2\,CO$$

$$TiCl_4 + 2\,Mg \xrightarrow{700\,°C/Ar} Ti + 2\,MgCl_2$$

Abb. 14.15 Gewinnung von Titan durch Reduktion von Titantetrachlorid mit Magnesium (Kroll-Prozess)

Im Kroll-Prozess (Abb. 14.15) wird Titandioxid mit Chlor und Kohle im Wirbelbett bei 1000 °C zu Titantetrachlorid ($TiCl_4$, Sdp. 136 °C) umgesetzt. Nach destillativer Reinigung wird Titantetrachlorid bei 700 °C unter Argonatmosphäre in flüssiges Magnesium eingeleitet, wodurch ein poröser Schwamm mit 60 % Titan entsteht. Das entstehende Magnesiumchlorid sammelt sich am Reaktorboden in flüssiger Form, sodass es regelmäßig abgestochen werden kann und nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges nach Le Chatelier das Gleichgewicht in Richtung Titanbildung verschiebt. Nicht umgesetztes Magnesium wird im Vakuum abdestilliert und noch vorhandenes Magnesiumchlorid mit Wasser ausgelaugt. Der resultierende Titanschwamm muss mechanisch aus dem Reaktor entfernt werden. Anschließend wird er in Vakuumlichtbögen zu kompakten Blöcken (Ingots) umgeschmolzen und zu Halbzeugen wie Blechen, Rohren, Draht, Stäben etc. umgeformt. So erhaltenes technisches Titan enthält über 99 % Titan.

14.3.1.2 Van-Arkel-de-Boer-Verfahren

Das Verfahren dient zur hochreinen Herstellung von Metallen wie z. B. Titan. Dazu wird pulverisiertes Titan mit etwas Iod in eine evakuierbare Apparatur gegeben, die in der Mitte einen beheizbaren Wolframdraht enthält.

Der Reaktor wird evakuiert und auf 800 °C erhitzt, sodass sich gasförmiges Titantetraiodid (TiI_4) bildet (Abb. 14.16). Das gasförmige Titantetraiodid zersetzt sich an dem 1200 °C heißen Wolframdraht zu reinem Titan und elementarem Iod. Das freigesetzte

$$Ti + 2\,I_2 \underset{1200\,°C}{\overset{800\,°C}{\rightleftharpoons}} TiI_4\ ;\ \Delta H_R = -376\ kJ/mol\ TiI_4$$

Abb. 14.16 Hochreines Titan hergestellt nach dem Van-Arkel-de-Boer-Verfahren

Abb. 14.17 Hochreiner Titanstab hergestellt nach dem Aufwachsverfahren (© Alchemist-hp – Titan Crystal bar, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Titan-crystal_bar.JPG)

Iod reagiert wieder mit dem kühleren ungereinigten Titanpulver (800 °C). Mit der Zeit wächst am Wolframdraht ein Titanstab auf (Abb. 14.17), weshalb das Verfahren auch Aufwachsverfahren genannt wird.

14.3.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

Die drei Elemente Titan, Zirconium und Hafnium (Tab. 14.2) zeigen sehr ähnliches chemisches Verhalten, was hauptsächlich auf

Tab. 14.2 Physikalische Eigenschaften von Titan, Zirconium und Hafnium

Element	Ti	Zr	Hf
Kernladungszahl	22	40	72
Relative Atommasse [g/mol]	47,88	91,22	178,49
Elektronegativität	1,5	1,4	1,3
Metallradius [pm]	145	159	156
Ionenradius [pm]	75 (IV,6)	86 (IV,6)	85 (IV,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	659	640	659
Oxidationszahl	+II, +III, **+IV**	+I, +II, +III, **+IV**	+I, +III, **+IV**
Siedepunkt [°C]	3285	4200	4450
Schmelzpunkt [°C]	1667	1857	2227
Dichte [g/cm^3]	4,51	6,51	13,31
Entdecker	Gregor, 1791	Klaproth, 1789	Coster, 1923
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	4400	165	3

nahezu identische Ionisierungsenergien und Ionenradien zurückzuführen ist. Insbesondere die Elemente Zirconium und Hafnium haben aufgrund der Lanthanoidenkontraktion (Abschn. 15.3.1.1) nahezu identische Metall- und Ionenradien, sodass die beiden Elemente erst 1924 voneinander getrennt und als unterschiedliche Elemente wahrgenommen werden konnten.

Alle drei Elemente sind hochschmelzende, harte, duktile, silbrig glänzende Metalle, die sich an Luft passivieren. Sie sind unedel, aber trotzdem korrosionsbeständig, da sie sich an der Luft mit einer dünnen Passivschicht überziehen. Die Elemente sind beständig gegen Wasser, Wasserdampf, Laugen und fast alle Säuren. So wird Hafnium bei Raumtemperatur lediglich von Königswasser, Flusssäure und konzentrierter Schwefelsäure angegriffen.

Alle drei Elemente liegen in chemischen Verbindungen fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +IV vor. Es gibt zwar auch Verbindungen mit der Oxidationsstufe +III, allerdings sind dies starke Reduktionsmittel, sodass diese in Wasser unbeständig sind und sich unter Wasserstoffentwicklung zersetzen (Ausnahme Ti^{3+}-Verbindungen).

Die Elemente sind bei Raumtemperatur gegen Sauerstoff und Stickstoff beständig. Beim Erhitzen an Luft ergeben sie mit Sauerstoff das jeweilige Dioxid (MO_2, M = Ti, Zr, Hf) und Nitrid (MN, M = Ti, Zr, Hf).

Wie bereits erwähnt, sind die chemischen Eigenschaften von Hafnium und Zirconium sehr ähnlich, weshalb sie erst 1924 voneinander separiert werden konnten. Die Trennung erfolgte über die unterschiedliche Löslichkeit von Hexafluorokomplexen. So beträgt die Löslichkeit von Ammoniumhexafluridohafnat(IV), $(NH_4)_2[HfF_6]$, etwa 460 g/l, während Ammoniumhexafluridozirconat(IV), $(NH_4)_2[ZrF_6]$, lediglich zu 240 g/l Wasser löslich ist. Durch wiederholte Kristallisation konnten schließlich die beiden Elemente mit großem Aufwand voneinander getrennt werden.

14.3.2.1 Oxide – Titandioxid und Zircondioxid

Titandioxid kommt in der Natur in den Kristallmodifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor. Die Kristallstruktur von Rutil ist typisch für viele AB_2-Verbindungen. Die Titanatome sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, jedes Sauerstoffatom von drei Titanatomen, die ein gleichseitiges Dreieck bilden (Abb. 14.18, Ti-grau, O-rot).

Titandioxid ist aufgrund seiner hohen Deckkraft und chemischen Beständigkeit das kommerziell wichtigste Weißpigment und wird z. B. in Farben, Kunststoffen, Papieren und bauchemischen Produkten eingesetzt. Die jährliche Produktion von TiO_2-Weißpigmenten beträgt ca. 5 Mio. Tonnen.

Da natürliche TiO_2-Vorkommen Chrom und Eisen enthalten, müssen diese farblich störenden Ionen für die Weißpigmentherstellung über den $TICl_4$-Umweg ($TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl$) entfernt werden.

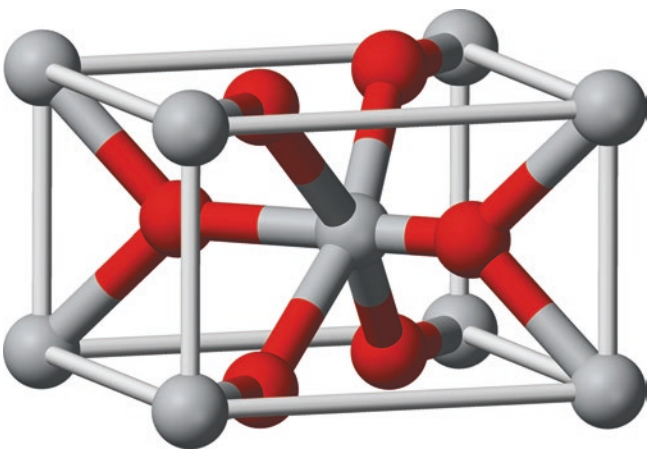


Abb. 14.18 Rutilstruktur – typische Kristallstruktur vieler anorganischer AB_2-Verbindungen (© Ben Mills – Rutile-unit-cell-3D-balls, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png)

Abb. 14.19 Lambdasonden regeln das Verhältnis von Verbrennungsluft und Kraftstoffmenge im Benzinmotor (© stason4ik/Fotolia)

Titandioxid bildet mit anderen Metalloxiden Doppeloxide, die je nach allgemeiner Zusammensetzung als Ilmenite ($MTiO_3 \equiv MO \cdot TiO_2$, M = Fe, Mg, …) oder Perowskite ($MTiO_3 \equiv MO \cdot TiO_2$, M = Ca, Sr, Ba) bezeichnet werden.

Hochgeglühtes Zirconiumdioxid (ZrO_2) ist äußerst resistent gegen Chemikalien und hochtemperaturbeständig. Zirconiumdioxid findet z. B. als Zahnkronen und zur Verbesserung der Kratzbeständigkeit von Lacken Anwendung.

Da Zirconiumdioxid ab 400 °C Sauerstoffionen leitet, kann es zur Messung des Restsauerstoffgehalts im Verbrennungsgas von Ottomotoren verwendet und zur Regelung des idealen Verhältnisses von Verbrennungsluft- zu Kraftstoffmenge im Vergaser genutzt werden (λ-Sonde, Abb. 14.19, ▶ Exkurs 14.2). Zirconia bildet bei Dotierung mit anderen Metalloxiden synthetische Einkristalle mit stabilem kubischen Kristallgitter, die in der Schmuckindustrie Verwendung finden. Per Augenschein können Kristalle aus Zirconia so gut wie nicht von Diamanten unterschieden werden. Lediglich durch Bestimmung der Dichte (Zirconia 5,8 g/cm³, Diamant 3,5 g/cm³) oder der Wärmeleitfähigkeit – Zirconia ist im Vergleich zu Diamant ein schlechter Wärmeleiter – können beide Stoffe unterschieden werden.

Generell kann festgestellt werden, dass der basische Charakter der Oxide von Titan über Zirconium zu Hafnium zunehmen.

14.3.2.2 Halogenide

Mit Halogenen reagieren die Elemente der Titangruppe zu den Tetrahalogeniden ($M + 2X_2 \rightarrow MX_4$, M = Ti, Zr, Hf). Die Reaktion läuft lediglich mit Fluor bei Raumtemperatur ab, bei den höheren Halogenen muss erwärmt werden. Die Farbe der Halogenide intensiviert sich von TiF_4, $TiCl_4$ (farblos) über $TiBr_4$ (braun) hin zum TiI_4 (dunkelbraun).

Titantetrachlorid, eine farblose, an Luft rauchende Flüssigkeit mit Siedepunkt 136 °C, wird in großen Mengen produziert, da daraus durch Hydrolyse hochreines Titandioxid erhalten wird, dass für Weißpigmente und zur Herstellung von elementarem Titan nach dem Kroll-Prozess benötigt wird. Darüber hinaus ist Titantetrachlorid ein wesentlicher Bestandteil von Ziegler-Natta-Katalysatoren (▶ Abschn. 22.2.1.1) für die Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen. Mit Wasser reagiert Titantetrachlorid heftig zu Titandioxidrauch (Nebelkerzen) und Chlorwasserstoff ($TiCl_4 + 2\ H_2O \rightarrow TiO_2 + 4\ HCl$).

14.3.2.3 Carbide

Titancarbid (TiC) und Zirconiumcarbid (ZrC) können durch Reduktion der Metalldioxide mit Kohlenstoff bei 1000 °C gewonnen werden ($MO_2 + 3\,C \rightarrow MC + 2\,CO$ M = Ti, Zr, Hf). Die Carbide sind graue Pulver, die an Luft bis 800 °C stabil und in Wasser unlöslich sind. Wegen ihrer hohen Härte und Temperaturbeständigkeit werden die Werkstoffe in Fräs- und Schneidwerkzeugen und als hochfeuerfeste Materialien verwendet. So schmilzt beispielsweise Hafniumcarbid (HfC) erst bei 3890 °C und ist somit einer der temperaturbeständigsten Werkstoffe überhaupt.

14.3.3 Anwendungen – Implantate, Lambdasonde, Kernbrennstäbe

Titan ist ein Metall geringer Dichte, hoher Korrosionsbeständigkeit und Zugfestigkeit und außerdem sehr schlagzäh. Es vereint quasi die positiven Eigenschaften der Metalle Aluminium (geringe Dichte, korrosionsbeständig) und Eisen (hohe Festigkeit). Deshalb werden Titan und seine Legierungen für Turbinenschaufeln, Schiffspropeller, die Außenhaut für Überschallflugzeuge, Fahrradrahmen, Messer etc. verwendet. In der Medizintechnik werden Titanlegierungen als Knie- und Hüftgelenkprothesen, Knochennägel und Zahnimplantate (Abb. 14.20) eingesetzt, da diese mit der Knochenmatrix gut verwachsen und keine schädlichen Materialien abgeben. Aus dem gleichen Grund werden Piercings aus Titan gefertigt. Titan-Niob-Legierungen sind supraleitend und sorgen in der Kernspintomographie für die notwendigen hohen Magnetfeldstärken von 3 Tesla und mehr. Da reines Titan mit Spuren von Sauerstoff und Stickstoff bereitwillig reagiert, wird es als sog. Getter (engl. für Fänger) in Leuchtstoff- und Energiesparlampen eingesetzt. Aus Titan werden auch robuste Uhrengehäuse und Brillengestelle gefertigt. Weltweit werden jährlich ca. 150 Tausend Tonnen elementares Titan verarbeitet.

Elementares Zirconium hat als Legierungsbestandteil technische Bedeutung. Da Zirconium einen sehr kleinen Neutroneneinfangquerschnitt aufweist, bestehen die Hüllrohre von Kernbrennstäben zu über 90 % aus Zirconium. Da das mit Zirconium vergesellschaftete Hafnium über einen sehr hohen Neutroneneinfangquerschnitt verfügt, muss es für diese Anwendung sorgfältig von Zirconium abgetrennt werden.

Zircalloy (Zr > 90 %) wird in der chemischen Verfahrenstechnik für Pumpen, Ventile, Rohre, Wärmetauscher etc. verwendet. Mit Magnesium oder Aluminium werden leichte, sehr zähe und korrosionsbeständige Legierungen erhalten, die in der Luft- und Raumfahrt Verwendung finden.

Hafnium fängt hervorragend Neutronen ein, weshalb es als Regelstäbe für Kernreaktoren verwendet wird. Da Hafnium bereits bei geringer Erwärmung Elektronen an die Atmosphäre abgibt, eignet es sich als Elektrodenmaterial in der Plasmatechnologie.

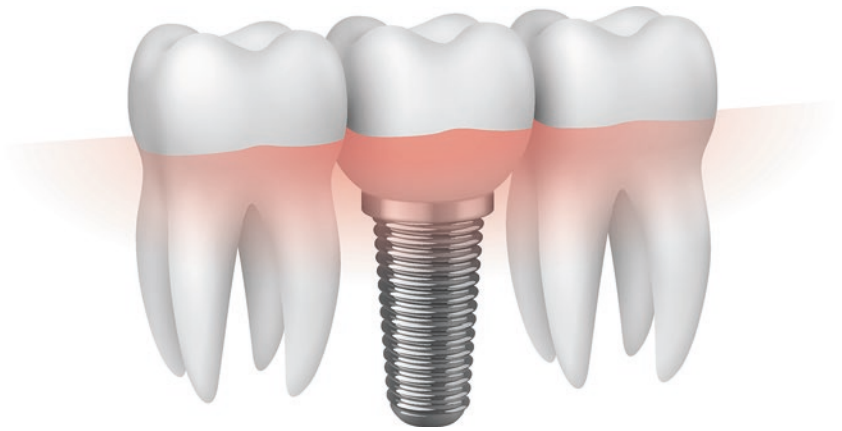


Abb. 14.20 Dentale Implantate – künstliche Zahnwurzeln aus Titanlegierungen (© He2/Fotolia)

Wegen der geringen Halbwertszeiten und aufwendigen Gewinnung hat Rutherfordium keine technische Bedeutung.

14.3.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Kroll-Prozess, Van-Arkel-de-Boer-Verfahren, Lanthanoidenkontraktion, Rutilstruktur, Lambda-Sonde.

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente gehören zur Titangruppe?

Übung 2
Warum können die Metalle nicht durch Reduktion der Metalloxide mit Koks hergestellt werden?

Übung 3
Beschreiben Sie den Kroll-Prozess und das Van-Arkel-de-Boer-Verfahren.

Übung 4
Warum konnten Hafnium und Zirconium erst in den 1920er Jahren in Reinform hergestellt werden?

Übung 5
Beschreiben Sie die Rutilstruktur.

Übung 6
Titandioxid wird in großen Mengen benötigt, wofür?

Übung 7
Welche besondere Eigenschaft weist Zirconiumdioxid auf und wofür wird es verwendet?

Übung 8
Über welche Eigenschaften verfügen die Carbide der Titanmetalle?

Übung 9
Was sind die Hauptanwendungen von Titan?

Übung 10
Warum bestehen die Hüllrohre von Kernbrennstäben aus Zirconium?

14.4 Gruppe 5 – Vanadiumgruppe (V, Nb, Ta, Db)

Die 5. Gruppe (3. Nebengruppe) oder Vanadiumgruppe (Abb. 14.21) besteht aus den natürlichen Elementen Vanadium (V), Niob (Nb) und Tantal (Ta). Sie weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^3 auf, sodass sie in chemischen Verbindungen bevorzugt die Oxidationsstufe +V eingehen. Das mit hohem Aufwand künstlich erzeugte Dubnium (Db) hat aufgrund seiner Halbwertszeit von wenigen Sekunden keine kommerzielle Bedeutung.

14.4.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Fluoriden

Vanadium ist ein häufig vorkommendes Element, so enthält eine Tonne Gestein der Erdkruste durchschnittlich 135 g Vanadium, was in etwa der Häufigkeit von Chlor entspricht. Zwar kommt Vanadium relatif häufig vor, allerdings gibt es kaum Lagerstätten mit hohen Vanadiumgehalt. Eines der wenigen Vanadiumminerale ist Vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$). Interessanterweise enthalten einige Pilze (Fliegenpilz, Abb. 14.22) und Seescheiden „Blut“ auf Vanadiumbasis, sog. Hämovanadin. Im Unterschied zu Hämoglobin (roter Blutfarbstoff) dient Hämovanadin nicht zum Sauerstofftransport, sondern vermutlich zur Cellulosebildung. Da Erdöl auch aus solchen Pflanzen entstanden ist, enthält insbesondere venezuelanisches Erdöl bis zu 0,1 % Vanadium.

Niob ist im Vergleich zu Vanadium eine Größenordnung seltener, obwohl immer noch häufiger als Blei. Es ist stets vergesellschaftet mit dem schwereren Tantal. Kommerziell bedeutsame Niob-Tantal-Minerale sind Columbit ($(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$) und Tantalit ($(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$).

Periodenzahl \ Gruppenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}H$																	$_{2}He$
2	$_{3}Li$	$_{4}Be$											$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$	$_{10}Ne$
3	$_{11}Na$	$_{12}Mg$											$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$
4	$_{19}K$	$_{20}Ca$	$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$	$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$	$_{36}Kr$
5	$_{37}Rb$	$_{38}Sr$	$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc^{*}$	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$	$_{47}Ag$	$_{48}Cd$	$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{53}I$	$_{54}Xe$
6	$_{55}Cs$	$_{56}Ba$	$_{57}La^{1}$	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$	$_{79}Au$	$_{80}Hg$	$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi^{*}$	$_{84}Po^{*}$	$_{85}At^{*}$	$_{86}Rn^{*}$
7	$_{87}Fr^{*}$	$_{88}Ra^{*}$	$_{89}Ac^{*2}$	$_{104}Rf^{*}$	$_{105}Db^{*}$	$_{106}Sg^{*}$	$_{107}Bh^{*}$	$_{108}Hs^{*}$	$_{109}Mt^{*}$	$_{110}Ds^{*}$	$_{111}Rg^{*}$	$_{112}Cn^{*}$	$_{113}Nh^{*}$	$_{114}Fl^{*}$	$_{115}Mc^{*}$	$_{116}Lv^{*}$	$_{117}Ts^{*}$	$_{118}Og^{*}$

[1]Lanthanoide	$_{58}Ce$	$_{59}Pr$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm^{*}$	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$	$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Yb$	$_{71}Lu$
[2]Actinoide	$_{90}Th^{*}$	$_{91}Pa^{*}$	$_{92}U^{*}$	$_{93}Np^{*}$	$_{94}Pu^{*}$	$_{95}Am^{*}$	$_{96}Cm^{*}$	$_{97}Bk^{*}$	$_{98}Cf^{*}$	$_{99}Es^{*}$	$_{100}Fm^{*}$	$_{101}Md^{*}$	$_{102}No^{*}$	$_{103}Lr^{*}$

Abb. 14.21 Die Elemente der 5. Gruppe (Vanadiumgruppe) weisen die Elektronenkonfiguration s^2d^3 auf

Abb. 14.22 Fliegenpilze enthalten Vanadium (© juniart/Fotolia)

Für die technische Herstellung von Vanadium wird auf die Schlacke der Stahlgewinnung zurückgegriffen. Eisenerze enthalten bis zu 1,5 % Vanadium, das während des Verhüttungsvorgangs gelöst im Roheisen verbleibt. Erst beim Frischen des Roheisens zum Stahl scheidet sich Vanadiumpentoxid ab, sodass Hochofenschlacke bis zu 25 % Vanadium enthält. Die Schlacke wird dann mit Sauerstoff in Gegenwart von Natriumcarbonat geröstet, wobei Natriummetavanadat ($NaVO_3$) anfällt, welches mit Wasser ausgelaugt wird. Das nach Ansäuern ausfallende Vanadiumhydroxid wird abfiltriert und zu Vanadiumpentoxid (V_2O_5) geglüht.

Für die Herstellung von hochreinem Vanadium wird das so erhaltene Vanadiumpentoxid mit Calcium zu Rohvanadium reduziert. Das als Nebenprodukt entstehende Calciumoxid schwimmt auf dem flüssigen Rohvanadium, sodass es leicht abgetrennt werden kann. Anschließend wird mit Chlor Vanadiumtrichlorid (VCl_3) erzeugt, das nach dem Kroll-Prozess (▶ Abschn. 14.3.1.1) mit Magnesium einen Vanadiumschwamm ergibt, der dann mit Iod gemäß dem Van-Arkel-de-Boer-Verfahren zu hochreinem Vanadium (> 99,9999 %) sublimiert werden kann.

Da der größte Anteil des Vanadiums (> 90 %) als Ferrovanadium (V_4C_3) zu Vanadiumstählen weiter verarbeitet wird, erspart man sich meist den Umweg über das reine Metall, sondern reduziert Vanadiumpentoxid mit einem Gemisch aus Ferrosilicium und Kalk direkt zu Ferrovanadium. Das freigesetzte Silicium reagiert mit dem Sauerstoff zu Calciumsilicatschlacke, die verfahrenstechnisch einfach abgetrennt werden kann.

Da Tantal und Niob aufgrund nahezu identischer Atom- und Ionenradien (Lanthanoidenkontraktion) stets vergesellschaftet vorkommen, müssen diese zur Reindarstellung der Metalle aufgetrennt werden. Im ersten Schritt werden die niob- und tantalhaltigen Minerale zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Natronlauge ausgelaugt, wobei als unlöslicher Rückstand ausschließlich Niob- und Tantalverbindungen zurückbleiben. Der Rückstand wird dann mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Flusssäure in lösliche Fluoridsalze (K_2NbF_7, K_2TaF_7) überführt. Durch Flüssig-Flüssig-Extraktion (▶ Abschn. 7.1.3.2) der wässrigen Lösung der Fluoride mit Methylisobutylketon (MIBK), einem organischen Lösemittel, geht zuerst das in MIBK leichter lösliche Niobfluorid und dann erst Tantalfluorid in die organische Phase über. Nach Verdunsten des Lösemittels kann das jeweilige Fluorid mit Natrium unter Argonatmosphäre zu elementarem Niob resp. Vanadium reduziert werden.

14.4.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

Vanadium, Niob und Tantal (Tab. 14.3) sind weiche, verformbare Metalle, die sehr inert (lat. für träge) sind, da sie sich an Luft mit einer dünnen, aber äußerst kompakten Oxidschicht passivieren.

Tab. 14.3 Physikalische Eigenschaften von Vanadium, Niob und Tantal

Element	V	Nb	Ta
Kernladungszahl	23	41	73
Relative Atommasse [g/mol]	50,94	92,91	180,95
Elektronegativität	1,6	1,6	1,5
Metallradius [pm]	131	143	143
Ionenradius [pm]	68 (V,6)	78 (V,6)	78 (V,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	651	652	761
Oxidationszahl	+II, +III, +IV, **+V**	+II, +IV, **+V**	+IV, **+V**
Siedepunkt [°C]	3350	4758	5534
Schmelzpunkt [°C]	1915	2468	3000
Dichte [g/cm^3]	6,09	8,58	16,68
Entdecker	Del Rio, 1801	Hatchet, 1801	Ekeberg, 1802
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	135	20	2

In den meisten Verbindungen weisen die Vanadiummetalle die Oxidationsstufe +V auf. Vanadium (Abb. 14.23) geht auch noch gerne die Oxidationszahl +IV ein. Dreiwertige Verbindungen sind ebenfalls bekannt, allerdings starke Reduktionsmittel, d. h. sie wechseln bereitwillig unter Elektronenabgabe in die Oxidationsstufe +V resp. +IV.

Die schwereren Elemente Niob und Tantal weisen aufgrund der Lanthanoidenkontraktion fast identisches Verhalten auf, sodass sie in natürlichen Vorkommen stets vergesellschaftet vorkommen.

Die Vanadiummetalle sind unlöslich in nichtoxidierenden Säuren (Ausnahme Flusssäure), verdünnten Alkalien und Wasser. Während Vanadium in oxidierenden Säuren wie Salpetersäure oder Schwefelsäure gut löslich ist, sind Niob und Tantal selbst in diesen Säuren unlöslich.

14.4.2.1 Oxide

Vanadium bildet die stabilen Oxide Vanadiumpentaoxid (V_2O_5, orangerot), Vanadiumdioxid ($V_2O_4 = VO_2$, blauschwarz), Vanadiumtrioxid (V_2O_3, schwarz) und Vanadiumoxid (VO, schwarz). Niob und Tantal bilden bevorzugt weiße Pentoxide (M_2O_5) und blauschwarze Dioxide (MO_2).

Alle Pentoxide weisen sauren Charakter auf, wobei dieser zum Tantal hin zunimmt. So reagiert Vanadiumpentoxid mit starken Säuren noch zu Vanadylsalzen (VO^{2+}), während Tantal nur noch mit Alkalilaugen Vanadatsalze wie z. B. Na_3VO_4 ergibt. Abbildung 14.24 zeigt typische Reaktionen der Vanadiummetalle.

Abb. 14.23 Vanadium in unterschiedlichen Oxidationsstufen: V(+II, lila), V(+III, grün), V(+IV, blau), V(+V, gelb) (© Steffen Christensen – Vanadiumoxidationstates, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vanadiumoxidationstates.jpg)

14.4.2.2 Halogenide

Die Halogenide resultieren aus den Elementen durch Umsetzen mit der entsprechenden Halogenmenge, sodass Halogenidverbindungen in den Oxidationsstufen +V, +IV, +III und +II synthetisiert werden können.

Während für Niob und Tantal sämtliche Pentafluoride (MX_5, mit M = Nb, Ta und X = F, Cl, Br, I) beschrieben sind, kennt man von Vanadium lediglich das Pentafluorid (VF_5). Mit Ausnahme von TaF_4 sind alle vierwertigen und dreiwertigen Halogenide charakterisiert worden. In den Halogenidreihen wie NbF_5 (farblos)

$$2\,M + 5\,O_2 \longrightarrow M_2O_5 \qquad M = V, Nb, Ta$$

$$2\,M + n\,X_2 \longrightarrow 2\,MX_n \qquad n = 5, 4, 3, 2$$

$$M + C \longrightarrow MC$$

Abb. 14.24 Typisches Reaktionsverhalten der Vanadiummetalle

– $NbCl_5$ (gelb) – $NbBr_5$ (orange) – NbI_5 (braun) ist oft eine Farbvertiefung feststellbar, was durch Lichtanregung eines Elektrons aus einem besetzten Halogen- in ein unbesetztes d-Metallorbital zustande kommt. Dieses Phänomen wird als Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang, also vollständige Ladungsübertragung vom Liganden auf das Metallatom, bezeichnet.

14.4.3 Anwendungen – Stahl, Supraleiter, Kondensatoren

Vanadium wird in großen Mengen (80.000 t pro Jahr) zur Herstellung von Ferrovanadium, einer Legierung des Eisens mit bis zu 80 % Vanadiumanteil, eingesetzt. Lediglich 0,2 % Ferrovanadium verdoppeln bereits die Härte und Zähigkeit von Stahl (Abb. 14.25a). Vanadiumpentaoxid wird als Heterogenkatalysator für die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid bei der Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren (▶ Abschn. 12.6.2.4) verwendet.

Temperaturstabile und chemisch widerstandsfähige Rohrleitungen aus Niob sind zum Fördern flüssigen Natriums in Schnellen Brütern geeignet. Weiter Anwendungen von Niob sind als Legierungsbestandteil in elektrischen Supraleitern (Nb_3Ge) zur Erzeugung starker Magnetfelder. Außerdem enthalten 25-Euro-Münzen durch anodische Oxidation eingefärbte Kerne aus Niob (Abb. 14.25b).

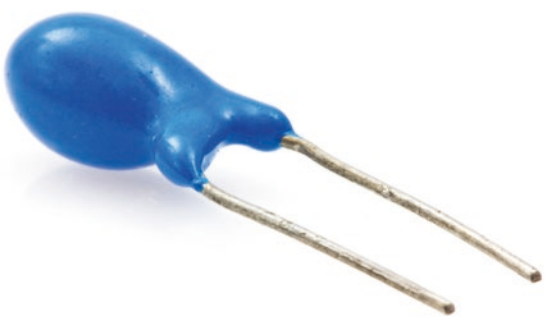
Niob und Tantal ermöglichen auch das Design kleiner aber leistungsfähiger Kondensatoren wie sie für Smartphones, Tablets etc. benötigt werden (Abb. 14.25c). Als Folge dessen stieg seit den 1990er Jahren die Nachfrage nach den beiden Übergangsmetallen auf über 100.000 Tonnen an.

Tantal ist wie Titan mit Knochen gut verträglich, sodass daraus Prothesen, Implantate und chirurgische Instrumente gefertigt werden.

Einige Legierungen aus Eisen, Cobalt, Nickel und Tantal sind äußerst hart und korrosionsbeständig, so dass daraus

a

b



c

Abb. 14.25 **a** Werkzeug aus Vanadium-Stahl, **b** 25-Euro-Münze mit Niobkern, **c** Tantalkondensator für die Mikroelektronik (© Silvano Rebai/Fotolia, © NobbiP – File:25 Euro Österreich 2012, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:25_Euro_%C3%96sterreich_2012_Bionik_a.jpg, ludodesign/Fotolia)

beispielsweise Turbinenschaufeln für die Luftfahrt gefertigt werden. Die hohe chemische Widerstandsfähigkeit selbst gegen Chlor erlaubt außerdem den Einsatz von Tantal in der chemischen Verfahrenstechnik selbst für die Verarbeitung aggressiver Chemikalien.

14.4.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Kroll-Prozess, Van-Arkel-de-Boer-Verfahren, Lanthanoidenkontraktion, Ferrovanadium, Superlegierung.

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente gehören zur Vanadiumgruppe?

Übung 2
Geben Sie die Elektronenkonfiguration von Vanadium an.

Übung3
Wie viele Valenzelektronen weisen die Vanadiummetalle auf? Was ist deren maximale Oxidationszahl?

Übung 4
Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Vanadiumpentoxid mit Natronlauge zu Natriumvanadat auf.

Übung 5
Was ist die Hauptanwendung von Vanadium? Welche Vorteile bringt es in dieser Anwendung?

14.5 Gruppe 6 – Chromgruppe (Cr, Mo, W, Sg)

Die 6. Gruppe (4. Nebengruppe) des PSE (Abb. 14.26), die nach dem Kopfelement auch als Chromgruppe bezeichnet wird, besteht aus den natürlichen Elementen Chrom (Cr), Molybdän (Mo) und Wolfram (W). Sie weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^4 auf. Das mit hohem Aufwand erstmals 1974 durch Kollision zweier mittelschwerer Kerne hergestellte Seaborgium (Sg) hat aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit von wenigen Sekunden keine kommerzielle Bedeutung.

14.5.1 Vorkommen und Herstellung – Reduktion von Oxiden mit Aluminium oder Wasserstoff

Die Metalle kommen ausschließlich in gebundener Form vor. Abbauwürdige Chromverbindungen sind insbesondere Chromiterze (Chromit, $FeCr_2O_4 \equiv FeO \cdot Cr_2O_3$) mit Chrom in der Oxidationsstufe +III. Sechswertige Chromminerale wie das feuerrote Rotbleierz (Krokoit, Bleichromat, $PbCrO_4$, Abb. 14.27) sind selten. In einer Tonne Gestein der Erdkruste sind durchschnittlich 100 g Chrom enthalten. Jährlich werden etwa 30.000 t Chromiterze abgebaut.

Da Molybdän und Wolfram aufgrund der Lanthanoidenkontraktion sich sehr ähnlich verhalten, kommen sie des Öfteren vergesellschaftet vor. Allerdings gibt es auch Lagerstätten mit metallreinen Mineralen. Das kommerziell bedeutendste Molybdänerz ist Molybdänit (Molybdänglanz, MoS_2). Die wichtigsten Wolframminerale sind Wolframit ($(Fe,Mn)WO_4$) und Scheelit ($CaWO_4$).

Die wichtigste Rohstoffquelle für die Chromherstellung (Abb. 14.28) ist Chromit. Im ersten Schritt wird das Erz mit

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 14.26 Die Elemente der 6. Gruppe (Chromgruppe) weisen die Elektronenkonfiguration s^2d^4 auf

Abb. 14.27 Krokoitkristalle bestehen aus Bleichromat ($PbCrO_4$) (© Didier Descouens – Crocoïte Dundas2p, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Croco%C3%AFte_Dundas2p.jpg)

$$2\,FeCr_2O_4 + 4\,Na_2CO_3 + 3{,}5\,O_2 \longrightarrow 4\,Na_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 4\,CO_2$$

$$2\,Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,C \longrightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \xrightarrow{\text{Thermitverfahren}} 2\,Cr + Al_2O_3$$

Abb. 14.28 Herstellung von elementarem Chrom aus Chromit

Soda (Na_2CO_3) vermischt und mit Sauerstoff bei 1200 °C zu Natriumchromat (Na_2CrO_4) aufgeschlossen. Durch Auslaugen mit heißem Wasser wird Natriumchromat von unlöslichem Eisenoxid (Fe_2O_3) abgetrennt. Anschließend wird mit Schwefelsäure Natriumdichromat ($Na_2Cr_2O_7$) ausgefällt. Nach Reduktion des Dichromats mit Kohle zu Chrom(III)-oxid wird dieses im letzten Schritt mit Aluminium zu elementarem Chrom mit 99 % Reinheit reduziert (aluminothermisches Verfahren, ▶ Abschn. 13.2.1.2).

Da für technische Anwendungen meist Ferrochrom ($FeCr_2$) zum Einsatz gelangt, wird Eisenchromit auch direkt mit Koks im Elektroofen reduziert ($FeCr_2O_4 + 4\,C \rightarrow FeCr_2 + 4\,CO$).

Für die Gewinnung von elementarem Molybdän (Abb. 14.29) wird Molybdänsulfid (MoS_2) bei 700 °C mit Sauerstoff zu Molybdäntrioxid geröstet (oxidiert). Das resultierende Molybdäntrioxid kann nicht mit Kohlenstoff (Bildung von Molybdäncarbid), sondern muss mit Wasserstoff über die Zwischenstufe Molybdändioxid (MnO_2) zu elementarem Molybdän reduziert werden. Die weltweit produzierte Menge an Molybdän beträgt 250.000 t pro Jahr.

$$2\,MoS_2 + 7\,O_2 \xrightarrow{600°C} 2\,MoO_3 + 4\,SO_2$$

$$MoO_3 + H_2 \xrightarrow[-\,H_2O]{500°C} MoO_2 \xrightarrow[-\,2\,H_2O]{+\,2\,H_2/1100°C} Mo$$

Abb. 14.29 Stufenweise Reduktion von Molybdäntrioxid mit Wasserstoff zu elementarem Molybdän

$$4\,FeWO_4 + 4\,Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 4\,Na_2WO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 4\,CO_2$$

$$Na_2WO_4 + 2\,HCl \longrightarrow WO_3 + 2\,NaCl + H_2O$$

Abb. 14.30 Abtrennung von Wolfram von Eisen durch alkalischen Aufschluss

Analog zu Chrom ist die technisch wichtigste Verbindung das Ferromolybdän, das durch Reduktion eines Gemisches aus MoO_3 und Eisenerz (Fe_2O_3) mit Aluminium erhalten wird.

Zur Herstellung von Wolfram wird Wolframit ($FeWO_4$) mit Soda in der Schmelze alkalisch aufgeschlossen, d. h. in eine wasserlösliche Form überführt (Abb. 14.30). Das resultierende Natriumwolframat (Na_2WO_4) wird mit Wasser ausgelaugt und dann mit Säure in Wolframtrioxid (WO_3) überführt. Das resultierende Wolframtrioxid (WO_3) wird dann analog zu Molybdän stufenweise mit Wasserstoff zum Metall reduziert.

Jährlich werden etwa 60.000 t Wolfram benötigt, 50 % davon stammen aus Sekundärquellen, also aus recyceltem Wolfram.

14.5.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

14.5.2.1 Physikalische Eigenschaften

Chrom, Molybdän und Wolfram (Tab. 14.4) sind duktile Schwermetalle von hoher Festigkeit mit silbern glänzendem Aussehen. Chrom ist das härteste Metall überhaupt (Mohshärte 8,5). Das Element Chrom weist als einziger Feststoff bei Raumtemperatur antiferromagnetisches Verhalten auf. D. h., obwohl auf atomarer Ebene ungepaarte Elektronen (d^4-Konfiguration) vorliegen, zeigt der Stoff kein magnetisches Verhalten, da im Feststoff die ungepaarten Elektronen paarweise antiparallel zueinander angeordnet sind. Erst oberhalb der sog. Néel-Temperatur gehen antiferromagnetische Stoffe in den paramagnetischen Zustand über. Im Fall von Chrom beträgt die Néel-Temperatur 38 °C.

Wolfram hat von allen Elementen mit 3410 °C den höchsten Schmelzpunkt. Die Dichte von 19,26 g/cm³ ist quasi identisch mit der Dichte von Gold (ρ = 19,30 g/cm³), weshalb in betrügerischer Absicht billige Wolframkerne mit Gold überzogen als massive, teure Goldbarren angeboten werden.

14.5.2.2 Chemisches Reaktionsverhalten

Wie in den anderen Nebengruppen ähneln sich die beiden schwereren Elemente Molybdän und Wolfram aufgrund fast identischer Atom- und Ionenradien (Lanthanoidenkontraktion) in ihrem Reaktionsverhalten und unterscheiden sich vom Kopfelement Chrom. So beträgt in Verbindungen die bevorzugte Oxidationsstufe des Chroms +III, während die stabilsten Molybdän- und Wolframverbindungen die Oxidationsstufe +VI aufweisen. Sechswertige Chromverbindungen sind starke Oxidationsmittel, d. h. nehmen gerne Elektronen auf, wobei sie zu stabileren dreiwertigen Chromverbindungen ($Cr(+VI) + 3\,e^- \rightarrow Cr(+III)$) reduziert werden. Abbildung 14.31 zeigt wichtige Reaktionen der Chrommetalle.

Tab. 14.4 Physikalische Eigenschaften von Chrom, Molybdän und Wolfram

Element	Cr	Mo	W
Kernladungszahl	24	42	74
Relative Atommasse [g/mol]	52,00	95,94	183,84
Elektronegativität	1,6	1,8	1,7
Metallradius [pm]	129	140	141
Ionenradius [pm]	58 (VI,6)	73 (VI,6)	74 (VI,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	653	684	770
Oxidationszahlen	+II, **+III**, +IV, +VI	+II, +III, +IV, +V, **+VI**	+II, +III, +IV, +V, **+VI**
Siedepunkt [°C]	2640	4825	5700
Schmelzpunkt [°C]	1903	2620	3410
Dichte [g/cm^3]	7,14	10,28	19,26
Entdecker	Vauquelin, 1791	Scheele, 1778	Scheele, 1771
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	100	1,5	1,5

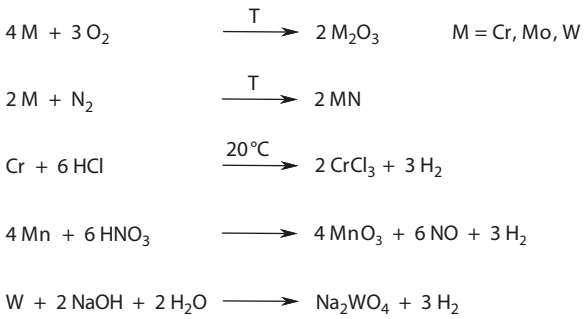


Abb. 14.31 Reaktionsverhalten der Chrommetalle

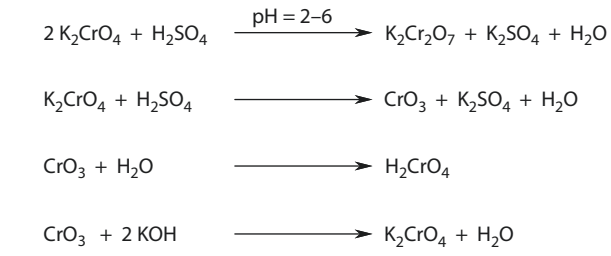


Abb. 14.32 Reaktionsverhalten sechswertiger Chromverbindungen

14.5.2.2.1 Reaktion mit Luft, Wasser, Säuren und Basen

Alle drei Metalle überziehen sich an Luft mit einer dünnen, aber gasdichten Passivschicht aus Trioxid (MO_3), sodass im Unterschied zu unedlen Metallen wie Eisen kein Sauerstoff in tiefere Schichten vordringen kann und deshalb die Metalle nicht korrodieren. Erst die glühenden Metalle reagieren mit Atmosphärenluft zu Trioxiden (MO_3) und Nitriden (MN).

Die elementaren Metalle werden von Wasser, verdünnten Säuren und Laugen nicht angegriffen. Lediglich Chrom reagiert mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure unter Wasserstoffbildung. Mangan reagiert mit konzentrierten oxidierenden Säuren wie Salpetersäure und Schwefelsäure zu Molybdäntrioxid. Wolfram reagiert selbst mit konzentrierter Salpetersäure und Königswasser nur langsam. Mit geschmolzenen Alkalihydroxiden reagieren die Metalle unter Wasserstoffbindung zu wasserlöslichen Metallaten (z. B. Na_2CrO_4).

14.5.2.2.2 Oxide

Chrom bildet bevorzugt das dreiwertige, grüne Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3), das mit Säuren und Basen Reaktionen eingeht. Chrom(III)-oxid dient als Grünpigment für Farben und zum Einfärben von Glas.

Wichtige sechswertige Sauerstoffverbindungen des Chroms (Abb. 14.32) sind das gelbe Kaliumchromat (K_2CrO_4), das orange Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) und das dunkelrote Chromtrioxid (CrO_3). Die technische Herstellung der Chromate wurde bereits bei der Chromherstellung beschrieben (Abb. 14.28). In Lösung liegen Kaliumchromat und Kaliumdichromat im Gleichgewicht vor. Je nach pH-Wert verlagert sich das Gleichgewicht auf die Seite des Chromats (pH > 6) bzw. des Dichromats (pH 2–6) oder zum Polychromat (pH < 2).

Wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf Natriumchromat ein, so entsteht Chromtrioxid. Chromtrioxid löst sich in Wasser unter Bildung von Chromsäure. Trotz ihrer Kanzerogenität werden auch heute noch Chromsäurebäder (H_2CrO_4) für die galvanotechnische Verchromung von Werkstoffen verwendet.

Generell sind die sechswertigen Oxide (MO_3) sauer und bilden mit Alkalilaugen wie Natronlauge wasserlösliche, anionische Verbindungen (Na_2MO_4, M = Cr, Mo, W).

14.5.2.2.3 Halogenide

Die Metalle bilden mit Halogenen Halogenide in unterschiedlichen Oxidationsstufen (Tab. 14.5). Generell nimmt die Oxidationsstufe mit der Größe des Halogens ab und mit der Ordnungszahl des Metalls zu.

Chrom- und Wolframdiiodid zersetzen sich bei 1400 °C, sodass beide Metalle nach dem Arkel-de-Boer-Verfahren (▶ Abschn. 14.3.1.2) hochrein hergestellt werden können.

Tab. 14.5 Übersicht über die stabilen Halogenverbindungen der Chrommetalle

	Chrom	Molybdän	Wolfram
Fluor	CrF_6	MoF_6	WF_6
Chlor	$CrCl_3$	$MoCl_5$	WCl_6
Brom	$CrBr_3$	$MoBr_4$	WBr_3
Iod	CrI_2	MoI_4	WI_4

14.5.2.2.4 Carbide

Chromcarbid (Cr_3C_2), Molybdäncarbid (Mo_2C) und Wolframcarbid (WC) sind generell harte und korrosionsbeständige sog. Carbidhartmetalle, die für Hartmetalllanwendungen benötigt werden. Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe, die hauptsächlich aus Carbidhartmetallen und Cobalt als Bindemittel (10 %) bestehen. So wird bei Zusatz von 6 % Cobalt zu Wolframcarbid Widia® erhalten, das nahezu so hart wie Diamant ist und deshalb für die Herstellung von hochverschleißfesten Werkzeugen für Bohr- und Schneidearbeiten Verwendung findet (Abb. 14.33). Aufgrund seiner Kratzbeständigkeit werden aus Wolframcarbid auch Armbanduhren und Schmuck gefertigt.

14.5.2.2.5 Metallcarbonyle

Klassische Metallcarbonyle bestehen ausschließlich aus Metallatomen und Kohlenstoffmonoxid als Liganden (Abb. 14.34). Je nach Anzahl der Metallatome wird zwischen einkernigen und mehrkernigen Metallcarbonylen unterschieden.

Chrom, Molybdän und Wolfram bilden einkernige, oktaedrische Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel $M(CO)_6$ mit M = Cr, Mo, W. Die drei Hexacarbonyle sind weiße Feststoffe, die bei 150 °C schmelzen. Chromhexacarbonyl kann beispielsweise durch Reduktion von Chromtrichlorid mit Aluminium in Kohlenstoffmonoxidatmosphäre hergestellt werden.

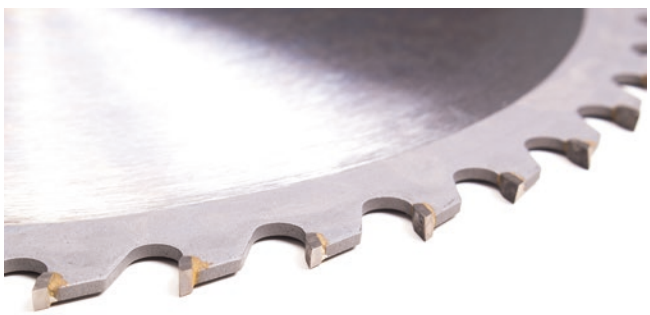


Abb. 14.33 Kreissägeblatt mit Hartmetallschneidzähnen aus Widia® (Wolframcarbid, © Waler/Fotolia)

$$CrCl_3 + Al + 6\,CO \xrightarrow{140\,°C/300\,bar} Cr(CO)_6 + AlCl_3$$

Abb. 14.34 Herstellung von Chromhexacarbonyl durch Reduktion von Chromtrichlorid unter CO-Druck

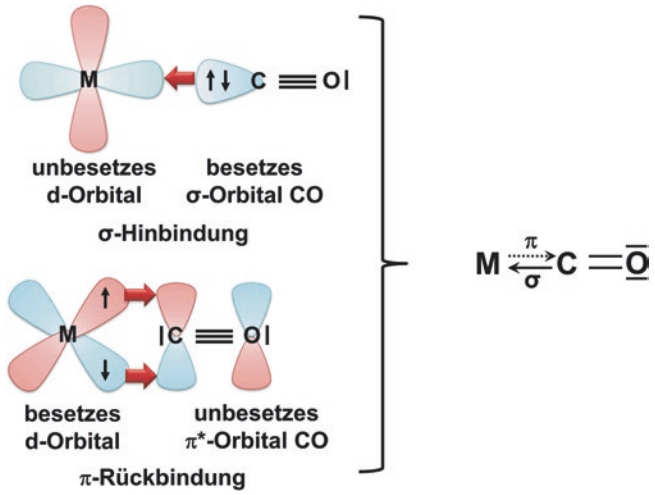


Abb. 14.35 Rückbindungsmodell von Metallcarbonylen

Die 18 Valenzelektronen der $M(CO)_6$-Komplexe ergeben sich aus den sechs Valenzelektronen (s^2d^4) des Übergangsmetalls und den 12 Elektronen der freien Elektronenpaare der Kohlenstoffatome der sechs Kohlenstoffmonoxid-Liganden.

Die Bindung zwischen den CO-Liganden und dem Übergangsmetall wird über das sogenannte Rückbindungsmodell beschrieben (Abb. 14.35). Kohlenstoffmonoxid dient dabei sowohl als Elektronenpaardonator (σ-Hinbindung) als auch als Elektronenpaarakzeptor (π-Rückbindung).

Die dative, rotationssymmetrische σ-Bindung vom Kohlenstoffmoxid zum Metall ($M \leftarrow C \equiv O$) erfolgt durch das freie Elektronenpaar des C-Atoms der CO-Liganden in ein leeres d-Orbital des Metallatoms. Die nicht rotationssymmetrische π-Rückbindung vom Metall zum Kohlenstoffmonoxid ($M \rightarrow C \equiv O$) resultiert durch Elektronen in besetzten d-Orbitalen des Metalls in die leeren antibindenden π*-Orbitale der Kohlenstoffmonoxid-Liganden. Durch die Besetzung des antibindenden π*-Orbitals reduziert sich die Bindungsordnung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff formal von 3 auf 2. Die Bindungsstärke zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom der CO-Liganden nimmt ab, sodass sich die Resonanzbande der CO-Streckschwingung im IR–Spektrum von 2143 Wellenzahlen für freies Kohlenstoffmonoxid zu 2000 Wellenzahlen für komplexiertes Kohlenstoffmonoxid verschiebt. Wellenzahl ist eine in der IR-Spektroskopie übliche Energieeinheit und entspricht der Anzahl an Wellenlängen der verwendeten IR-Strahlung, die aneinandergereiht einen Zentimeter ergeben. Je größer die Wellenzahl desto kurzwelliger resp. hochfrequenter und somit energiereicher ist die IR-Strahlung.

14.5.3 Anwendungen – Sanitärarmaturen, Schmiermittel, Glühfaden

14.5.3.1 Chrom

Chrom, das üblicherweise in Form von Ferrochrom ($FeCr_2$) in Legierungen eingebracht wird, verbessert die Korrosionsbeständigkeit von Edelstählen. Edelstähle mit einem Chromgehalt größer 10,5 % sind resistent gegen viele Säuren, Laugen und Salzlösungen,

Abb. 14.36 (**a**) Glanzverchromte Sanitärarmatur, (**b**) Bleichromat war bis in die 80-er Jahre das Pigment für Postgelb (© Marina Lohrbach/Fotolia, Jürgen Fälchle/Fotolia)

sodass sie als rostfrei bezeichnet werden. Der bekannte rostfreie V2A-Stahl besteht aus 71 % Eisen, 18 % Chrom und 10 % Nickel. Im Unterschied zu V2A-Stahl enthält V4A-Stahl noch 2 % Molybdän. V4A-Stahl ist dauerhaft beständig gegen Salzsäure, Meerwasser und Chloridsalze und wird deshalb in Swimmingpools, Meerwasseranlagen, in der Seefahrt, Medizin- und chemischen Verfahrenstechnik verwendet.

Unter Verchromung wird die galvanotechnische Oberflächenbeschichtung von Werkstücken verstanden (▶ Abschn. 11.7.2.1). Beim dekorativen Hochglanzverchromen von Auspuffen, Felgen, Radkappen, Stoßstangen etc. wird lediglich eine Schicht von 0,5 µm Chrom auf einer Unterschicht von Nickel elektrochemisch abgeschieden (Abb. 14.36a). Beim Hartverchromen werden Chromschichten bis zu mehreren Millimetern Dicke aufgebracht, sodass korrosionsbeständige und verschleißfeste Werkstücke wie Wellen und Kolben erhalten werden, die lange Maschinenlaufzeiten gewährleisten. Bei beiden Verfahren taucht das zu beschichtende Werkstück als Kathode in ein schwefelsaures Bad von Chromtrioxid (CrO_3) resp. Chromsäure (H_2CrO_4) ein.

Bleichromat ($PbCrO_4$) wurde bis in die 1980er Jahre als intensives Gelbpigment für Postgelb (RAL 1005 „honiggelb“) von der Deutschen Bundespost verwendet (Abb. 14.36b). Mit der Zeit wurde es aus ökologischen Gründen gegen toxikologisch unbedenklichere Pigmente substituiert.

Des Weiteren werden Chromsalze zum Gerben von Leder (Chrom(III)-sulfat, Chrom(III)-oxid), zur Herstellung von Grüngläsern (CrO_3), und zur katalytischen Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen (Chrom(VI)-oxid auf Silicat) verwendet.

14.5.3.2 Molybdän

Über 85 % des Molybdäns werden Stählen (Baustähle, Edelstähle, Werkzeugstähle, Gussstähle) zur Verbesserung der Zähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit zulegiert. Werkzeuge (Rührer, Rohre etc.) aus reinem Molybdän oder Molybdän-Wolfram-Legierungen sind besonders korrosions- und temperaturbeständig und beispielsweise für die Verarbeitung von flüssigem Zink geeignet.

Aus 15 % des Molybdäns werden Pigmente und Katalysatoren zur Entschwefelung von schwefelhaltigen Erdölfraktionen eingesetzt. Eine weitere Anwendung ist der Einsatz von Molybdändisulfid (MoS_2) als Schmiermittel. Es kann in fester Form als Graphitersatz und in Suspension als Schmieröl insbesondere für Hochleistungsmotoren bis Temperaturen von 400 °C verwendet werden.

Nitrogenasen sind Enzyme mit Molybdän im aktiven Zentrum (▶ Abschn. 20.6.2), die es z. B. Knöllchenbakterien ermöglichen, die Dreifachbindung des atmosphärischen Stickstoffs ($N \equiv N$) aufzuknacken und diesen letztendlich in für Pflanzen verwertbares Ammoniak (NH_3) überzuführen.

14.5.3.3 Wolfram

Der Großteil des Wolframs wird zur Herstellung von Wolframcarbid (WC) verwendet. So besteht Widia®, abgeleitet von „wie Diamant“, aus dem Hartmetall Wolframcarbid und 6 % Cobalt als Bindemittel. Widia® ist extrem hart und temperaturbeständig, sodass es für mechanisch besonders beanspruchte Werkzeuge wie schnelldrehende Schneidewerkzeuge, Bohrer, Sägeblätter etc. verwendet wird.

Glühfäden (Abb. 14.37) in Glühlampen bestehen aus doppelt gewendelten Wolframfäden oder einer Legierung von Osmium und Wolfram. Übrigens, die Firmenbezeichnung der Fa. Osram leitet sich von den beiden Elementen ab. Durch elektrischen Stromfluss heizt sich der Faden bis zur Glühtemperatur auf. Dabei nimmt die Lichtausbeute mit zunehmender Temperatur des Glühfadens zu, sodass hohe Glühfadentemperaturen die Birne heller leuchten lassen. Um eine lange Betriebsdauer von Glühlampen zu gewährleisten, muss der Abstand von Glühtemperatur und Schmelztemperatur des Glühfadens möglichst hoch sein. Wolfram und Wolfram-Osmium-Glühfäden vereinen sowohl hohe Helligkeit als auch lange Betriebsdauer.

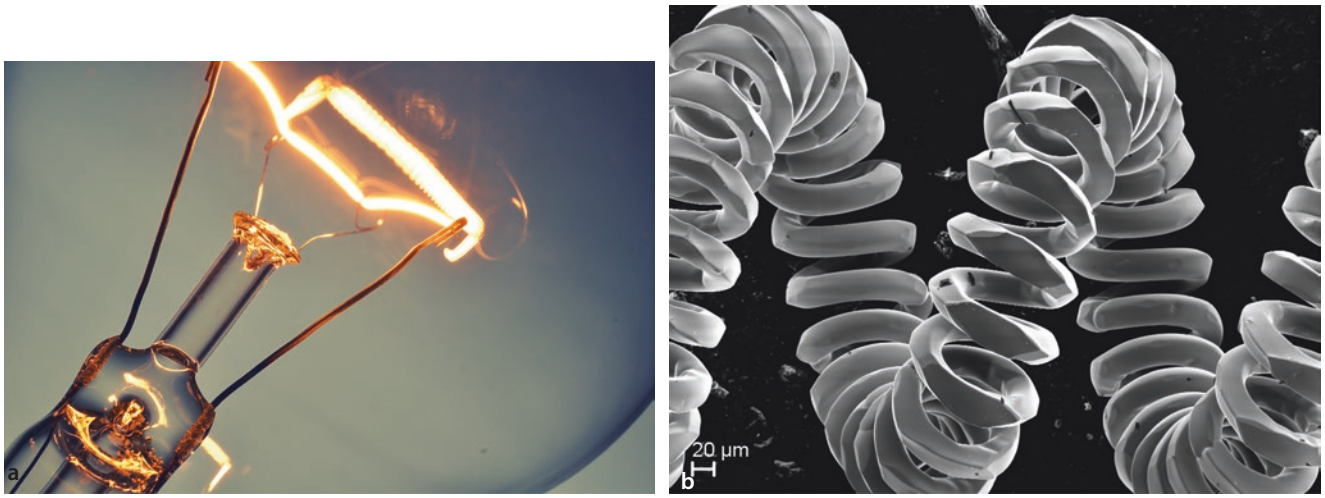


Abb. 14.37 Glühfäden aus Wolfram in Doppelwendelform ermöglichen eine hohe Lichtausbeute (© chones/Fotolia, © Heinz Voggenreiter/aerospace-lab)

14.5.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Thermitverfahren, Antiferromagnetismus, Néel-Temperatur, Widia®, Metallcarbonyl, Rückbindungsmodell, V2A, V4A.

Verständnisfragen

Übung 1
Aus welchen Elementen besteht die Chromgruppe?

Übung 2
Beschreiben Sie das Thermitverfahren. Was ist der Grund, dass es als metallurgisches Verfahren zur Herstellung von Reinmetallen eingesetzt werden kann?

Übung 3
Was ist Ferrochrom? Wozu wird es benötigt?

Übung 4
Wolfram weist Superlative auf. Recherchieren Sie.

Übung 5
Kriminelle benutzen billiges Wolfram, um Goldkäufer zu täuschen. Wie ist das möglich?

Übung 6
Warum korrodieren Chrommetalle nicht an Luft?

Übung 7
Chrom und Wolfram können nach dem Van-Arkel-de-Boer-Verfahren gereinigt werden. Beschreiben Sie das Verfahren.

Übung 8
Wofür steht Widia®? Welche Eigenschaften hat es und wofür wird es verwendet?

Übung 9
Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse in Metallcarbonylen.

Übung 10
Zwar sind Glühlampen in der EU ein Auslaufmodell, trotzdem sind noch zahlreiche Glühbirnen im Alltag anzutreffen. Woraus besteht der Glühfaden von Glühlampen?

14.6 Gruppe 7 – Mangangruppe (Mn, Tc, Re, Bh)

Die 7. Gruppe (5. Nebengruppe) des PSE (Abb. 14.38), die nach dem Kopfelement auch als Mangangruppe bezeichnet wird, besteht aus den natürlichen Elementen Mangan (Mn), Technetium (Tc*) und Rhenium (Re). Sie verfügen über die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^5. Technetium ist das leichteste Element, das ausschließlich radioaktive Isotope aufweist. Das mit hohem Aufwand erstmals 1976 von einer sowjetischen Forschergruppe in Dubna durch Kollision mittelschwerer Kerne hergestellte Bohrium (Bh) hat aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit von wenigen Sekunden keine kommerzielle Bedeutung.

14.6.1 Vorkommen und Herstellung

Mangan kommt in der Natur so gut wie nur in gebundener Form vor. Große Manganlagerstätten befinden sich in den Ländern uum das Schwarze Meer und Südafrika. Wichtige Manganminerale sind Pyrolusit (MnO_2), Manganit (MnO(OH)) und Hausmannit ($Mn_3O_4 = MnO{\cdot}Mn_2O_3$). Manganknollen (Abb. 14.39) kommen in großen Mengen am Meeresboden vor. So werden im Pazifik in Meerestiefen von 4000 bis 6000 m pro Quadratmeter bis zu 60 kg Manganknollen mit einem Durchmesser bis zu 20 cm angetroffen. Neben Mangan (30 %) enthalten die Knollen weitere Elemente wie Eisen (15 %), Kobalt, Zinn, Kupfer, Zink, Nickel etc.

Periodenzahl \ Gruppenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}$H																	$_{2}$He
2	$_{3}$Li	$_{4}$Be											$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 14.38 Die Elemente der 7. Gruppe (Mangangruppe) weisen die Elektronenkonfiguration s^2d^5 auf

Abb. 14.39 Manganknollen aus der Meerestiefe – eine wichtige Rohstoffquelle für die Zukunft (© Daniel Strauch/Fotolia)

Das radioaktive Technetium ist in der Natur lediglich in geringsten Spuren als Spontanspaltungsprodukt im Uranerz Pechblende anzutreffen. So beträgt der Gehalt an Technetium von einem Kilogramm Pechblende lediglich ein Nanogramm (Verdünnungsfaktor $1:10^{12}$).

Rhenium ist eines der seltensten nichtradioaktiven Elemente. So beinhaltet eine Tonne Gestein der Erdkruste im Durchschnitt lediglich 0,4 mg Rhenium. Einzig bekanntes Rheniummineral ist Rhenit (ReS_2).

Elementares Mangan wird kaum benötigt. Es kann am bequemsten durch Elektrolyse (▶ Abschn. 11.7.1) von Mangan(II)-salzen gewonnen werden. Für technische Anwendungen wird jedoch meist Ferromangan (Mn-Gehalt >70 %) hergestellt, das als Legierungsbestandteil für Stahl in großen Mengen verwendet wird. Eine Reduktion von Manganoxiden mit Kohlenstoff ergibt Mangancarbid (Mn_3C) und mit Wasserstoff Mangan(II)-oxid (MnO), sodass chemische Verfahren zur Manganherstellung ungeeignet sind.

Technetium fällt in Kernreaktoren im erheblichen Maße als Spaltprodukt an. Das häufigste Nuklid ^{99}Tc weist eine Halbwertszeit von 211 Tausend Jahren auf, sodass weltweit durch Wiederaufbereitung abgebrannter Kernstäbe sich mittlerweile fast 100.000 t Technetium angehäuft haben.

Die technische Herstellung von Rhenium erfolgt aus den Begleitstoffen von Molybdän. So fällt beim Rösten von Molybdänit (▶ Abschn. 14.5.1) als Nebenprodukt Rhenium(VII)-oxid (Re_2O_7) an, das mit Ammoniaklösung als Ammoniumperrhenat (NH_4ReO_4) extrahiert wird und dann durch Glühen in reines Rhenium(VII)-oxid überführt wird. Abschließend wird es bei 1000 °C mit Wasserstoff zu elementarem Rhenium reduziert. Weltweit werden jährlich nur wenige Tonnen Rhenium hergestellt.

14.6.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

14.6.2.1 Physikalische Eigenschaften

Die Elemente der 5. Nebengruppe (Tab. 14.6) sind silbern glänzende Schwermetalle von hoher Zugfestigkeit und hohem Schmelz- und Siedepunkt.

Mangan ist spröde und weist vier verschiedene Kristallmodifikationen auf. Technetium ist das Element mit der kleinsten Atommasse, das lediglich über radioaktive Nuklide verfügt, was im Einklang mit der Mattauchschen Isobarenregel ist. Isobare sind Atomkerne zweier Elemente (E1, E2) mit der gleichen Massenzahl ($A = Z_{E1} + N_{E1} = Z_{E2} + N_{E2}$). Nach der empirisch gefundenen Regel von Mattauch sind Atomkerne instabil, wenn sie isobar ($A = A_{E1} = A_{E2}$) sind, aber die beiden Protonenzahlen (Z) sich nur um eins unterscheiden. Da **sämtliche** Nuklide der Nachbarelemente

Tab. 14.6 Physikalische Eigenschaften von Mangan, Technetium und Rhenium

Element	Mn	Tc	Re
Kernladungszahl	25	43	75
Relative Atommasse [g/mol]	54,94	98,91	186,21
Elektronegativität	1,5	1,9	1,9
Metallradius [pm]	137	135	137
Ionenradius [pm]	60 (VII,6)	70 (VII,6)	67 (VII,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	717	702	760
Oxidationszahl	+I, **+II**, +III, +IV, +VI, +VII	**+VII**	**+VII**
Siedepunkt [°C]	2030	4700	5870
Schmelzpunkt [°C]	1244	2172	3180
Dichte [g/cm^3]	7,44	11,49	21,03
Entdecker	Scheele, 1774	Perrier, 1937	Noddack, 1925
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	950	10^{-15}	0,0004

Molybdän (Z = 42) und Ruthenium (Z = 44) stabil sind und die Atommassen sämtlicher Technetiumisotope abdecken, muss gemäß der Mattauchschen Regel Technetium (Z = 43 = 42 + 1 = 44 − 1) radioaktiv sein. Rhenium, das nach dem Fluss Rhein benannt ist, ist weiß glänzend, gut verform- und schweißbar und hat mit 5870 °C den höchsten Siedepunkt sämtlicher Elemente.

14.6.2.2 Chemisches Reaktionsverhalten

Generell nimmt von Mangan über Technetium zum Rhenium hin die Reaktivität ab. Wie bereits bei den vorangegangenen Nebengruppen stehen sich die schwereren Elemente Technetium und Rhenium aufgrund der Lanthanoidenkontraktion im chemischen Reaktionsverhalten näher als dem Kopfelement Mangan. So ist beispielsweise die bevorzugte Oxidationsstufe von Rhenium und Technetium +VII (leere d-Orbitale), während Mangan die Oxidationsstufe +II präferiert (halb besetzte d-Orbitale). Abbildung 14.40 zeigt wichtige chemische Reaktionen.

14.6.2.2.1 Verhalten gegenüber Luft, Wasser, Säuren und Basen

Mit trockener Luft reagiert Mangan zum Mischoxid Mn(II,III)-oxid ($Mn_3O_4 = MnO{\cdot}Mn_2O_3$). Beim Erhitzen reagiert es mit Luft zu Mn_3O_4 und Mangan(II)-nitrid (Mn_3N_2). Mangan korrodiert an feuchter Luft analog Eisen zu Manganoxidhydroxid (MnO(OH))

$$3\,Mn + 2\,O_2 \longrightarrow Mn_3O_4$$

$$3\,Mn + N_2 \xrightarrow{T} Mn_3N_2$$

$$4\,Mn + 3\,O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,MnO(OH)$$

$$3\,Re + 7\,HNO_3 \longrightarrow 3\,HReO_4 + 7\,NO + 2\,H_2O$$

Abb. 14.40 Chemische Reaktionen der Übergangsmetalle der 7. Gruppe

unter Wasserstoffbildung. Mit verdünnter Salzsäure bildet sich unter Wasserstoffbildung Manganchlorid ($MnCl_2$).

Technetium und Rhenium sind reaktionsträger und reagieren bei Raumtemperatur weder mit Wasser oder Luft noch mit verdünnten Säuren. Selbst konzentrierte Alkalilaugen greifen Technetium und Rhenium nicht an. Konzentrierte oxidierende Säuren wie Salpetersäure und Alkalischmelzen ergeben Pertechnetat und Perrhenat.

14.6.2.2.2 Oxide

Mangan bildet Oxide in der Oxidationsstufe +II bis +VII.

- Mangan(II)-oxid (MnO) ist eine grüne, wasserunlösliche Verbindung, die durch Erhitzen von Mangancarbonat ($MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2$) hergestellt werden kann.
- Mangan(III)-oxid ($Mn_2O_3 = MnO{\cdot}MnO_2$), ein schwarzer Feststoff, kann durch Oxidation von MnO hergestellt werden ($4\,MnO + O_2 \rightarrow 2\,Mn_2O_3$).
- Mangan(IV)-oxid (MnO_2) ist unter der Bezeichnung Braunstein bekannt (Abb. 14.41 und 14.42). Braunstein kommt in der Natur vor (z. B. Pyrolusit). Beim Erhitzen von Braunstein entsteht je nach Temperatur unter sukzessiver Sauerstoffabspaltung Mn_2O_3, Mn_3O_4 und MnO. Salzsäure wird von Braunstein zu Chlor oxidiert, wobei es selbst zu Mangan(II)-chlorid reduziert wird ($MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$).
- Mangan(VII)-oxid (Mn_2O_7), ein grünschwarzes Öl, entsteht bei der Reaktion von Kaliumpermanganat mit konzentrierter Schwefelsäure ($2\,KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$). Manganheptoxid ist instabil und zerfällt bereitwillig in Braunstein und Sauerstoff ($2\,Mn_2O_7 \rightarrow 4\,MnO_2 + 3\,O_2$).

$$MnO_2 \xrightarrow[-\,O_2]{600\,°C} Mn_2O_3 \xrightarrow[-\,O_2]{900\,°C} Mn_3O_4 \xrightarrow[-\,O_2]{1170\,°C} MnO$$

Abb. 14.41 Graduelle thermische Zersetzung von Braunstein (MnO_2) zu Mangan(II)-oxid

Abb. 14.42 Braunsteindendriten auf Solnhofener Kalksteinplatte (© Mark A. Wilson – Dendrites, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dendrites01.jpg)

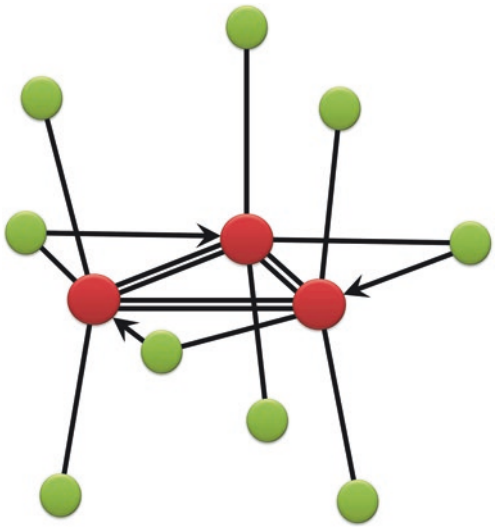


Abb. 14.43 Struktur des dreikernigen Rheniumtrichlorid-Clusters (Re = rot, Cl = grün)

Gelbes Rhenium(VII)-oxid (Re_2O_7) entsteht beim Erhitzen von Rhenium an Luft. Es ist wesentlicher stabiler als Mangan(VII)-oxid, so kann es beispielsweise unzersetzt destilliert werden. Rheniumheptoxid ist hygroskopisch und bildet in Wasser Perrheniumsäure ($Re_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\ HReO_4$), die in Substanz nicht isoliert werden kann.

Neben Rhenium(VII)-oxid (Re_2O_7, gelb) gibt es die Oxide Rhenium(VI)-oxid (ReO_3, rot), Rhenium(V)-oxid (Re_2O_5, blauschwarz) und Rhenium(IV)-oxid (ReO_2, blauschwarz). Rhenium(VI)-oxid ist das einzige stabile Oxid, in dem ein Mangan-metall die Oxidationsstufe +VI aufweist.

14.6.2.2.3 Halogenide

Mit Halogenen reagieren Manganmetalle zu Metallhalogeniden in den Oxidationszahlen von +II bis +VI.

- Mangan bildet mit Fluor Mangantrifluorid (MnF_3) und mit den höheren Halogenen Mangandihalogenide (MnX_2, X = Cl, Br, I).
- Rhenium reagiert mit Fluor zu Rheniumhexafluorid (ReF_6) und Rheniumheptafluorid (ReF_7). Darüber hinaus können die Halogenide ReX_5, ReX_4 und $(ReX_3)_3$ (X = F, Cl, Br, I) synthetisiert werden.

Aufgrund der niedrigen Oxidationsstufe des Rheniums in monomeren Rheniumtrihalogeniden und der geringen Valenzelektronenzahl ($ReCl_3$ mit 10 Valenzelektronen) aggregieren diese zu dreikernigen Clusterverbindungen $(ReX_3)_3$. Generell verfügen Clusterverbindungen über Metall-Metall-Bindungen als Strukturelement. Im Falle von $(ReCl_3)_3$ liegen Rhenium-Rhenium-Doppelbindungen vor.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 14.43) ergibt, dass in $(ReCl_3)_3$:

- die drei Rheniumatome ein gleichseitiges Dreieck aufspannen,
- die Rheniumatome untereinander Doppelbindungen von 249 pm Bindungslänge eingehen,
- jedes Rheniumatom zwei terminale Chlorliganden trägt,
- zwei Rheniumatome jeweils von einem Chlorliganden überbrückt werden.

Die Koordinationszahl der Rheniumatome beträgt dadurch 6 (2 terminale Chlor + 2 überbrückende Chlor + 2 Rhenium-Rhenium-Doppelbindungen). Außerdem verhalten sich $(ReX_3)_3$-Cluster diamagnetisch, sodass eine gerade Valenzelektronenzahl der Rheniumatome gegeben sein muss.

Die Elektronenzahl pro Rheniumatom errechnet sich zu 16, was das diamagnetische Verhalten des Komplexes erklärt:

- Valenzelektronen pro Rheniumatom: 7,
- Rhenium-Rhenium-Doppelbindung: $2 \cdot 2 = 4$,
- Atombindung zu den zwei terminalen Chlorliganden: $2 \cdot 1 = 2$.
- Bindungen zu den zwei überbrückenden Chloratomen: $2 + 1 = 3$.

Die überbrückenden Chloratome bringen jeweils drei Valenzelektronen ein, ein Elektron über die Re-Cl-Atombindung und zwei Elektronen durch ein freies Elektronenpaar (Komplexbindung). Die koordinative Bindung (dative Bindung) des freien Elektronenpaars ist in Abb. 14.43 als Pfeil angedeutet.

Da die ideale Valenzelektronenzahl für Nebengruppenmetalle 18 beträgt, kann jedes Rheniumatom in $(ReCl_3)_3$ einen weiteren Liganden über ein freies Elektronenpaar anlagern. So bildet sich mit Chloridionen $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$, das eine analoge Struktur wie $(ReCl_3)_3$ aufweist.

14.6.3 Anwendungen – Stahlhärtung, Radiomedizin, Katalysatoren

Jährlich werden mehr als 30 Mio. Tonnen Manganerze abgebaut. Über 90 % des Mangans werden als Legierungsbestandteil zur Verbesserung der Härte und Zugfestigkeit von Stählen eingesetzt.

Abb. 14.44 Höhlenmalerei von Lascaux – Tiere gezeichnet mit Braunstein (© Thomas T. – Chauvet´s cave horses, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chauvet%C2%B4s_cave_horses.jpg)

Üblicherweise wird es Stählen in Form von Ferromangan (70 % Mangangehalt) zulegiert. Baggerschaufeln und Eisenbahnschienen werden aus besonders hartem Hadfield-Stahl (85,75 % Fe, 13 % Mn, 1,25 % C) gefertigt. Aber auch Aluminium kann durch Mangan versteift werden, was erst dunnwandige Getränkedosen ermöglicht.

Neben der Härtung wirkt Ferromangan auch als Desoxidationsmittel, d. h. zum Entfernen von Sauerstoffresten bei der Stahlherstellung.

Mangandioxid (Braunstein) dient als Kathode in Zink-Kohle-Batterien (▶ Abschn. 11.6.1) und ist auch als dunkelbraunes Pigment seit der Steinzeit bekannt (Abb. 14.44), wie die Darstellung von Jagdszenen in den Höhlen von Lascaux (17.000 v. Chr.) belegen.

Das Nuklid ^{99}Tc ist das Standardisotop in der Radiomedizin für Tumordiagnosen des Skeletts, des Herzen und der Lunge. Es ist ein reiner γ-Strahler geringer Energie mit einer Halbwertszeit von sechs Stunden. So bleibt genugend Zeit, um die notwendigen Aufnahmen zu machen und es ist andererseits nach wenigen Tagen wieder komplett zerfallen, sodass der menschliche Körper nur kurz belastet wird.

Drei Viertel des weltweiten Rheniumverbrauchs wird für Flugzeugturbinen verwendet. Turbinenschaufeln aus mit 5 % Rhenium gehärteter Nickellegierung können die harschen Betriebsbedingungen (Temperatur, Fliehkräfte) eines modernen Düsentriebwerks dauerhaft standhalten (Abb. 14.45). Rhenium verbessert dabei das Kriech- und Ermüdungsverhalten der Legierung.

Da Rhenium erst über 3000 °C schmilzt, wird es als Glühfäden und Heizdrähte in Feuerzeugen, Massenspektrometer, Röntgenröhren, Ionenquellen etc. verwendet.

Als Bestandteil von Platinkatalysatoren wird Rhenium in Raffinerien zur Verbesserung der Oktanzahl von Benzin verwendet (▶ Abschn. 16.6.5.4). Im Unterschied zu reinen Platinkatalysatoren

Abb. 14.45 Moderne Hochleistungsturbinen sind nur mit Rhenium gehärteter Nickellegierung realisierbar (© Steve Mann/Fotolia)

lassen sich rheniumhaltige Katalysatoren leichter regenerieren und deaktivieren nicht so schnell. Da Rhenium sehr teuer ist, halten sich seine kommerziellen Anwendungen jedoch in Grenzen.

14.6.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Manganknolle, Clusterverbindung, Mattauchsche Isobarenregel.

Verständnisfragen

Übung 1
Aus welchen Elementen besteht die Mangangruppe?

Übung 2
Welche Valenzelektronenkonfiguration weisen die Manganmetalle auf?

Übung 3
Manganknollen könnten eine wichtige Rohstoffquelle für die Zukunft sein. Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 4
Formulieren Sie die Redoxgleichung inklusive der Teilgleichungen für die Reaktion von Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) mit Salzsäure (HCl) zu Chlor und Mangan(II)-chlorid.

Übung 5
Was besagt die Mattauchsche Isobarenregel?

Übung 6
Warum bildet Rheniumtrichlorid ($ReCl_3$) trimere Clusterverbindungen?

Übung 7
Wofür wird Mangan hauptsächlich eingesetzt?

Periodenzahl	Gruppenzahl 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}$H																	$_{2}$He
2	$_{3}$Li	$_{4}$Be											$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1] Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2] Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 14.46 Die Elemente der 8. Gruppe (Eisengruppe) weisen die Elektronenkonfiguration s^2d^6 auf

14.7 Gruppe 8 – Eisengruppe (Fe, Ru, Os, Hs)

Die 8. Gruppe (6. Nebengruppe) des PSE (Abb. 14.46), die nach dem Kopfelement auch als Eisengruppe bezeichnet wird, besteht aus den Elementen Eisen (Fe), Ruthenium (Ru) und Osmium (Os). Die Elemente weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^6 auf.

Das mit hohem Aufwand erstmals 1984 von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt durch Fusion von Blei- und Eisenkernen hergestellte Hassium (Hs) hat keine kommerzielle Bedeutung, da bisher keine wägbaren Mengen hergestellt werden konnten und sämtliche Nuklide Halbwertszeiten von nur wenigen Sekunden aufweisen.

In der älteren Literatur werden unter der Bezeichnung Eisengruppe die Elemente Eisen, Cobalt und Nickel zusammengefasst, da diese sich in ihrem Reaktionsverhalten mehr ähneln als beispielsweise das Element Eisen mit den schwereren Elementen der 5. und 6. Periode Ruthenium und Osmium.

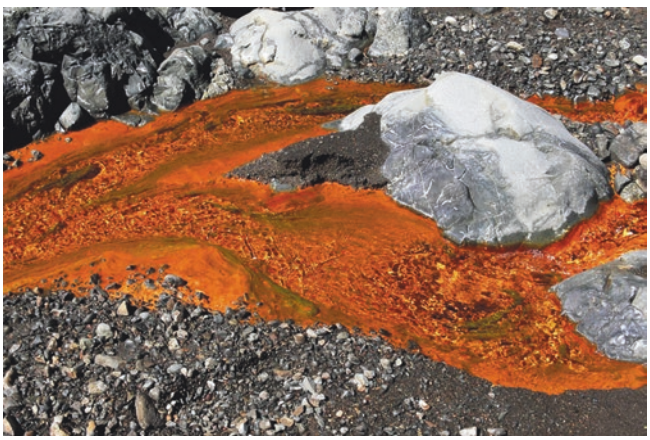


Abb. 14.47 Natürlicher Limonit mit seiner charakteristischen rotbraunen Farbe (© Lebrac – La Palma Limonit, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:La_Palma_Limonit.jpg)

14.7.1 Vorkommen und Herstellung – Hochofenprozess

Eisen hat an der Erdhülle einen Anteil von 4,7 % und ist somit nach Silicium das zweithäufigste Metall. Da jedoch der Erdkern zum großen Teil aus Eisen besteht, ist Eisen nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der gesamten Erde.

Es sind Hunderte von Eisenminerale bekannt, wovon Hämatit alias Roteisenstein (Fe_2O_3, Eisengehalt 70 %), Limonit (Abb. 14.47) alias Brauneisenstein ($FeO(OH)\cdot nH_2O$, Eisengehalt 69 %) und Magnetit alias Magneteisenstein ($Fe_3O_4 = FeO\cdot Fe_2O_3$, Eisengehalt 72 %) die wichtigsten sind. Insbesondere Roteisenstein und Brauneisenstein sind für die braune Farbe des Erdbodens verantwortlich.

Ruthenium und Osmium gehören zu den ganz seltenen Elementen, so weist die Erdkruste lediglich ein Milligramm pro Tonne (Verdünnungsfaktor $1:10^9$) dieser Elemente auf. In der Natur kommen Ruthenium und Osmium meist gediegen, aber vergesellschaftet mit anderen Metallen vor. Die wenigen bekannten Minerale dieser Elemente, Laurit (RuS_2) und Erlichmannit (OsS_2), sind sulfidischer Natur. Die technische Gewinnung beider Edelmetalle erfolgt aus dem bei der Nickel- und Platinelektrolyse anfallenden Anodenschlamm.

14.7.1.1 Hochofen

Die Herstellung von Roheisen erfolgt im Hochofen (Abb. 14.48) durch Reduktion oxidischer Eisenerze mit Hochofenkoks, der in Kokereien durch Erhitzen von Kohle unter Luftabschluss hergestellt wird. Als Eisenquelle dienen im Tagebau gewonnene hämatit- und magnetithaltige Erze mit einem Eisengehalt bis zu 70 %.

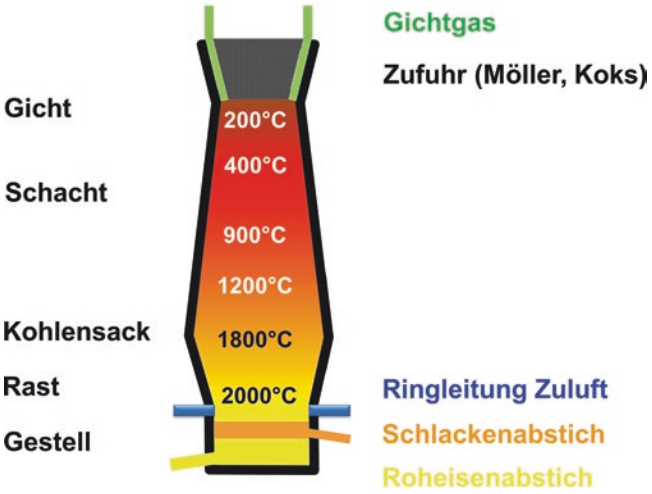


Abb. 14.48 Prinzipielles Design eines Hochofens zur Roheisenherstellung

Ein klassischer Hochofen ist 35 m hoch und weist einen maximalen Durchmesser von 15 m auf. Die Stahlmantelwände des Hochofens werden zur Wärmeisolation mit 1,5 m dicken feuerfesten Schamottesteinen ausgemauert. Das Segment des Hochofens mit dem größten Durchmesser wird als Kohlensack bezeichnet. Über den Kohlensack befindet sich der konisch zulaufende Schacht, der in der Gicht, den obersten Teil des Hochofens endet. Unter dem Kohlensack befindet sich die konisch zulaufende Rast, die in das zylindrische Gestell übergeht.

Schacht

Hochöfen werden durchgehend betrieben, sodass diese über die Gicht, kontinuierlich und schichtweise mit Möller (Eisenerz, Kalk oder Quarz) und Koks beschickt werden. Da Eisenerz als Gangart bezeichnete Begleitminerale aufweist, wird je nachdem, ob diese saurer (z. B. Quarz) oder alkalischer Natur (Kalkstein) ist, zu deren Verschlackung dem Möller Kalk resp. Quarz zugesetzt.

Gestell

Das flüssige Roheisen wird im Gestell in Zeitabständen von ca. 4 Stunden über eine Abstichöffnung abgelassen. Die gebildete Silicatschlacke schwimmt auf dem flüssigen Roheisen und wird separat abgestochen. Ein moderner Hochofen produziert täglich über 10.000 t Roheisen. Dabei fallen 3000 t flüssige Schlacke an, die schlagartig in Wasser abgeschreckt sog. Hüttensand mit zementähnlichen Eigenschaften ergibt.

Rast, 1800–2000 °C

Unterhalb der Rast wird über eine Ringleitung 1200 °C heiße, mit Sauerstoff angereicherte Luft eingeblasen, wodurch Koks unter Energiefreisetzung zu Kohlenstoffmonoxid verbrennt ($2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO + \Delta H$).

Kohlensack–Schmelzzone, 1500–1800 °C

Beim Nachrutschen des bereits reduzierten, aber noch festen Eisens in die Kohlungszone entsteht in Höhe des Kohlensacks ein flüssiges Eisen-Kohlenstoff-Gemisch. In der Schmelzzone herrschen Temperaturen bis zu 2000 °C, wodurch das Eisen-Kohlenstoff-Gemisch vollständig aufschmilzt. Im Falle von Quarz als Gangart, reagiert dieses mit Kalkzuschlag zur oben bereits erwähnten Silicatschlacke ($SiO_2 + CaCO_3 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$).

Schacht – Reduktionszone I, 900–1500 °C

Das bereits teilreduzierte Eisenoxid (FeO) reagiert mit aufsteigendem Kohlenstoffmonoxid zu festem Eisen ($FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$). Das resultierende Kohlenstoffdioxid steigt weiter nach oben und steht bei den vorherrschenden Temperaturen mit Koks und Kohlenstoffmonoxid im Boudouard-Gleichgewicht ($CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$, ► Abschn. 12.4.4.1).

Schacht – Reduktionszone II, 500–900 °C

Das aufsteigende Kohlenstoffmonoxid reduziert im oberen Teil des Hochofens das Eisen(III)-oxid zu festem Eisenoxid (FeO) und wird selbst zu Kohlenstoffdioxid oxidiert ($Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\,FeO + CO_2$).

Gicht, 200–500 °C

In der Gicht reicht die Temperatur zur Reduktion von Eisenoxiden nicht mehr aus, sodass das aufsteigende Gas Möller und Koks lediglich trocknet. Letztendlich treten am oberen Ende des Hochofens die sog. Gichtgase mit einer Zusammensetzung von ca. 50 % Stickstoff (N_2), 25 % Kohlenstoffmonoxid (CO), 20 % Kohlenstoffdioxid (CO_2) und 5 % Wasserstoff (H_2) aus. Gichtgas verfügt über nutzbaren Heizwert und wird zum Erhitzen der in die Rast eingeblasenen Luft verwendet.

Roheisen – Stahl – Edelstahl

- **Roheisen**: Eisen, das aus dem Hochofen abgestochen wird. Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts von bis zu 5 % ist es spröde und nicht verformbar. Daneben enthält es noch bis zu 5 % Begleitstoffe wie Phosphor, Schwefel und Silicium.
- **Gusseisen**: Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt größer 2,06 %, typischerweise 3,5 %, dessen Schmelze sehr dünnflüssig ist und sich insbesondere für den Formenguss eignet (Abb. 14.49a). Wegen des hohen Kohlenstoffgehalts kann Gusseisen nicht verformt und geschmiedet werden.
- **Stahl**: In Konvertern kohlenstoffreduziertes Roheisen mit einem Kohlenstoffgehalt kleiner 2,06 %. Je geringer der Kohlenstoffgehalt, desto weicher und formbarer ist der Stahl.
- **Edelstahl**: Stahl, der durch Zulegieren anderer Metalle (Cr, V, W) zur Stahlschmelze erhalten wird und besondere mechanische und/oder chemische Eigenschaften aufweist (Abb. 14.50).
- **Konverter**: Tiegelförmige Vorrichtung, in der der Kohlenstoffgehalt von flüssigem Roheisen durch Sauerstoffeinblasen abgesenkt wird, wodurch Stahl entsteht.
- **Aufblasverfahren**: Überführen von Roheisen zu Stahl durch Aufblasen von reinem Sauerstoff auf die Oberfläche des Roheisens im Konverter.

Abb. 14.49 (**a**) Gießen von Gusseisenwerkstücken, (**b**) Stranggussverfahren für Stränge und Brammen (© zhu difeng/Fotolia, industrieblick/Fotolia)

Abb. 14.50 Kochgeschirr aus Edelstahl rostet nicht (© BillionPhotos.com/Fotolia)

14.7.1.2 Stahlerzeugung

Da Roheisen einen zu hohen Kohlenstoffgehalt aufweist, ist es viel zu spröde, um mechanisch verformbar zu sein. Deshalb wird anschließend der Kohlenstoffgehalt unter 2,06 % abgesenkt. Dazu wird das abgestochene noch flüssige Roheisen mit speziellen Güterwaggons, den sog. Torpedos, vom Hochofen zum angrenzenden Stahlwerk transportiert.

Im Stahlwerk wird das flüssige Roheisen in tiegelförmigen Konvertern mit bis zu 400 t Fassungsvermögen durch viertelstündiges Aufblasen von reinem Sauerstoff auf die Oberfläche des flüssigen Roheisens vom Großteil des Kohlenstoffs befreit. Der Vorgang verläuft explosionsartig. Der resultierende Stahl enthält weniger als 2,06 % Kohlenstoff und ist mechanisch gut verformbar.

Durch Neigen des Konverters wird abschließend die weißglühende Eisenschmelze in Gießpfannen gegossen, daraus werden überwiegend Stränge gezogen (Abb. 14.49b). Stahl und seine Varianten werden insbesondere im Transportwesen, in der Bauindustrie, im Maschinenbau und in der Energietechnik verwendet.

Werden Stähle mit besonderen Eigenschaften benötigt, werden durch Zulegieren anderer Metalle wie Nickel, Chrom, Vanadium, Niob oder Tantal zum flüssigen Stahl Edelstähle hergestellt.

Legierungsbestandteile und deren Wirkung in Stahl

- **Chrom**: Bessere Härtung beim Abschrecken, höhere Zugfestigkeit, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit.
- **Kohlenstoff**: Beeinflusst Härte, Schweißbarkeit, Gießverhalten und Verformbarkeit.
- **Mangan**: Verbesserung der Härte, Schlagfestigkeit und Tieftemperaturbeanspruchung.
- **Molybdän**: Verbesserung von Anlassversprödung, Temperaturbeständigkeit, Schweißbarkeit, Zähigkeit, Schneidbelastung und Korrosionsbeständigkeit.
- **Nickel**: Verbesserung von Kerbschlagzähigkeit und Zugfestigkeit.
- **Vanadium**: Verbesserung von Verschleißfestigkeit und Temperaturbeständigkeit.
- **Wolfram**: Verbessert die Warmfestigkeit und Verschleißfestigkeit, ideal für Schnellarbeitsstahl.

14.7.1.3 Reines Eisen

Reines Eisen kann nicht nach dem Hochofenverfahren hergestellt werden, da damit lediglich Roheisen mit 5 % Kohlenstoff und 5 % weiteren Begleitelementen erhalten wird. Eine Möglichkeit der

$$Fe + 5\,CO \xrightarrow{100\,°C/100\,bar} Fe(CO)_5 \xrightarrow{250\,°C} Fe + 5\,CO$$

Abb. 14.51 Gewinnung von Reineisen aus Eisenpentacarbonyl

Reineisenherstellung nutzt Eisenpentacarbonyl, $[Fe(CO)_5]$, als Zwischenstufe (Abb. 14.51). Dazu wird feinpulvriges Roheisen mit Kohlenstoffmonoxid bei 100 °C und 100 bar Druck in Eisenpentacarbonyl überführt. Eisenpentacarbonyl ist eine gelbrote Flüssigkeit mit Schmelzpunkt bei –21 °C, die bei 105 °C siedet und somit hochrein dargestellt werden kann. Beim Erwärmen auf 250 °C zerfällt Eisenpentacarbonyl wieder in Eisen und Kohlenstoffmonoxid. Das so gebildete Eisen weist eine Reinheit von 99,99 % auf.

14.7.1.4 Ruthenium, Osmium

Zur Herstellung von Ruthenium und Osmium wird der Anodenschlamm der elektrolytischen Kupfer- oder Nickelraffination genutzt. Zur Isolierung der Elemente wird nach aufwendigen Aufschlussverfahren und Redoxreaktionen letztendlich Rutheniumtetroxid (RuO_4, Sdp. 100 °C) und Osmiumtetroxid (OsO_4, Sdp. 130 °C) mittels Destillation voneinander getrennt. Im letzten Schritt werden die Tetroxide mit Wasserstoff ($EO_4 + 4\,H_2 \rightarrow E + 4\,H_2O$, mit E = Ru, Os) zu den Metallen reduziert.

14.7.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

14.7.2.1 Physikalische Eigenschaften

14.7.2.1.1 Eisen

Reines Eisen ist ein Schwermetall, das weißsilbrig glänzt, weich und duktil ist. Bei Raumtemperatur verhält es sich ferromagnetisch und geht ab 765 °C (Curie-Temperatur) in den paramagnetischen Zustand über. Durch Zulegieren von Kohlenstoff und anderen Metallen können die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Eisen in weiten Bereichen variiert werden. So hat insbesondere der Kohlenstoffgehalt Einfluss auf Verarbeitbarkeit, Härte und Spröde von Eisen.

Unter 911 °C kristallisiert Eisen in kubisch-raumzentriertem Kristallgitter. Diese Modifikation wird als α-Eisen oder Ferrit bezeichnet. Über 911 °C wandelt es sich in kubisch-flächenzentriertes γ-Eisen (Austenit) um. Ab 1400 °C bildet sich wieder kubisch raumzentriertes δ-Eisen, das ab 1535 °C schmilzt. Da kubisch-flächenzentriertes Eisen wesentlich duktiler ist als kubisch-raumzentriertes, wird Eisen bis zur Rotglut erhitzt, um es leichter schmieden zu können.

Eisen zeigt neben Nickel und Cobalt bei Raumtemperatur ferromagnetische Eigenschaften (Abb. 14.52). Als magnetisierbares Material ist es für die Herstellung von Magneten geeignet.

Abb. 14.52 Magnetismus – unsichtbare Kräfte ziehen ferromagnetische Stoffe wie Eisennägel an (© Vlad Ivantcov/Fotolia)

14.7.2.1.2 Ruthenium und Osmium

Ruthenium und Osmium sind sehr harte, weiß glänzende Schwermetalle, die in Gegensatz zu Eisen bei Raumtemperatur nicht anlaufen und aufgrund ihrer Reaktionsträgheit als Edelmetalle bezeichnet werden. Deshalb zählen Ruthenium und Osmium zu den Platinmetallen, jedoch nicht zur Platingruppe (10. Nebengruppe). Unter Platinmetalle werden die Elemente Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt zusammengefasst. Alle Platinmetalle sind Edelmetalle, weisen eine hohe Dichte auf und zeigen ähnliches chemisches Reaktionsverhalten.

Osmium verfügt über den höchsten Elastizitätsmodul aller Metalle und ist mit einer Dichte von 22,6 g/cm^3 neben Iridium auch das Element mit der höchsten Dichte. Außerdem verfügt es mit 3045 °C (Tab. 14.7) nach Rhenium und Wolfram die dritthöchste Schmelztemperatur.

14.7.2.2 Chemische Eigenschaften

Eisen ist im Vergleich zu den Edelmetallen Ruthenium und Osmium wesentlich reaktiver. Die bevorzugten Oxidationsstufen von Eisen sind +II und +III, wobei dreiwertige Verbindungen stabiler sind, da dann eine energetisch stabile d^5-Valenzelektronenkonfiguration, d. h. halb besetzte d-Orbitale, vorliegt. Konsequenterweise sind Eisen(II)-verbindungen Reduktionsmittel, die zu Eisen(III)-salzen oxidieren. Die bevorzugte Oxidationsstufe von Ruthenium ist +III und von Osmium +IV. Die maximale Oxidationsstufe von +VIII wird nur in Ruthenium- und Osmium-Sauerstoff-Verbindungen erzielt. Eisenverbindungen erzielen als maximale Oxidationsstufe +VI.

Alle drei Metalle katalysieren die Ammoniaksynthese (▶ Abschn. 12.5.2.1).

14.7.2.2.1 Luft und Wasser

Eisen ist beständig gegenüber trockener Luft und sauerstofffreiem Wasser. An feuchter Luft korrodiert (Abb. 14.53 und 14.54) es jedoch zu Eisen(III)-oxidhydroxid (FeO(OH)) und

Tab. 14.7 Physikalische Eigenschaften von Eisen, Ruthenium und Osmium

Element	Fe	Ru	Os
Kernladungszahl	26	44	76
Relative Atommasse [g/mol]	55,85	101,07	190,23
Elektronegativität	1,8	2,2	2,2
Metallradius [pm]	126	133	134
Ionenradius [pm]	73 (IV,6)	76 (IV,6)	77 (IV,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	763	710	840
Oxidationszahl	+II, **+III**, +IV, +V, +VI	+II, **+III**, +IV, +VI, +VIII	−II, +II, +III, **+IV**, +VI, +VIII
Siedepunkt [°C]	3070	4150	5020
Schmelzpunkt [°C]	1535	2310	3045
Dichte [g/cm^3]	7,87	12,45	22,61
Entdecker	Altertum	Claus, 1844	Tenant, 1803
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	50.200	0,001	0,0001

Abb. 14.53 Korrosion von Eisen an feuchter Luft (© weltreisenderj/Fotolia)

$$4\,Fe + 3\,O_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,FeO(OH) + 5\,H_2O$$

$$3\,Fe + 4\,H_2O \xrightarrow{T} Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

Abb. 14.54 Korrosion von Eisen an feuchter Luft bzw. mit heißem Wasserdampf

Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3). Diese braunen Oxidationsprodukte haben eine andere Dichte und morphologische Struktur als Eisen, sodass sie keine kompakte, dichte Oxidschicht auf der Eisenoberfläche bilden. Mit der Zeit blättern die Oxidationsprodukte vom Eisen ab, wodurch auch tiefer liegende Schichten mit Wasser und Luftsauerstoff in Kontakt gelangen und dadurch die Korrosion voranschreitet. Schätzungen gehen davon aus, dass ca. 4 % des Bruttosozialprodukts durch Korrosion vernichtet wird. Mithilfe von Korrosionsschutz (Schutzlacke, metallische Überzüge, ▶ Abschn. 11.7.2.5) kann Eisen vor Rost geschützt werden.

Heißes Eisen reagiert mit erhitztem Wasserdampf zu Magneteisenstein (Fe_3O_4) und Wasserstoff (Abb. 14.54).

$$Fe + H_2SO_4 \xrightarrow{H_2O} FeSO_4 + H_2$$

$$2\,Fe + 2\,NaOH + 2\,H_2O \xrightarrow{T} 2\,NaFeO_2 + 3\,H_2$$

Abb. 14.55 Reaktion von elementarem Eisen mit Säuren und Laugen

Ruthenium und Osmium sind Edelmetalle und reagieren weder mit Wasser noch Wasserdampf. Beim Umgang mit Osmium ist trotzdem Vorsicht geboten, da es trotz seiner Reaktionsträgheit bereits bei Raumtemperatur in Spuren Osmiumtetroxid bildet. Osmiumtetroxid ist sehr giftig, riecht nach Rettich und kann zur Erblindung führen.

14.7.2.2.2 Säuren und Laugen

Eisen eignet sich zur Lagerung konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure, da diese dichte Passivschichten ausbilden. Dagegen reagiert Eisen heftig mit verdünnter Schwefel- und Salpetersäure und anderen nichtoxidierenden Säuren unter Wasserstoffentwicklung zu zweiwertigen oder dreiwertigen Eisensalzen (Abb. 14.55).

Ruthenium und Osmium sind bei Raumtemperatur stabil gegen Säuren, selbst gegen Königswasser. Erst ab 100 °C gehen sie mit Königswasser Reaktionen ein.

Eisen wird bei Raumtemperatur nicht von Laugen angegriffen, dagegen entstehen mit heißer Alkalilauge (MOH, M = Na, K) Ferrate ($MFeO_2$) und Wasserstoff.

Wässrige Laugen greifen Ruthenium und Osmium nicht an. Sie können jedoch mit Alkalischmelze zu Ruthenaten(VI) und Osmataten(VI) (Na_2MO_4, M = Ru, Os) aufgeschlossen werden.

14.7.2.2.3 Oxide und Halogenide

Fein verteiltes Eisenpulver verhält sich pyrophor, d. h. es entzündet sich an Luft von selbst. Mit Sauerstoff bildet Eisen Magnetit (Fe_3O_4), ein Eisen(II,III)-mischoxid ($FeO{\cdot}Fe_2O_3$).

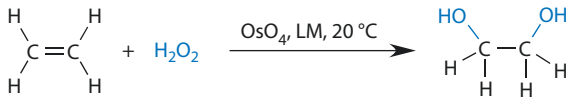


Abb. 14.56 Osmiumtetroxid wirkt katalytisch bei der Hydroxylierung von Alkenen (LM = Lösemittel)

Ruthenium reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Luftsauerstoff. Osmium bildet in geringsten Spuren das hochgiftige und übelriechende Osmiumtetroxid. Erst bei Temperaturen über 500 °C reagiert Ruthenium zum Dioxid (RuO_2) und über 700 °C und Sauerstoffdruck wird das instabile Rutheniumtetroxid (RuO_4) erhalten.

Osmium bildet bei Temperaturen über 500 °C sofort stabiles Osmiumtetroxid (OsO_4). Osmiumtetroxid wird in der organischen Chemie als Katalysator für die Dihydroxylierung von Alkenen zu Diolen (▶ Abschn. 17.1.3.3) verwendet (Abb. 14.56).

Trockenes Chlor greift Eisen nicht an, sodass Chlor in Stahlflaschen gelagert werden kann. Mit Fluor, Chlor und Brom entstehen die jeweiligen Eisen(III)-halogenide. Eisen(III)-iodid ist nicht stabil, da durch charge-transfer ein Elektron eines Iodid-Liganden vollständig auf das Eisen(III)-Zentralatom übertragen wird, sodass Reduktion zu Eisen(II)-iodid unter Iodfreisetzung ($2\ FeI_3 \rightarrow 2\ FeI_2 + I_2$) eintritt. Die zweiwertigen Eisenhalogenide (FeX_2, X = F, Cl, Br, I) sind vollständig charakterisiert.

Fluor reagiert mit Ruthenium und Osmium zu Metallfluoriden in diversen Oxidationsstufen (RuF_3 bis RuF_6, OsF_4 bis OsF_7). Ruthenium(VIII)- resp. Osmium(VIII)-fluorid sind wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht existent. Anders ausgedrückt, der Platz reicht nicht aus, dass sich acht Fluorionen um das Ruthenium- resp. Osmiumkation gruppieren könnten. Des Weiteren sind noch die Halogenidverbindungen $RuCl_4$, $OsCl_4$, $OsCl_5$ und $OsBr_4$ bekannt.

14.7.2.2.4 Komplexverbindungen

Eisen(II)-salze bilden mit Kaliumcyanid (KCN) stabiles Kaliumhexacyanoferrat ($K_4[Fe^{II}(CN)_6]$), das als gelbes Blutlaugensalz bekannt ist. Rotes Blutlaugensalz ($K_3[Fe^{III}(CN)_6]$) entsteht bei der Reaktion von Eisen(III)-salzen mit Kaliumcyanid.

Gelbes und rotes Blutlaugensalz reagieren mit Eisen(III)-chlorid resp. Eisen(II)-chlorid zu tiefblauem, wasserunlöslichen Berliner Blau ($Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$). Berliner Blau war das erste synthetisch hergestellte Pigment und hat die höchste Farbstärke aller anorganischen Pigmente (Abb. 14.57). Es wird als Blaupigment in Tinten und Lacken verwendet.

Abb. 14.57 Berliner Blau – ein tiefblaues, wasserunlösliches, anorganisches Pigment (© Saalebaer – Pigment Berliner Blau, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pigment_Berliner_Blau.JPG)

Die Eisenmetalle reagieren mit Kohlenstoffmonoxid zu Metallcarbonylen (Abb. 14.58) wie den einkernigen Pentacarbonylen ($M(CO)_5$, M = Fe, Ru, Os), den zweikernigen Nonacarbonylen ($M_2(CO)_9$, M = Fe, Ru) und den dreikernigen Dodecacarbonylen ($M_3(CO)_{12}$, M = Fe, Ru, Os). Die 18-Elektronen-Regel der Valenzelektronen wird bei den mehrkernigen Carbonylkomplexen durch die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen eingehalten.

14.7.3 Anwendungen – Stahl, Katalysatoren, Herzklappen

14.7.3.1 Eisen

Aufgrund seiner hohen Festigkeit, guten Formbarkeit, niedrigen Schmelztemperatur und Legierungsvariabilität bei niedrigem Preis, ist Eisen das meistverwendete Metall. Es werden jährlich mehr als 1,6 Mrd. Tonnen Stahl weltweit produziert, zehnmal mehr als von allen anderen Metallen zusammen.

Stahl wird in großen Mengen zur Herstellung von Schiffen, Autos, Zügen, Werkzeugen etc. eingesetzt. Eine weitere wichtige Anwendung ist Stahlbeton. Durch den Verbund von Beton und Stahl werden die hohe Zugfestigkeit des Stahls und die hohe Druckfestigkeit des Betons in einem Werkstoff vereint, wodurch der bei Bauingenieuren gefürchtete Spontanbruch von reinen Betonkonstruktionen verhindert wird.

Reines Eisen ist wie Cobalt und Nickel ferromagnetisch, sodass es in Generatoren, Transformatoren und Elektromotoren zur Erzeugung von elektrischer Energie beiträgt.

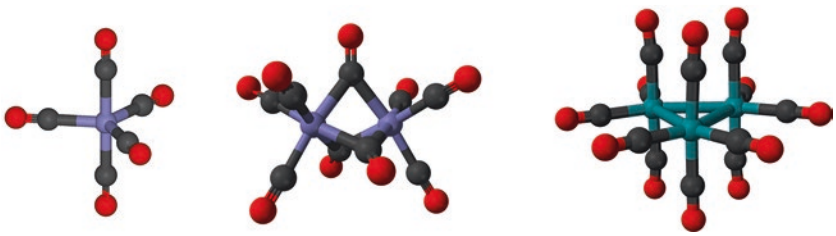


Abb. 14.58 Carbonylkomplexe der Eisenmetalle: (**a**) $M(CO)_5$, (**b**) $M_2(CO)_9$, (**c**) $M_3(CO)_{12}$; mit M = Ru, Os (© Ben Mills/benjah-bmm27 -Iron-pentacarbonyl, Diiron-nonacarbonyl, Triruthenium-dodecacarbonyl, Wikimedia)

Abb. 14.59 Der Eiffelturm, Symbol der Pariser Weltausstellung 1889, besteht aus 18.000 Einzelteilen aus Gusseisen (© rdnzl/Fotolia)

Aus Gusseisen (Kohlenstoffgehalt > 2 %) können wegen der im Vergleich zu Stahl dünnflüssigeren Schmelze problemlos Formteile wie Maschinengehäuse, Brückenteile etc. gefertigt werden (Abb. 14.59).

Eisenoxide sind auch heute noch die Basis von Katalysatorsystemen für die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch, d. h. der Herstellung von pflanzenverträglichem Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff (► Abschn. 12.5.2.1).

Der menschliche Körper enthält ca. 5 g Eisen. 75 % davon sind im roten Blutfarbstoff Hämoglobin gebunden und für den Sauerstofftransport verantwortlich. Der Sauerstoff in den Lungenbläschen bindet sich locker an das Eisenzentrum der Häm-Moleküle in den roten Blutkörperchen und wird über den Blutkreislauf in die einzelnen Körperzellen befördert, wo er für die Zellatmung verwendet wird. Eisenatome dienen quasi als „Sauerstoff-Shuttle". Damit der Körper die Struktur der Eisenproteine aufrechterhalten kann, beträgt der Tagesbedarf an Eisen 20 mg.

14.7.3.2 Ruthenium

Vom Edelmetall Ruthenium werden weltweit jährlich nur wenige Tonnen hergestellt. Es wird meist als Legierungsbestandteil zum Härten von Platin und Palladium verwendet, sodass daraus Schmuck Elektroden, etc. gefertigt werden können.

Rutheniumdioxid (RuO_2) wird als Katalysator für die großtechnische Herstellung von Ammoniak und Essigsäure verwendet.

Abb. 14.60 Das verschleißfeste Federkorn eines edlen Füllfederhalters besteht aus Osmium-Iridium-Legierung (© Nmann77/Fotolia)

14.7.3.3 Osmium

Osmium und insbesondere Osmiumtetroxid sind nicht nur teuer, sondern auch sehr giftig, sodass sie kaum kommerzielle Bedeutung haben.

Osmiumlegierungen (Abb. 14.60) finden aufgrund ihrer Härte und Verschleißfestigkeit Verwendung in medizinischen Artikeln wie künstlichen Herzklappen und Spitzen von Injektionsnadeln.

Früher wurde Osmium aufgrund seiner hohen Schmelztemperatur von 3045 °C als Glühfaden für Glühbirnen verwendet, bis es von dem weniger spröden und noch höher schmelzenden Wolfram abgelöst wurde.

14.7.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Hochofen, Möller, Roheisen, Stahl, Gangart, Hochofenschlacke, Konverter, Bramme, Edelstahl, Gusseisen, Curie-Temperatur, Ferromagnetismus, Korrosion, Passivierung, Stahlbeton.

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente umfasst die Eisengruppe? Warum ist die Frage zweideutig?

Übung 2
Wie heißen die wichtigsten Eisenerze?

Übung 3
Beschreiben Sie den Aufbau und die Funktionsweise eines Hochofens.

Übung 4
Was ist Hochofenschlacke? Warum fällt Sie an? Wofür kann sie verwendet werden?

Übung 5
Erklären Sie den Unterschied zwischen Reineisen, Roheisen, Gusseisen und Stahl.

Übung 6
Wie wird aus Roheisen Stahl hergestellt?

Übung 7
Wie kann hochreines Eisen hergestellt werden?

Übung 8
Was sind ferromagnetische Stoffe?

Übung 9
Warum wird Eisen zum Schmieden erhitzt? Erklären Sie dies auf Ebene der Kristallstruktur.

Übung 10
Welche Rolle spielt Eisen im menschlichen Körper? Welche Symptome zeigen sich bei zu wenig und zu viel Eisen im menschlichen Körper?

14.8 Gruppe 9 – Cobaltgruppe (Co, Rh, Ir, Mt)

Die 9. Gruppe (7. Nebengruppe) des PSE (Abb. 14.61), die nach dem Kopfelement auch als Cobaltgruppe bezeichnet wird, besteht aus den Elementen Cobalt (Co), Rhodium (Rh) und Iridium (Ir). Sie weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^7 auf.

Das mit hohem Aufwand erstmals 1982 von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt durch Fusion eines Eisen- mit einem Bismutkern hergestellte Meitnerium (Mt) hat keine kommerzielle Bedeutung, da bisher keine wägbaren Mengen hergestellt werden konnten und sämtliche Meitneriumnuklide Halbwertszeiten von unter einer Sekunde aufweisen (Abb. 14.62).

14.8.1 Vorkommen und Herstellung

14.8.1.1 Vorkommen

Cobalt hat einen Anteil von ca. 0,025 % an der Erdkruste. Es kommt in der Natur als Begleiter von Nickel- und Kupfererzen vor. Eigenständige Kobaltminerale sind Linneit (Kobaltkies, Co_3S_4 = $CoS{\cdot}Co_2S_3$), Cobaltin (Cobaltglanz, CoAsS) und Skutterudit (Speiskobalt, $CoAs_3$). Manganknollen (Abb. 14.39), die am Meeresboden des Pazifiks in 5000 m Wassertiefe angetroffen werden, enthalten bis zu 1 % Cobalt. Die Bezeichnung Cobalt rührt daher, dass die silbrig glänzenden Erze bei der Verhüttung stanken und nicht das gewünschte Silber ergaben, weshalb die Bergleute glaubten, dass das Silbererz von Kobolden gefressen und als silberfarbene, wertlose „Erzexkremente“ ausgeschieden wurden. Das mit Abstand wichtigste Förderland für Cobalt ist die Demokratische Republik Kongo.

Rhodium und Iridium sind sehr seltene Elemente. Beide Elemente kommen in der Natur gediegen als Begleiter der Edelmetalle Gold, Platin und Osmium vor. Sedimentgesteine, die den Übergang der Kreidezeit zum Tertiär markieren, weisen eine um bis zu 1000mal höhere Iridiumkonzentrationen als üblich auf. Diese Iridiumanomalie ist auf den gewaltigen Einschlag eines iridiumhaltigen Meteoriten auf der Halbinsel Yukatan im Golf von Mexiko vor ca. 65 Mio. Jahren zurückzuführen.

14.8.1.2 Herstellung

Da Cobalt vergesellschaftet mit Kupfer und Nickel vorkommt, fällt Cobalt bei der Raffination dieser Metalle als Rohstein an. Die sulfidischen Metallerze des Rohsteins (Cobalt-, Nickel-, Kupfersulfide) werden durch Rösten mit Soda (Na_2CO_3) und Salpeter ($NaNO_3$) zu Metalloxiden oxidiert. Die Oxide werden anschließend in Salzsäure gelöst und durch Neutralisation mit Kalkmilch

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La[1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac*[2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1]Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2]Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 14.61 Die Elemente der 9. Gruppe (Cobaltgruppe) weisen die Elektronenkonfiguration s^2d^7 auf

Abb. 14.62 Beschleunigter Eisenkern verschmilzt mit einem Bismutkern zu radioaktivem Meitneriumatom

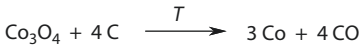


Abb. 14.63 Reduktion von Cobalt(II,III)-oxid mit Koks zu elementarem Cobalt

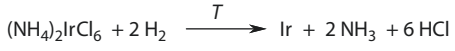


Abb. 14.64 Reduktion von Ammoniumhexachloroiridat mit Wasserstoff zu elementarem Iridium

($Ca(OH)_2$) selektiv Cobalthydroxid ($Co(OH)_2$) ausgefällt. Der Niederschlag wird zu Co_3O_4 calciniert, das dann mit Koks zu elementarem Cobalt reduziert wird (Abb. 14.63).

Rhodium und Iridium werden durch eine Folge aufwendiger Löse- und Fällungsreaktionen von den anderen Edelmetallen wie Platin, Palladium, Osmium und Ruthenium als Ammoniumhexachlorometallat-Komplexe abgetrennt. Im letzten Schritt werden dann Ammoniumhexachlororhodat(III) ($(NH_4)_3Rh^{III}Cl_6$) resp. Ammoniumhexachloroiridat(IV) ($(NH_4)_2Ir^{IV}Cl_6$) mit Wasserstoff zu den Metalle reduziert (Abb. 14.64).

14.8.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

14.8.2.1 Physikalische Eigenschaften

Cobalt ist ein hartes, sprödes, stahlgraues Metall, das zahlreiche Isotope aufweist, wovon nur das Isotop Cobalt-59 stabil ist. Cobalt ist bis 1121 °C (Curie-Temperatur) ferromagnetisch. Bei Raumtemperatur liegt es als hexagonal dichteste Kugelpackung (Schichtfolge ABAB, ▶ Abschn. 4.4.4) vor, die ab 417 °C in eine kubisch dichteste Kugelpackung (Schichtfolge ABCABC) übergeht.

Rhodium ist ein silberweißes Metall mit hohem Oberflächenglanz und einer Mohs-Härte von 7. Es lässt sich gut dehnen und hämmern. Iridium ist noch etwas härter und spröder als Cobalt und nur schwer bearbeitbar. Iridium hat mit 22,7 kg/l die höchste Dichte aller Elemente. Tabelle 14.8 fasst die physikalischen Eigenschaften zusammen.

14.8.2.2 Chemisches Reaktionsverhalten

Generell betrachtet ist Cobalt reaktionsträger als Eisen. Die bevorzugte Oxidationsstufe von Cobalt in binären Verbindungen ist +II und in Komplexverbindungen +III. Binäre Cobalt(II)-Verbindungen sind sehr stabil, während Co(III)-Verbindungen Oxidationsmittel sind. So ist beispielsweise Cobalt(III)-fluorid (CoF_3) ein Fluorierungsmittel, das unter Fluorabgabe in stabiles Cobalt(II)-fluorid übergeht.

Die Edelmetalle Rhodium und insbesondere Iridium sind wesentlich reaktionsträger als Cobalt. Iridium ist das reaktionsträgste Metall überhaupt. In Verbindungen weisen diese Metalle bevorzugt die Oxidationsstufen +III und +IV auf, wobei Rhodium die Oxidationszahl +III und Iridium +IV präferiert.

14.8.2.2.1 Luft und Wasser

Cobalt, Rhodium und Iridium reagieren bei Raumtemperatur weder mit trockener oder feuchter Luft noch mit Wasser. Lediglich feinpulvriges Cobalt verhält sich pyrophor, d. h. es kann sich an Luft spontan entzünden.

14.8.2.2.2 Säuren und Laugen

Cobalt (Abb. 14.65) reagiert mit nichtoxidierenden Säuren nur zögerlich, während verdünnte Schwefel- und Salpetersäure es zügig unter Wasserstoffentwicklung zu Cobalt(II)-salzen auflösen.

Tab. 14.8 Physikalische Eigenschaften von Cobalt, Rhodium und Iridium

Element	Co	Rh	Ir
Kernladungszahl	27	45	77
Relative Atommasse [g/mol]	58,93	102,91	192,22
Elektronegativität	1,8	2,2	2,2
Metallradius [pm]	125	135	136
Ionenradius [pm]	69 (III,6)	82 (III,6)	81 (III,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	760	720	880
Oxidationszahl	**+II**, +III	**+I**, +II, **+III**, +IV	**+I**, +III, **+IV**
Siedepunkt [°C]	3100	3670	4530
Schmelzpunkt [°C]	1495	1966	2410
Dichte [g/cm³]	8,89	12,41	22,65
Entdecker	Brandt, 1735	Wollaston, 1803	Tenant, 1803
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	25	0,05	0,001

$$Co + 2\,HNO_3 \longrightarrow Co(NO_3)_2 + H_2$$

$$Co + NaOH + 2\,H_2O \longrightarrow Na[Co(OH)_3] + H_2$$

$$Ir + 2\,NaCl + 2\,Cl_2 \longrightarrow Na_2[Ir(Cl)_6]$$

Abb. 14.65 Aufschluss von Cobaltmetallen mit Säure, Lauge und Chlor

Konzentrierte Fluss-, Salpeter- und Schwefelsäuren passivieren Cobalt. Verdünnte Laugen greifen Cobalt nicht an, während konzentrierte Alkalihydroxidlösungen es in Cobaltate überführen.

Bei Raumtemperatur sind Rhodium und Iridium selbst gegen konzentrierte Salpetersäure, Flusssäure und Königswasser inert. Selbst siedendes Königswasser greift die Metalle kaum an. Rhodium und Iridium sind auch gegen verdünnte Laugen stabil und lösen sich nur in oxidierenden Alkalischmelzen (Soda/Kaliumnitrat). Am einfachsten erfolgt der Aufschluss der Edelmetalle vermischt mit Natriumchlorid im Chlorstrom (Abb. 14.65 unten) zu Natriumhexachlorometallat(IV).

14.8.2.2.3 Oxide und Halogenide

Bei Temperaturen über 400 °C reagiert Cobalt mit Sauerstoff zu Co_3O_4 und bei noch höheren Temperaturen zu CoO (Abb. 14.66). Cobaltoxide bilden mit anderen Metalloxiden tieffarbige Doppeloxide. So ergibt CoO mit Aluminiumoxid Thénards Blau ($CoO{\cdot}Al_2O_3$) und Co_2O_3 mit Zinkoxid ergibt Rinmans Grün ($ZnO{\cdot}Co_2O_3$). Sowohl Thénards Blau als auch Rinmans Grün kristallisieren in der Spinellstruktur (mit $A^{II}O{\cdot}B^{III}{}_2O_3$), die nach dem gleichnamigen Mineral ($MgO{\cdot}Al_2O_3$) benannt ist.

Die **Spinellstruktur** besteht aus einer kubisch dichtesten Packung von Oxidanionen (O^{2-}). Die dreidimensionale Packung weist so viele Oktaederlücken wie Oxidanionen und doppelt so viele Tetraederlücken auf. In diese Lücken lagern sich die Metallkationen ein. Die dreiwertigen Metallkationen (B) befinden sich in jeder zweiten der größeren Oktaederlücken, während die zweiwertigen Metallkationen (A) in jeder achten der kleineren Tetraederlücken zu liegen kommen. Letztendlich ist jedes zweiwertige Metallkation (A) tetraedrisch von vier Oxidanionen und jedes dreiwertige Metallkation (B) oktaedrisch von sechs Oxidanionen umgeben (Abb. 14.67).

Erst bei Rotglut (600 °C) oxidiert Sauerstoff Rhodium (Abb. 14.66) zu Rhodium(III)-oxid (Rh_2O_3). Rhodium(III)-oxid hat die gleiche Struktur wie das Mineral Korund (Al_2O_3). Die Korundstruktur besteht aus einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von Oxidanionen mit den dreiwertigen Metallkationen

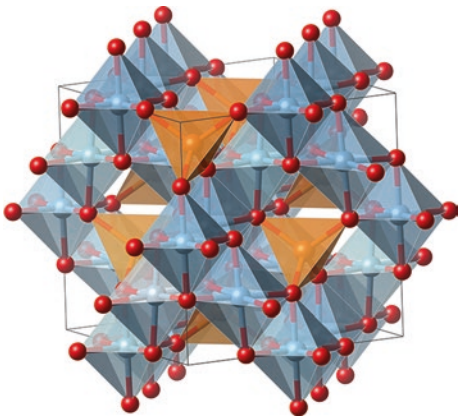


Abb. 14.67 Spinellstruktur – graublaue $M(III)O_6$-Oktaeder und bronzefarbene $M(II)O_4$-Tetraeder (© Dr. Frank Hoffmann, crystallsymmetry.wordpress.com)

in zwei von drei Oktaederlücken, die durch sechs angrenzende Oxidanionen gebildet werden. Somit ist jedes Rhodiumkation von sechs Oxidanionen oktaedrisch und jedes Oxidanion von vier Rhodiumkationen tetraedrisch umgeben. Beim Erhitzen auf über 1000 °C ergeben Rhodium und Iridium die Dioxide RhO_2 und IrO_2. Rhodium(IV)-oxid und Iridium(IV)-oxid weisen Rutilstruktur auf (▶ Abschn. 14.3.2.1).

Mit Halogenen (Abb. 14.66) bildet Cobalt Cobalt(II)-halogenide (CoX_2, X = F, Cl, Br, I), wobei die Reaktivität mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens abnimmt. Cobalt(III)-halogenide können nur in Komplexverbindungen, z. B. Hexaamincobalt(III)-komplexen ($[Co(NH_3)_6]X_3$, X = Cl, Br, I) stabilisiert werden.

Cobalt(II)-chlorid zeigt thermochromes Verhalten (Abb. 14.68), d. h. in Abhängigkeit von der Temperatur ändert sich dessen Farbe. So gibt rosafarbenes Cobaltchlorid-Hexahydrat ($CoCl_2{\cdot}6H_2O$) beim Erwärmen über 35 °C Kristallwasser ab und bildet blaues Cobaltchlorid ($CoCl_2$).

Da Lösungen von Cobaltchlorid-Hexahydrat auf Papier nahezu unsichtbar sind und erst durch gelindes Erwärmen des Papiers über einer Kerze in tiefblaue, lesbare Schrift übergehen, eignet es sich als Geheimtinte. Cobaltchlorid in Trockenmittel wie Blaugel indiziert das restliche Wasseraufnahmevermögen des Trocknungsmittels.

Früher wurde Cobalt(II)-chlorid in Wetterbildern zur Vorhersage von Regenwetter verwendet. Bei schönem trockenen Wetter färbten sich mit Cobaltchlorid versetzte Flächen blau, bei herannahendem Regenwetter aufgrund der hohen Luftfeuchte dagegen

$$6\,Co + 4\,O_2 \xrightarrow{400\,°C} 2\,Co_3O_4 \xrightarrow{1100\,°C} 6\,CoO + O_2$$

$$4\,Rh + 3\,O_2 \xrightarrow{600\,°C} 2\,Rh_2O_3 \xrightarrow{+\,O_2/1000\,°C} 4\,RhO_2$$

$$Co + X_2 \longrightarrow CoX_2 \qquad X = F, Cl, Br, I$$

$$2\,M + 3\,X_2 \longrightarrow 2\,MX_3 \qquad M = Rh, Ir \qquad X = F, Cl, Br$$

Abb. 14.66 Reaktion der Cobaltmetalle mit Sauerstoff und Halogenen

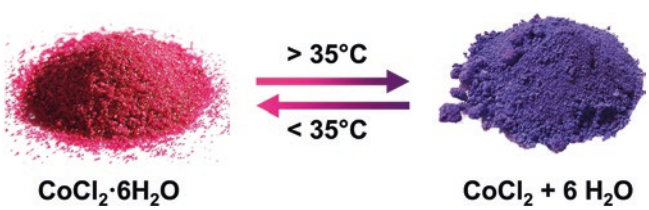


Abb. 14.68 Thermochromes Verhalten von Cobalt(II)-chlorid bei 35 °C (© Benjah-bmm27 – Cobalt(II)-chloride-hexahydrate, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cobalt(II)-chloride-hexahydrate-sample.jpg)

pink. Da Cobaltchlorid krebserregend ist, sind solche Gadgets jedoch aus dem Alltag verschwunden.

Rhodium und Iridium reagieren mit den Halogenen Fluor, Chlor und Brom (Abb. 14.66) zu dreiwertigen Metallhalogeniden ($M(III)X_3$, M = Rh, Ir). Die Umsetzung mit Fluor erfolgt bei Raumtemperatur, für die schwereren Halogene muss Energie zugeführt werden. Mit elementarem Fluor lassen sich unter Druck Rhodium und Iridium sukzessive bis zum sechswertigen Salz (MF_6, M = Rh, Ir) fluorieren. Chloride und Bromide in Oxidationsstufen größer als +III konnten von Cobaltmetallen bisher nicht charakterisiert werden.

14.8.2.2.4 Komplexverbindungen

Cobalt, Rhodium und Iridium bilden in der Oxidationsstufe +III zahlreiche Komplexverbindungen, die auch in wässriger Lösung stabil sind. So lassen sich die Metalle in Cyankalilösungen durch Lufteinblasen zu den Cyanidokomplexen ($K_3[M(CN)_6]$, M = Co, Rh, Ir) auflösen. Auch die kationischen, wasserlöslichen Hexaamminmetall(III)-komplexe ($[M^{III}(NH_3)_6]Cl_3$) sind von allen drei Cobaltmetallen bekannt.

Bei der Umsetzung von zweiwertigen Cobaltsalzen mit Kohlenstoffmonoxid bildet sich unter hohem Druck orangefarbenes, festes Dicobaltoctacarbonyl ($Co_2(CO)_8$), das mit Wasserstoff die gelbliche, stark saure Flüssigkeit Tetracarbonylcobalthydrid ($[HCo(CO)_4]$) ergibt. Tetracarbonylcobalthydrid dient als Katalysator für die technisch bedeutsame Hydroformylierungsreaktion (Abb. 14.69). Dabei werden Alkene (▶ Abschn. 16.2) mit Synthesegas (CO/H_2) zu Aldehyden (▶ Abschn. 17.2) umgesetzt. Die resultierenden Aldehyde, die um ein C-Atom länger sind als die Ausgangsalkene, werden anschließend zu Tensiden, Weichmachern etc. weiterverarbeitet.

Cobalt, Rhodium und Iridium bilden mit Kohlenstoffmonoxid sowohl vierkernige, tetraedrische Tetrametalldodecacarbonylkomplexe ($M_4(CO)_{12}$, M = Co, Rh, Ir) als auch sechskernige, oktaedrische Komplexe ($M_6(CO)_{16}$, M = Co, Rh, Ir). Abbildung 14.70 zeigt die ästhetisch anspruchsvolle, symmetrische Struktur von Tetrairidiumdodecacarbonyl.

14.8.3 Anwendungen – Salpetersäureherstellung, Glasfärberei, Zündkerzen

14.8.3.1 Cobalt

Cobaltstähle mit bis zu 15 % Cobalt sind hart, temperatur- und korrosionsbeständig. Sie eignen sich zur Fertigung verschleißfester Meißel, Bohrer und Schneidewerkzeuge. Stähle mit bis zu 40 % Cobaltanteil können aufgrund ihrer ferromagnetischen Eigenschaften für Permanentmagnete verwendet werden.

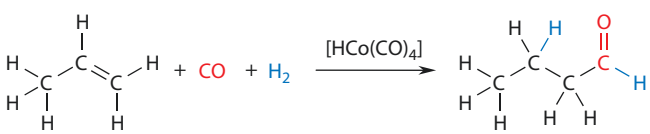


Abb. 14.69 Hydroformylierung am Beispiel Propen zu Butanal (rechts)

Cobaltblau ($CoO{\cdot}Al_2O_3$) wird bereits seit 1000 v. Chr. als Blaupigment keramischen Glasuren und Gläsern zugesetzt (Abb. 14.71). Es besticht durch seine Farbtiefe und seine Temperatur- und Bewitterungsstabilität.

Katalysatoren auf Cobaltbasis beschleunigen nicht nur die Hydroformylierungsreaktion, sondern auch die Fischer-Tropsch-Synthese, d. h. die Verflüssigung von Kohle mit Synthesegas (CO/H_2) zu flüssigen, benzinartigen Kohlenwasserstoffen (▶ Abschn. 12.2.4).

In der Natur beschleunigen cobalthaltige Biomoleküle, wie Vitamin B_{12}, den Fettabbau und die Blutbildung. Vitamin B_{12} ist essenziell und in tierischen Lebensmitteln wie Fleisch, Fisch, Milch und Eiern enthalten.

In der Medizin wird das Radionuklid Cobalt-60 zur nuklearmedizinischen Strahlentherapie bei Tumorerkrankungen verwendet. Dabei befindet sich das radioaktive Cobaltnuklid (Halbwertszeit 5,3 Jahre) in einem Bleibehälter mit kleinen Bohrungen, sodass nach Öffnen der Bohrungen energiereiche γ-Strahlung auf den Tumor fokussiert und wuchernde Krebszellen zerstört werden können. Cobalt-60 wird in industriellen Anwendungen auch zur Sterilisierung von Nahrungsmitteln und Gewürzen (kalte Pasteurisierung) und zur zerstörungsfreien Prüfung von Metallteilen verwendet.

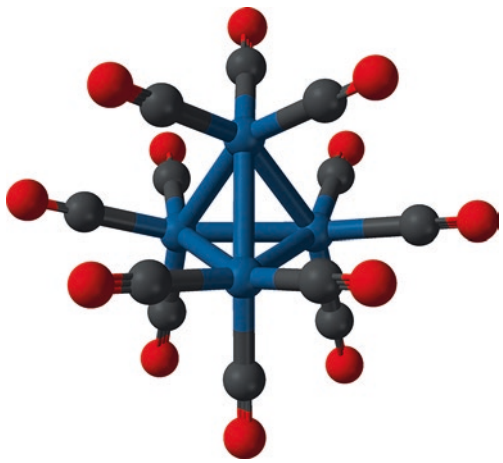


Abb. 14.70 $M_4(CO)_{12}$ – die Metallatome formen einen tetraedrischen Cluster (Rh, Ir = blau, C = schwarz, O = rot) (© Benjah-bmm27 – Tetrairidium-dodecacarbonyl, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetrairidium-dodecacarbonyl-from-xtal-3D-balls.png)

Abb. 14.71 Kobaltglas besticht durch seine tiefblaue Farbe (© Carlos Yudica/Fotolia)

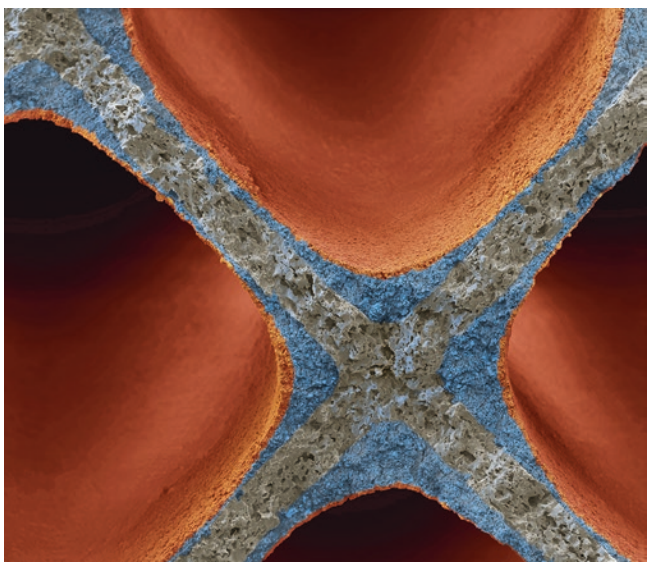
14.8.3.2 Rhodium

Rhodium ist ein katalytisch aktives Metall. 90 % des Weltverbrauchs von ca. 20 t pro Jahr werden für Umweltkatalysatoren (Autoabgaskatalysator) und zur Beschleunigung chemischer Reaktionen (Ostwald-Verfahren) verwendet. Rhodium bildet neben Palladium und Platin die aktiven Zentren des Dreiwegekatalysators (▶ Exkurs 14.2) für die Reinigung von Autoabgasen. Abgaskatalysatoren bestehen aus einem Keramikträger (Monolith), der von parallel verlaufenden Kanälen (Querschnittsöffnung 1×1 mm, ◘ Abb. 14.72) durchwoben ist. Zum Aufbringen der Edelmetalle wird der Monolith in verschiedene washcoats (Edelmetallsuspensionen) getaucht, sodass die Kanäle mit den katalytisch aktiven Edelmetallen (◘ Abb. 14.72, Rhodium = rot, Palladium = blau) beladen werden. Das dadurch aufgebrachte Rhodium reduziert giftiges Stickoxid (NO) in harmlosen Stickstoff (N_2).

Als Bestandteil des Platinnetzkatalysators (10 % Rh) beschleunigt es die Oxidation von Ammoniak zu Stickoxid (NO), einer wichtigen Zwischenstufe bei der industriellen Salpetersäureherstellung (Ostwald-Verfahren, ◘ Abb. 12.86).

Platin-Rhodium-Legierungen sind äußerst hochtemperaturstabil und korrosionsresistent und werden beispielsweise für Spinndüsen zur Erzeugung von Glas- und Kunststofffasern und für hochresistente Labortiegel verwendet.

Rhodium verfügt über ein ausgezeichnetes Reflexionsvermögen, weshalb es zum Beschichten von hochwertigen Spiegeln wie z. B. für Spiegelteleskope, Zahnarztspiegel, OP-Leuchten etc. verwendet wird. Wegen der mechanischen und chemischen Beständigkeit wird Rhodium auch zum galvanischen Beschichten (rhodinieren) von Schmuck, Uhrengehäusen, Brillengestellen, elektrischen Kontakten etc. verwendet. Die Dicke der verschleißfesten Schutzschicht beträgt dabei meist nur wenige Mikrometer.



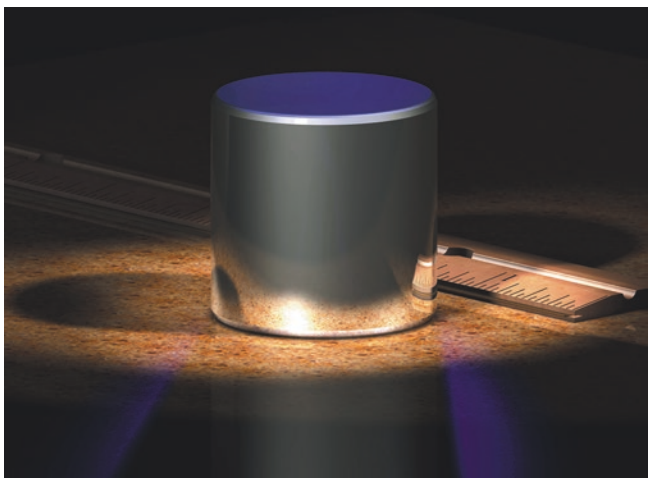
◘ **Abb. 14.72** Rhodium (rot) und Palladium (blau) selektiv auf den Monolithkanälen (grau) eines Abgaskatalysators aufgebracht (© BASF SE, 2016)

14.8.3.3 Iridium

Die herausragende Eigenschaft von Iridium ist dessen chemische Reaktionsträgheit. Iridium-Platin-Legierungen sind äußerst hart und korrosionsbeständig. Nicht umsonst wurde 1889 das Urmeter als Längenstandard und das Urkilogramm als Massenstandard aus Platin-Iridium-Legierung mit 10 % Iridiumanteil gefertigt (◘ Abb. 14.73).

Weitere Anwendungsbeispiele für Iridiumlegierungen sind Trauringe, Schreibkugeln für Kugelschreiberminen und chirurgische Instrumente. Eine Bedampfung von hochwertigen Sport- und Sonnenbrillen mit Iridium schützt das Auge vor UV-Strahlung.

Die Mittelelektroden hochwertiger Zündkerzen (◘ Abb. 14.74) verfügen über einen aufgeschweißten Iridiumstift. Da Iridium gegen Funkenerosion resistent ist, braucht der Stift nur 0,6 mm dick ausgeführt werden, wodurch geringere Zündspannungen ausreichen, was den Zündvorgang optimiert, Verrußen und Fehlzündungen verhindert und einen ruhigeren Motorlauf bei besseren Beschleunigungswerten gewährleistet.



◘ **Abb. 14.73** Das Urkilogramm aus Platin-Iridium lagert unter Schutzglocken im Vakuum bei Paris (© en:User Greg L – CGKilogramm, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CGKilogram.jpg)

◘ **Abb. 14.74** Hochleistungszündkerze (rechts) mit funkenresistenter Mittelelektrode aus Iridium (©stason4ik/Fotolia)

14.8.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Spinellstruktur, Korundstruktur, Thermochromie, Hydroformylierung, Kobaltblau, Dreiwegekatalysator, Urmeter, Urkilogramm.

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente gehören der Cobaltgruppe an?

Übung 2
Geben Sie die komplette Elektronenkonfiguration von Rhodium an. Erklären Sie, warum die Cobaltgruppe in der früheren Literatur als 7. Nebengruppe bezeichnet wurde.

Übung 3
Iridium ist ein Element der Superlative. Welche außergewöhnlichen Eigenschaften hat Iridium?

Übung 4
Erklären sie die Spinellstruktur. Welche Beziehung besteht zu Cobaltblau?

Übung 5
Cobalt(II)-chlorid zeigt thermochromes Verhalten. Was versteht man darunter?

Übung 6
Welche Eigenschaft hat Tetracarbonylcobalthydrid? Wofür wird es verwendet?

Übung 7
Welche Rolle spielt das Element Cobalt im menschlichen Körper? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 8
Welche Funktion hat Rhodium in Dreiwegekatalysatoren und bei der Salpetersäureherstellung?

Übung 9
Warum wurden Urkilogramm und Urmeter aus Platin-Iridium-Legierung gefertigt?

Übung 10
Was ist Rhodinieren?

14.9 Gruppe 10 – Nickelgruppe (Ni, Pd, Pt, Ds)

Die 10. Gruppe (8. Nebengruppe) des PSE (Abb. 14.75), die nach dem Kopfelement auch als Nickelgruppe bezeichnet wird, besteht aus den Elementen Nickel (Ni), Palladium (Pd) und Platin (Pt). Die Elemente weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^8 auf und verfügen somit über zehn Valenzelektronen.

Das mit hohem Aufwand erstmals 1994 von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt durch Fusion eines Nickelkerns mit einem Bleikern hergestellte Darmstadtium (Ds)

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}H$																	$_{2}He$
2	$_{3}Li$	$_{4}Be$											$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$	$_{10}Ne$
3	$_{11}Na$	$_{12}Mg$											$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$
4	$_{19}K$	$_{20}Ca$	$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$	$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$	$_{36}Kr$
5	$_{37}Rb$	$_{38}Sr$	$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc^*$	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$	$_{47}Ag$	$_{48}Cd$	$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{53}I$	$_{54}Xe$
6	$_{55}Cs$	$_{56}Ba$	$_{57}La^{1}$	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$	$_{79}Au$	$_{80}Hg$	$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi^*$	$_{84}Po^*$	$_{85}At^*$	$_{86}Rn^*$
7	$_{87}Fr^*$	$_{88}Ra^*$	$_{89}Ac^{*2}$	$_{104}Rf^*$	$_{105}Db^*$	$_{106}Sg^*$	$_{107}Bh^*$	$_{108}Hs^*$	$_{109}Mt^*$	$_{110}Ds^*$	$_{111}Rg^*$	$_{112}Cn^*$	$_{113}Nh^*$	$_{114}Fl^*$	$_{115}Mc^*$	$_{116}Lv^*$	$_{117}Ts^*$	$_{118}Og^*$

[1]Lanthanoide	$_{58}Ce$	$_{59}Pr$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm^*$	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$	$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Yb$	$_{71}Lu$
[2]Actinoide	$_{90}Th^*$	$_{91}Pa^*$	$_{92}U^*$	$_{93}Np^*$	$_{94}Pu^*$	$_{95}Am^*$	$_{96}Cm^*$	$_{97}Bk^*$	$_{98}Cf^*$	$_{99}Es^*$	$_{100}Fm^*$	$_{101}Md^*$	$_{102}No^*$	$_{103}Lr^*$

Abb. 14.75 Die Elemente der 10. Gruppe (Nickelgruppe) weisen die Elektronenkonfiguration s^2d^8 auf

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + ^{62}_{28}\mathrm{Ni} \rightarrow ^{269}_{110}\mathrm{Ds}^{*} + ^{1}_{0}\mathrm{n}$$

Abb. 14.76 Ein Nickelatom verschmilzt mit einem Bleiatom zu einem radioaktivem Darmstadtiumatom

hat keine kommerzielle Bedeutung, da bisher nur wenige Atome hergestellt werden konnten (Abb. 14.76) und die langlebigsten Darmstadtiumnuklide Halbwertszeiten von unter einer Minute aufweisen.

14.9.1 Vorkommen und Herstellung

14.9.1.1 Vorkommen

Im wesentlichen kann zwischen sulfidischen und silicatischen Nickelerzen unterschieden werden. Nickelhaltige Minerale sind Pentlandit (Eisennickelkies, $(Fe,Ni)_9S_8$), Millerit (NiS) und Garnierit, ein Gemenge verschiedener Nickelsilicatminerale. In Meteoriten wird Nickel in gediegener Form angetroffen. Außerdem vermutet man, dass der innere Erdkern zu 20 % aus Nickel besteht.

Palladium ist ein seltenes Element. Es kommt vergesellschaftet mit Platin, Gold, Silber und Nickel vor. Selbstständige Palladium- und Platinminerale sind Stibiopalladinit (Pd_5Sb_2) und Braggit ((Pt,Pd,Ni)S). Platin wird abgesehen von Braggit fast ausschließlich gediegen z. B. in Form von Nuggets gefunden (Abb. 14.77).

14.9.1.2 Gewinnung

14.9.1.2.1 Nickel

Lagerstätten von Pentlandit enthalten meist auch Nickel-, Kupfer- und Eisenerze. Nach Anreicherung des nickelhaltigen Erzes durch Flotation wird mit Koks und Quarz der Großteil des Eisens

Abb. 14.77 Platin wird in der Natur auch in Nuggets angetroffen (© Alchemist-hp – Platinum-nugget, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Platinum-nugget.jpg)

Abb. 14.78 Mond-Verfahren – thermische Zersetzung von $Ni(CO)_4$ ergibt hochreine Nickelkugeln (© René Rausch – Nickel Kugeln, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nickel_kugeln.jpg)

verschlackt. Der resultierende, flüssige Nickel-Kupfer-Feinstein (NiS, Cu_2S) wird abgestochen und zur Abtrennung des Kupfers mit Natriumsulfid erhitzt. Das entstehende Kupfernatriumsulfid ($Cu_2S{\cdot}Na_2S$) mischt sich nicht mit Nickelsulfid (NiS) und schwimmt auf diesem auf, sodass NiS problemlos abgetrennt werden kann. Anschließend wird Nickelsulfid zu Nickeloxid ($2\,NiS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,NiO + 2\,SO_2$) geröstet und dieses mit Wasserstoff zu Rohnickel ($NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$, 95 % Ni) reduziert.

Die Herstellung von Reinstnickel kann durch elektrolytische Raffination erfolgen. Dazu werden Nickelanoden gefertigt. Bei Stromdurchgang lösen sich diese auf und die Nickelkationen wandern im schwefelsauren Elektrolyten zur Kathode, wo sie reduziert und als Kathodennickel (99,9 % Ni) abgeschieden werden.

Beim **Mond-Verfahren** wird fein verteiltes Rohnickelpulver mit Kohlenstoffmonoxid (CO) bei 80 °C und 2 bar in Tetracarbonylnickel ($Ni(CO)_4$) überführt. Das flüchtige Carbonyl zersetzt sich in einem wärmeren Teil des Reaktors an kleinen Reinstnickelkugeln (Abb. 14.78) in hochreines Nickel (99,99 %) und Kohlenstoffmonoxid, das im Kreislauf geführt wird.

14.9.1.2.2 Palladium und Platin

Die im Rohnickel enthaltenen Edelmetalle wie z. B. Palladium und Platin fallen bei der elektrolytischen Raffination als Anodenschlamm an bzw. verbleiben im Rückstand des Mond-Verfahrens. Der Anodenschlamm resp. „Mond-Rückstand" wird mit Königswasser aufgeschlossen, wobei die Edelmetalle Platin, Gold und Palladium als Chlorokomplexe in Lösung gehen und dadurch von den Edelmetallen Osmium, Iridium und Ruthenium separiert werden können. Durch selektives Ausfällen und Neutralisation mit Ammoniak können die Edelmetalle voneinander getrennt, und als Ammoniumhexachloropalladat(IV) resp. -platinat(IV) ausgefällt, werden. Thermische Zersetzung der Komplexe ergibt Edelmetallschwämme mit großer innerer Oberfläche und katalytischer Aktivität (Abb. 14.79).

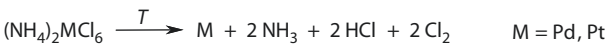


Abb. 14.79 Herstellung von Palladium- resp. Platinschwamm durch thermische Zersetzung von Ammoniumhexachloropalladat/-platinat

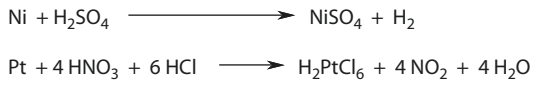


Abb. 14.80 Auflösen von Nickel in Schwefelsäure und Platin in heißem Königswasser

14.9.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

14.9.2.1 Physikalische Eigenschaften

Nickel ist ein silbrig glänzendes, relativ weiches Metall mit einer Mohs-Härte von 3,8. Es kristallisiert in kubisch dichtester Gitterstruktur. Das Metall weist bis 100 °C ferromagnetische Eigenschaften auf.

Palladium und Platin sind silbrig-weiß glänzende Metalle mit kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur. Palladium und Platin können aufgrund ihrer Duktilität zu extrem dünnen Folien ausgewalzt werden. Tabelle 14.9 fasst die physikalischen Eigenschaften der Elemente der Nickelgruppe zusammen.

14.9.2.2 Chemisches Reaktionsverhalten

Nickel bevorzugt in einfachen Verbindungen die Oxidationsstufe +II. Die Oxidationsstufe +III ist nur in NiF_3 und Ni_2O_3 realisierbar. In Komplexverbindungen kann Nickel auch die Oxidationsstufen 0, +I, +III und +IV einnehmen.

Tab. 14.9 Physikalische Eigenschaften von Nickel, Palladium und Platin

Element	Ni	Pd	Pt
Kernladungszahl	28	46	78
Relative Atommasse [g/mol]	58,69	106,42	195,08
Elektronegativität	1,8	2,2	2,2
Metallradius [pm]	125	138	137
Ionenradius [pm]	83 (II,6)	100 (II,6)	94 (II,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	737	804	870
Oxidationszahl	**+II**	**+II**, +IV	**+II, +IV**, +VI
Siedepunkt [°C]	2730	2930	3830
Schmelzpunkt [°C]	1453	1554	1772
Dichte [g/cm³]	8,91	12,41	21,45
Entdecker	Cronstedt, 1751	Wollaston, 1803	Scaliger, 1557
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	75	0,01	0,01

Palladium und Platin kommen sowohl in binären Verbindungen als auch in Komplexverbindungen bevorzugt in den Oxidationsstufen +II und +IV vor. Die maximale Oxidationsstufe der beiden Edelmetalle beträgt +VI. Von sämtlichen Edelmetallen ist Palladium das reaktivste.

14.9.2.2.1 Luft und Wasser

Nickel, Palladium und Platin passivieren sich an Luft mit einer dünnen Oxidschicht, sodass sie bei Raumtemperatur gegen Luft und Wasser beständig sind. Platin reagiert auch bei hohen Temperaturen nicht mit Luft oder Wasser.

14.9.2.2.2 Säuren und Laugen

Mit nichtoxidierenden und verdünnten oxidierenden Säuren reagiert Nickel unter Wasserstoffentwicklung zu Nickel(II)-salzen (Abb. 14.80). Konzentrierte oxidierende Säuren und Flusssäure passivieren Nickel mit einer unlöslichen Oxid- resp. Fluoridschicht.

Palladium wird von den meisten Säuren nicht angegriffen, allerdings löst es sich selbst in kompakter Form gut in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unter Bildung von Pd(II)-salzen.

Platin ist resistenter gegen Säuren als Palladium. Es ist gegen sämtliche Säuren inklusive Salpetersäure beständig, löst sich jedoch relativ schnell in heißem Königswasser (Abb. 14.80) zu Hexachloroplatin(VI)-säure (H_2PtCl_6).

Nickel, Palladium und Platin sind beständig gegen konzentrierte Alkalilaugen. Nickel wird im Gegensatz zu Palladium und Platin selbst von Alkalischmelzen nicht angegriffen, weshalb Nickeltiegel zum alkalischen Aufschluss geeignet sind. Es sei nochmals betont, dass Platin von geschmolzenen Alkalien und Peroxiden gelöst wird, sodass in Platintiegeln keine alkalisch-oxidativen Aufschlüsse durchgeführt werden können.

14.9.2.2.3 Oxide und Halogenide

Bei Temperaturen ab 600 °C reagieren Nickel und Palladium mit Sauerstoff (Abb. 14.81) zu grünem Nickeloxid (NiO) resp. grünschwarzem Palladiumoxid (PdO). Bei Temperaturen über 1000 °C und Sauerstoffdruck entsteht dreiwertiges (Ni_2O_3) und

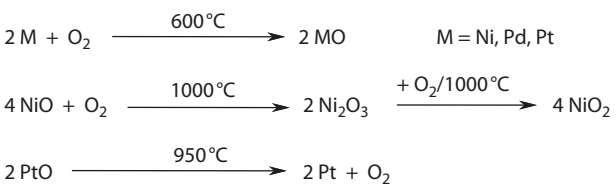


Abb. 14.81 Reaktion der Nickelmetalle mit Sauerstoff

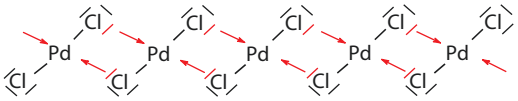


Abb. 14.82 Palladiumdichlorid – 16-Valenzelektronenverbindung durch Kettenbildung

vierwertiges Nickeloxid (NiO_2). Platin reagiert nur bei Rotglut und hohem Sauerstoffdruck zu schwarzviolettem Platin(II)-oxid (PtO), das über 950 °C wieder in die Elemente zerfällt.

Nickel ist eines der wenigen Elemente, die nicht bereitwillig mit Fluor reagieren, da bei Raumtemperatur sich eine Passivschicht aus Fluorid bildet. Erst beim Erwärmen auf 600 °C wird diese für Fluor durchlässig, sodass Nickel(II)-fluorid erhalten wird. Bei Fluorüberschuss erfolgt weitere Fluorierung zu Nickel(III)-fluorid (NiF_3) und Nickel(IV)-fluorid (NiF_4). Mit Chlor und Brom bildet Nickel ausschließlich die zweiwertigen Halogenide Nickel(II)-chlorid ($NiCl_2$) resp. Nickel(II)-bromid ($NiBr_2$).

Palladium reagiert mit Fluor beim Erwärmen zu Pd(IV)-fluorid und mit den höheren Halogenen Chlor, Brom, Iod lediglich zu den zweiwertigen Palladium(II)-halogeniden (PdX_2, X = Cl, Br, I). Palladium(II)-chlorid wäre nur eine 12-Elektronen-Verbindung. Um den Elektronenmangel der Palladiumatome abzupuffern, bilden die Palladiumdichloridmoleküle eine planare, polymere Struktur (Abb. 14.82) aus. Dadurch können zwei weitere nichtbindende Elektronenpaare der Chloridoliganden eine Komplexbindung mit den Palladiumkationen eingehen. Letztendlich ergibt sich dadurch zwar nur eine 16-Elektronen-Verbindung, die jedoch wesentlich stabiler ist als das 12-Elektronen-Monomer $PdCl_2$.

Platin reagiert mit Fluor bei erhöhten Temperaturen zu Platin(IV)-fluorid und unter Druck sogar zu Platin(VI)-fluorid. Mit den restlichen Halogenen bildet Platin gemischte Halogenide ($PtX_2 \cdot PtX_4$, X = Cl, Br, I), was formal dreiwertigen Platinhalogenidverbindungen entspricht. Diese Verbindungen können mit weiterem Halogen zu PtX_4 (X = Cl, Br, I) oxidiert werden. Platin(IV)-halogenide komplexieren mit Ammoniumhalogenid zu oktaedrischen Ammoniumhalogenidokomplexen ($2\,NH_4X + PtX_4 \rightarrow (NH_4)_2[PtX_6]$).

Platin(VI)-fluorid ist ein extrem starkes Oxidationsmittel, das sogar Xenon Elektronen entreißt (oxidiert). So konnte 1962 als erste Edelgasverbindung überhaupt Xenon(+I)-hexafluoroplatinat(IV) ($Xe^+[PtF_6]^-$) durch Oxidation von Xenon mit Platinhexafluorid hergestellt werden. Abbildung 14.83 zeigt die Reaktionen der drei Metalle mit Halogenen im überblick.

14.9.2.2.4 Hydride

Nickel, Palladium und Platin aktivieren Wasserstoff und verfügen deshalb über katalytische Eigenschaften bei Hydrierungsreaktionen. Im Gegensatz zu Palladium adsorbieren Nickel und Platin bei Raumtemperatur jedoch keine großen Mengen Wasserstoff.

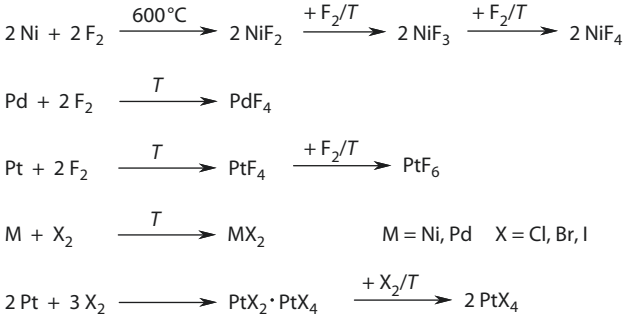


Abb. 14.83 Reaktionen der Nickelmetalle mit Halogenen

Palladium ist das Element, das die größten Mengen Wasserstoff adsorbiert. Selbst kompaktes Palladium adsorbiert bis zum 900fachen seines Eigenvolumens an Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt im gesättigten Palladium weist übrigens die gleiche Konzentration auf wie im flüssigen Wasserstoff. Der adsorbierte Wasserstoff ist sehr reaktionsfähig (aktiviert), d. h. Wasserstoff liegt eher in atomarer als in molekularer Form vor. Beim Erwärmen auf 500 °C gibt 1 l des Metalls 900 l Wasserstoff ab, sodass Palladium als druckloser Wasserstoffspeicher in Betracht gezogen wird. Da Palladium bei höheren Temperaturen Wasserstoff widerstandslos passieren lässt, können Palladiummembranen zum Reinigen von Wasserstoff verwendet werden.

Platin löst bei Raumtemperatur so gut wie keinen Wasserstoff, allerdings bei erhöhter Temperatur bis zum 100fachen seines Eigenvolumens.

14.9.2.2.5 Komplexverbindungen

Fein verteiltes Nickelpulver reagiert mit Kohlenstoffmonoxid bei 80 °C zu tetraedrischem Tetracarbonylnickel ($Ni(CO)_4$). Die 18-Elektronen-Verbindung (Ni: 10 e^-, 4 · CO: 4 · 2 e^- = 8 e^-) ist eine hochgiftige, farblose Flüssigkeit, die bei 43 °C siedet und sich über 100 °C in Kohlenstoffmonoxid und Nickel zersetzt, sodass es als Transportmedium bei der Herstellung hochreinen Nickels dient (Mond-Verfahren, ▶ Abschn. 14.9.1.2.1).

Die Wassermoleküle im Nickelchlorid-Hexahydrat-Komplex können leicht durch stärkere Lewisbasen wie Halogenidanionen oder Ammoniak resp. Amine verdrängt werden, wodurch auf einfache Weise zahlreiche, farbige Nickelkomplexe erhalten werden (Abb. 14.84). So bildet sich beispielsweise bei Zugabe von Natriumchlorid der tetraedrisch koordinierte Anionenkomplex $Na_2[NiCl_4]$, während sich mit Ammoniak der oktaedrisch koordinierte, kationische Hexamminkomplex ($[Ni(NH_3)_6]Cl_2$) bildet.

Zum Nachweis von Nickel eignet sich **Dimethylglyoxim**, das in ammoniakalischer Lösung einen Niederschlag von himbeerrotem Bis(dimethylglyoxim)nickel(II)-komplex ergibt (Abb. 14.85). Die beiden zweizähnigen Dimethylglyoxim-Chelatliganden koordinieren zangenartig über die freien Elektronenpaare der

Abb. 14.84 Komplexverbindungen des Nickels – $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $[Ni(H_2N\text{-}C_2H_4\text{-}NH_2)_3]Cl_2$, $Na_2[NiCl_4]$, $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ (© Lhchem – Color of various Ni(II) complexes in aqueous solution, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Color_of_various_Ni(II)_complexes_in_aqueous_solution.jpg)

N-Atome an das zentrale Nickelkation unter Ausbildung eines quadratisch-planaren 16-Elektronen-Komplexes.

Platin(IV)-Komplexe sind sehr stabil und können beispielsweise durch Auflösen von Platin in Königswasser erhalten werden. Hexachloroplatin(IV)-säure $(H_2[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O)$ kristallisiert, dabei beim Eindampfen als orangefarbene Kristalle aus.

Abb. 14.86 1-Euro-Münzen bestehen aus den Metallen Kupfer, Nickel und Zink (© coonlight/Fotolia)

14.9.3 Anwendungen – Münzen, Dreiwegekatalysator, Krebstherapie

14.9.3.1 Nickel

Nickellegierungen

Die weitaus größte Menge der weltweiten Nickelproduktion von ca. 2 Mio. Tonnen pro Jahr geht in die Herstellung zäher, hitze- und korrosionsbeständiger Edelstähle wie z. B. V2A und V4A. Beispiele für weitere bedeutsame Nickellegierungen sind:

- **Monelmetall** (65 % Ni, 33 % Cu, 2 % Fe), das beständig gegen Meerwasser, Säuren, Laugen und sogar Fluor ist, sodass es für die chemische Verfahrenstechnik und den Schiffbau interessant ist.
- **Konstantan** (55 % Cu, 44 % Ni, 1 % Mn), dessen elektrischer Widerstand nahezu temperaturunabhängig ist, weshalb Heizdrähte, Thermoelemente und Potentiometer daraus hergestellt werden.
- **Neusilber** (ca. 55 % Cu, ca. 20 % Ni, ca. 25 % Zn) glänzt wie Silber, ist jedoch sehr viel unempfindlicher, sodass daraus Essbestecke, Brillengestelle, medizinische Geräte, elektrische Steckverbindungen etc. gefertigt werden.

Nickel ist wie Palladium und Platin ein Münzmetall. So besteht die amerikanische 5-Cents-Münze, der „Nickel", aus 75 % Kupfer und 25 % Nickel. Aber auch der silberfarbene Kern der 1-Euro-Münze enthält wie der amerikanische „Nickel" und die früheren Mark-Münzen 75 % Kupfer und 25 % Ni. Der goldfarbene Rand der Euromünzen besteht aus Nickel-Messing, das sich aus 75 % Kupfer, 20 % Zink und 5 % Nickel zusammensetzt (Abb. 14.86).

Raney-Nickel katalysiert die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe (▶ Abschn. 16.2.1) und die Reduktion von C-S-Bindungen zu C-H-Bindungen (Abb. 14.87). Raney-Nickel ist ein feines graues Pulver, das aus Nickel-Aluminium-Legierung durch partielles Auslaugen des Aluminiums mit konzentrierter Natronlauge bei 100 °C erhalten wird. Das zurückbleibende Nickel ist hochporös und ein hervorragender Aktivator für Wasserstoff.

14.9.3.2 Palladium

Weltweit werden jährlich etwa 250 t Palladium verarbeitet, wovon 40 % für Abgaskatalysatoren, 20 % in der Elektronikindustrie, 20 % als Schmuck und jeweils 10 % für medizinische Anwendungen und Chemiekatalysatoren verwendet werden.

Die Hauptanwendung des Palladiums ist in Autoabgaskatalysatoren. Wie Nickel kann Palladium aber auch als

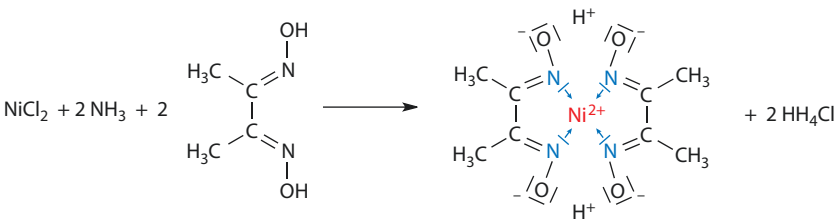


Abb. 14.85 Bis(dimethylglyoxim)nickel(II) ist eine himbeerrote, wasserunlösliche Komplexverbindung

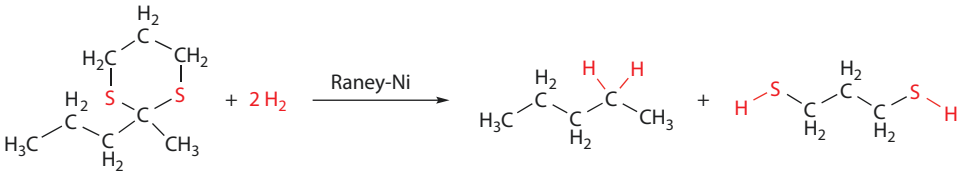


Abb. 14.87 Raney-Nickel katalysiert die Transformation von C-S- in C-H-Bindungen

Hydrierungskatalysator zur katalytischen Addition von Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe herangezogen werden.

Palladiummünzen werden erst seit den 1960er Jahren geprägt. Beispielsweise die kanadische Palladium Maple-Leaf-Münze mit einem Nennwert von 50 kanadischen Dollar aus einer Unze (31,13 g) reinen Palladiums. Palladium ergibt mit Gold Weißgold, das aufgrund seines hellen Glanzes für Schmuck und Uhren oder als Dentallegierung in der Zahntechnik z. B. für Metall-Keramik-Verblendungen eingesetzt wird.

Mit ultradünnen Palladiumfolien können unedle Metalle plattiert und so vor Korrosion geschützt werden.

14.9.3.3 Platin

Jährlich werden ca. 30 t Platin hergestellt. Mit Iridium ergibt Platin temperaturstabile und sehr harte Legierungen, deren Anwendungen nur wegen des hohen Preises begrenzt sind. Es wurde bereits erwähnt, dass aus einer Legierung von 90 % Platin und 10 % Iridium 1889 die Referenzstandards Urmeter und Urkilogramm hergestellt wurden (Abb. 14.73). Das X-förmige Längennormal ist 102 cm lang und mit Strichgruppen versehen. Der Abstand der Mittelstriche beträgt bei 0 °C genau ein Meter, mit einer maximalen Abweichung von 0,1 µm.

Platin ist wegen seines Glanzes und hohen Wertes ein begehrtes Schmuckmetall. So werden Münzen, Ringe, Colliers, Ketten etc. daraus geschmiedet. Aufgrund seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität werden aus Platin auch Laborgeräte wie Schmelztiegel, Elektrolyseelektroden, Spinndüsen etc. gefertigt.

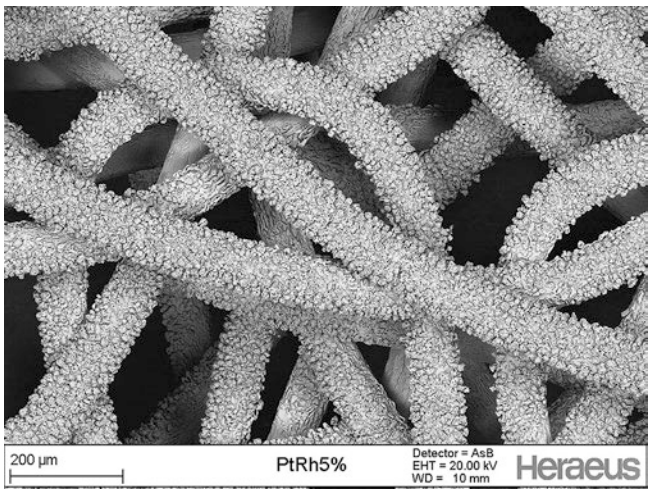


Abb. 14.88 Platinnetze mit 5 % Rhodium katalysieren die Ammonoxidation (Reaktionsschritt im Ostwald-Verfahren, © Heraeus)

Platin aktiviert Wasserstoff und findet als Kontaktkatalysator (Abb. 14.88) bei der industriellen Produktion von Salpetersäure (Ostwald-Verfahren, ▶ Abschn. 12.5.3.3), bei der Fetthärtung (▶ Abschn. 20.4.2), dem Cracken von Erdöl und im Fahrzeugkatalysator (▶ Exkurs 14.2) Verwendung.

Exkurs 14.2

Dreiwegekatalysator – Autoabgaskatalysator für Benzinmotoren

Bei der Verbrennung von Benzin entsteht giftiges Kohlenstoffmonoxid (CO) und es gelangen Reste unverbrannter Kohlenwasserstoffe (HC) in den Abgasstrom. Außerdem wird im Motor der mit der Vergaserluft angesaugte Stickstoff wegen der hohen Verbrennungstemperatur teilweise zu Stickoxiden (NO_x) verbrannt. Mit zunehmender Verkehrsdichte mussten in den 1980er Jahren die Autoabgase durch Nachbehandlung entgiftet werden, was zur Einführung des Dreiwegekatalysators führte. Dreiwegekatalysator deshalb, weil gleichzeitig

- giftige Stickoxide in ungiftigen Stickstoff,
- giftiges Kohlenstoffmonoxid in ungefährliches Kohlenstoffdioxid und
- umweltbelastende Kohlenwasserstoffe in harmloses Wasser und Kohlenstoffdioxid überführt werden.

Der Wirkungsgrad (Entgiftungsgrad) eines Katalysators ist optimal, wenn im Verbrennungsraum 14,6 kg Luft mit 1 kg Benzin vernebelt werden. Das Verhältnis von tatsächlicher Luftmenge zu idealer stöchiometrischer Luftmenge (14,6 kg) wird als Verrennungsluftverhältnis oder Lambdawert (λ -Wert) bezeichnet. Es sind drei Szenarien möglich:

- λ = 1, Vollständige Verbrennung des Benzins, optimaler Wirkungsgrad des Katalysators, optimale Konvertierung der drei Schadstoffe (Abb. 14.89),
- λ > 1, Luftüberschuss, mageres Verbrennungsgemisch, CO und HC werden gut verbrannt, NO allerdings kaum konvertiert,
- λ < 1, Luftmangel, fettes Verbrennungsgemisch, NO wird mit hohem Wirkungsgrad zu Stickstoff reduziert, CO und HC nur zum Teil konvertiert.

Somit sind der optimale Wirkungsgrad des Dreiwegekatalysators und ein minimaler Gehalt an Schadstoffen im Autoabgas nur dann gegeben, wenn der λ -Wert in einem engen Bereich um λ = 1 (Lambdafenster) geregelt wird. Die Regelung erfolgt durch die sog. Lambdasonde (Abb. 14.19) die ständig den Sauerstoffgehalt des Abgases mit dem der Ansaugluft vergleicht und je nach Messwert die Benzineinspritzmenge entsprechend anpasst. Technisch erfolgt die Entgiftung im wabenförmigen Monolithen, der von 8000 dünnwandigen, parallelverlaufenden Kanälen mit einem Querschnitt von 1 mm^2 durchwoben ist (Abb. 14.72 und 9.15). Die katalytisch aktiven Edelmetalle Palladium, Platin und Rhodium befinden sich auf den Innenseiten der Kanäle und werden durch Eintauchen des Monolithen in Edelmetallsuspensionen schichtweise aufgebracht. Platin und Palladium katalysieren die Entgiftung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen, während Rhodium die Reduktion der Stickstoffoxide zu Stickstoff beschleunigt.

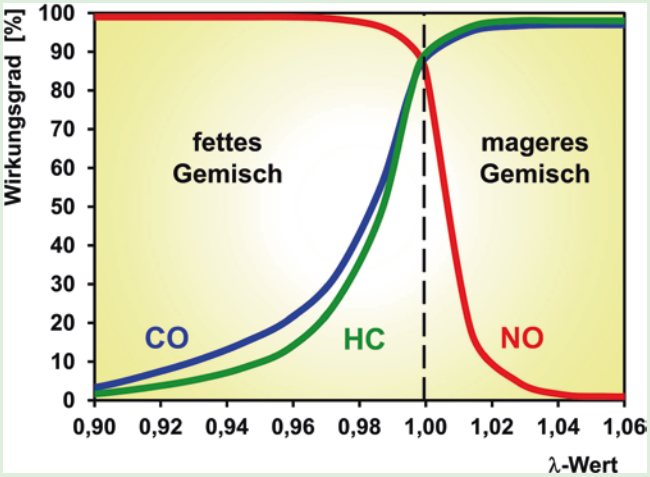


Abb. 14.89 Ein 90 %iger Wirkungsgrad des Dreiwegekatalysators wird bei einem λ -Wert von 1 erreicht

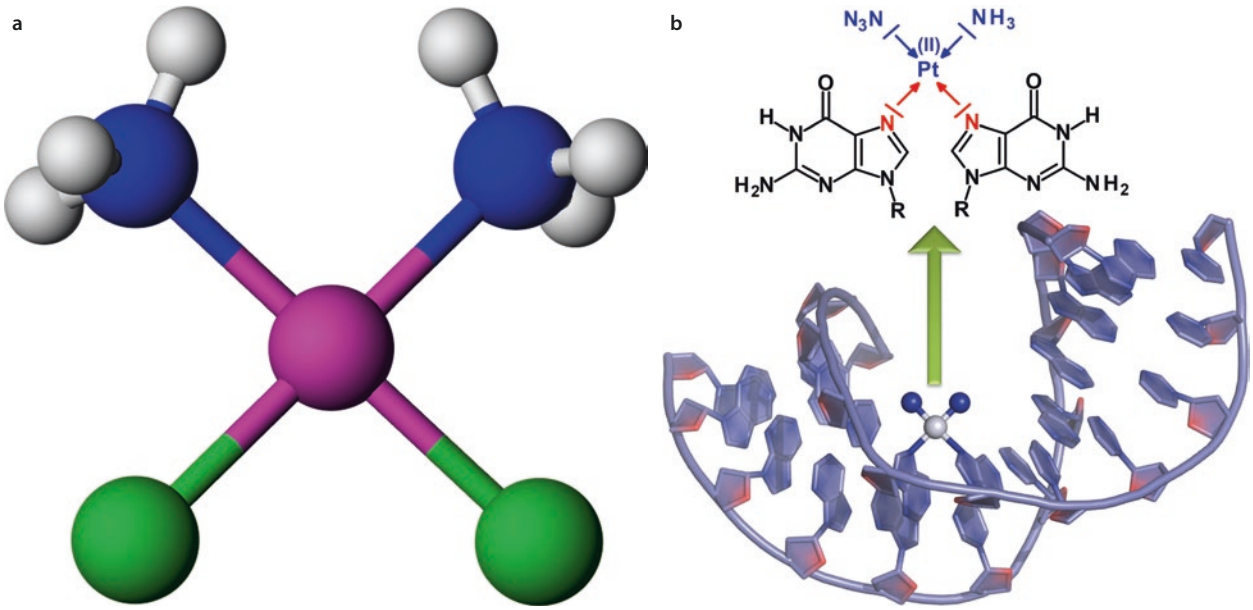


Abb. 14.90 *Cis*-Diammindichloroplatin (Pt – violett, N – blau, Cl – grün, H – weißgrau) (**a**) komplexiert an die N7-Atome benachbarter Guaninbasen (**b**) (© ATDBio Nucleic Acids Book – www.atdbio.com/nucleic-acids-book)

Cis-Diammindichloroplatin, kurz als Cisplatin bezeichnet, ist ein seit den 1970er Jahren etabliertes Zytostatikum. Es hemmt die unkontrollierte Zellteilung, sodass es in der Chemotherapie zur Behandlung von Tumoren eingesetzt wird. Nach Infusion der Cisplatinlösung in den Körper werden die Chloridliganden durch Wasser verdrängt und diese wiederum durch Komplexbindung an Stickstoffatome zweier benachbarter Guaninbasen eines DNA-Stranges (▶ Abschn. 20.7) substituiert (Abb. 14.90b). Dadurch ist die Replikation der DNA gehemmt. Weil Cisplatin wegen deren höheren Aktivität bevorzugt an die replizierende Tumor-DNA andockt, „sterben" die Tumorzellen allmählich ab. Die *cis*-Anordnung der Chlorido- resp. Ammoniakliganden ist Voraussetzung für die Komplexierung des quadratisch-planaren Cisplatins an die Guaninmoleküle. Es konnte empirisch nachgewiesen werden, dass Trans-Diammindichloroplatin als Zytostatikum unwirksam ist.

14.9.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Mond-Verfahren, Monelmetall, Neusilber, Raney-Nickel, Dreiwegekatalysator, Lambdawert, Lambdasonde, Cisplatin.

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente bilden die Nickelgruppe?

Übung 2
Welche Valenzelektronenkonfiguration weisen die Elemente der Nickelgruppe auf?

Übung 3
Beschreiben Sie das Mond-Verfahren. Wozu wird es verwendet?

Übung 4
Königswasser löst Platin. Formulieren Sie die Teil- und Gesamtgleichungen der Redoxreaktion.

Übung 5
Warum darf in Platintiegeln kein alkalischer Aufschluss durchgeführt werden? Welches Material ist für den alkalischen Aufschluss geeignet?

Übung 6
Welche Struktur hat Palladium(II)-chlorid? Bestimmen Sie die Elektronenzahl von Palladium(II)-chlorid.

Übung 7
Welche außergewöhnliche Eigenschaft weist Palladium auf?
Berechnen Sie die Stoffmenge an Wasserstoff in Gramm, die ein Liter Palladium aufnehmen kann.

Übung 8
Was ist Monelmetall und wofür wird es benötigt?

Übung 9
Was ist Raney-Nickel? Wie wird Raney-Nickel hergestellt?

Übung 10
Erklären Sie das Prinzip des Dreiwegekatalysators.
Wie ist der Lambdawert definiert und welche Bedeutung hat er?

14.10 Gruppe 11 – Kupfergruppe (Cu, Ag, Au, Rg)

Die 11. Gruppe (9. Nebengruppe) des PSE (Abb. 14.91), die nach dem Kopfelement auch als Kupfergruppe bezeichnet wird, besteht aus den Elementen Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au). Sie verfügen formal über die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^9. Da eine vollbesetzte d-Schale aus Energiegründen bevorzugt wird, wechselt ein Elektron aus dem s-Orbital in die d-Orbitale, sodass die d-Orbitale komplettiert werden und die Elemente letztendlich die Elektronenkonfiguration $ns^1(n-1)d^{10}$ (n = Periodenzahl) aufweisen.

Kupfer, Silber und Gold sind bereits seit dem Altertum bekannt. So werden diese Metalle beispielsweise im 2. Buch Mose „Auszug der Israeliten aus Ägypten“ ca. 1310 vor Christus an der

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_{1}H$																	$_{2}He$
2	$_{3}Li$	$_{4}Be$											$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$	$_{10}Ne$
3	$_{11}Na$	$_{12}Mg$											$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$
4	$_{19}K$	$_{20}Ca$	$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$	$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$	$_{36}Kr$
5	$_{37}Rb$	$_{38}Sr$	$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc^*$	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$	$_{47}Ag$	$_{48}Cd$	$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{53}I$	$_{54}Xe$
6	$_{55}Cs$	$_{56}Ba$	$_{57}La^{1}$	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$	$_{79}Au$	$_{80}Hg$	$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi^*$	$_{84}Po^*$	$_{85}At^*$	$_{86}Rn^*$
7	$_{87}Fr^*$	$_{88}Ra^*$	$_{89}Ac^{*2}$	$_{104}Rf^*$	$_{105}Db^*$	$_{106}Sg^*$	$_{107}Bh^*$	$_{108}Hs^*$	$_{109}Mt^*$	$_{110}Ds^*$	$_{111}Rg^*$	$_{112}Cn^*$	$_{113}Nh^*$	$_{114}Fl^*$	$_{115}Mc^*$	$_{116}Lv^*$	$_{117}Ts^*$	$_{118}Og^*$

[1]Lanthanoide	$_{58}Ce$	$_{59}Pr$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm^*$	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$	$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Yb$	$_{71}Lu$
[2]Actinoide	$_{90}Th^*$	$_{91}Pa^*$	$_{92}U^*$	$_{93}Np^*$	$_{94}Pu^*$	$_{95}Am^*$	$_{96}Cm^*$	$_{97}Bk^*$	$_{98}Cf^*$	$_{99}Es^*$	$_{100}Fm^*$	$_{101}Md^*$	$_{102}No^*$	$_{103}Lr^*$

Abb. 14.91 Die Elemente der 11. Gruppe (Kupfergruppe) weisen die Elektronenkonfiguration s^1d^{10} auf

$$^{209}_{83}Bi + ^{64}_{28}Ni \rightarrow ^{272}_{111}Rg^{*} + ^{1}_{0}n$$

Abb. 14.92 Ein Nickelatom verschmilzt mit einem Bismutatom zu radioaktivem Roentgenium

Stelle 31,1 erwähnt: „*Der Herr sprach zu Mose: Siehe, ich habe Bezalel, …, beim Namen gerufen und ihn mit dem Geist Gottes erfüllt, mit Weisheit, mit Verstand und mit Kenntnis für jegliche Arbeit: Pläne zu entwerfen und sie in Gold, Silber und Kupfer auszuführen*".

Das mit hohem Aufwand erstmals 1994 von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt durch Fusion eines Nickel- mit einem Bismutkern hergestellte Roentgenium (Rg) hat keine kommerzielle Bedeutung (Abb. 14.92). Bisher wurden nur wenige Atome hergestellt und die langlebigsten Roentgeniumnuklide weisen Halbwertszeiten von unter einer Sekunde auf.

Da die Elemente der 11. Gruppe eine vollbesetzte $(n\text{-}1)d^{10}$-Schale aufweisen und somit nur ein Elektron im s-Orbital der n-ten Schale als Valenzelektron zur Verfügung steht, wurde die Gruppe früher als 1. Nebengruppe bezeichnet. Allerdings unterscheiden sich die chemischen Eigenschaften der Kupfermetalle erheblich von den Alkalimetallen. Unter anderem gehen die Kupfermetalle Oxidationszahlen größer +I ein.

Abb. 14.93 Aus Malachit werden Schmuck, Knöpfe, Perlen und Pigmente gefertigt (© hapelena/Fotolia)

$$2\,CuFeS_2 + 4\,O_2 + 2\,SiO_2 \longrightarrow Cu_2S + 2\,FeSiO_3 + 3\,SO_2$$

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2$$

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O \longrightarrow 6\,Cu + SO_2$$

Abb. 14.94 Rösten von Kupferkies zu Kupferstein und Reduktion zu elementarem Kupfer

14.10.1 Vorkommen und Herstellung

Alle drei Elemente sind in der Natur gediegen anzutreffen, weshalb diese Metalle bereits seit über 5000 Jahren dem Menschen bekannt sind.

14.10.1.1 Kupfer

Zwar kommt Kupfer gediegen in großen Nuggets vor, allerdings sehr selten, sodass die technische Nutzung kupferhaltiger Erze wesentlich ergiebiger ist. Die wichtigsten kommerziellen Kupfererze sind Chalkopyrit (Kupferkies, $CuFeS_2$), Chalkosin (Kupferglanz, Cu_2S), Bornit (Buntkupferkies, Cu_5FeS_4) und Cuprit (Rotkupfererz, Cu_2O). Ein bekanntes Kupfermineral ist der grüne Malachit ($Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$, Abb. 14.93), der als Schmuckstein und grünes Pigment Verwendung findet. Große Kupfervorkommen gibt es in der Atacamawüste in Nordchile.

Etwa die Hälfte des technisch benötigten Kupfers wird aus Kupferrohren, Armaturen, Warmwasserbehältern, elektrischen Kabeln etc. durch Recycling (Sekundärkupfer) gewonnen.

Die andere Hälfte (Primärkupfer) wird aus Eisenkupfersulfiden wie Chalkopyrit durch das Röstreaktionsverfahren hergestellt. Dazu wird im ersten Schritt das kupferhaltige Erz samt Gangart (Kupfergehalt 2 %) zerkleinert und durch Flotation (► Abschn. 7.2.7) vom Großteil der Gangart getrennt, sodass im aufschwimmenden Sulfidkonzentrat der Kupfergehalt 25 % beträgt.

Im nächsten Schritt wird das Sulfidkonzentrat zusammen mit Kalk- und Sandzusatz unter Lufteinblasen geröstet. Da Eisen eine stärkere Bindung zu Sauerstoff eingeht als Kupfer, entsteht Kupfersulfid (Cu_2S) und Eisensilicatschlacke ($FeSiO_3$) (Abb. 14.94). Das flüssige Eisensilicat schwimmt auf dem flüssigen Kupfersulfid, sodass die beiden Produkte leicht voneinander getrennt werden können.

Das isolierte Kupfersulfid wird dann im Röstreaktionsverfahren zu Rohkupfer überführt. Dazu werden zwei Drittel des Kupfersulfids (Cu_2S) mit Luft zu Kupferoxid (Cu_2O) geröstet, das dann mit dem restlichen Drittel Kupfersulfid zu Rohkupfer mit einem Kupfergehalt von über 95 % reagiert. Die 5 % „Verunreinigungen" bestehen aus den Edelmetallen Silber, Gold, Platin und den unedleren Metallen, Zink, Zinn, Arsen, Antimon, Cobalt, Nickel, etc.

Nach weiteren Reinigungsschritten wird aus dem Rohkupfer (95 % Cu) Anodenkupfer (99 % Cu) erhalten. Zur Herstellung von Elektrolytkupfer (99,95 % Cu) werden 3 cm dicke Anodenplatten gegossen. Die Kupferanodenplatten werden in schwefelsaurem Kupfer(II)-sulfatelektrolyten bei 50 °C und 0,3 V elektrolysiert (Möbius-Verfahren, Abb. 14.95). Als Ergebnis löst sich das Anodenkupfer über Wochen und Monate auf und scheidet sich an der Kathode als Reinkupfer ($Cu_{Anode}(99\,\%) \rightarrow Cu_{Kathode}(99{,}95\,\%)$) ab. Unedle Metalle wie Eisen verbleiben gelöst im Elektrolyten, während die im Vergleich zu Kupfer edleren Metalle wie Gold

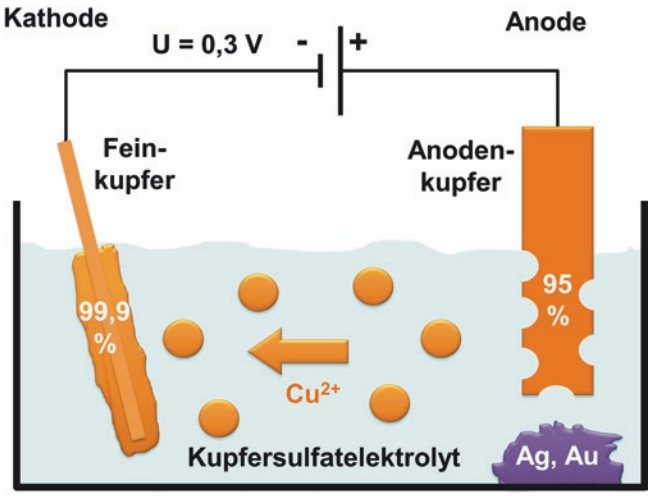


Abb. 14.95 Möbius-Verfahren – Reinigung von Rohkupfer durch Elektrolyse

Abb. 14.97 Silberdendriten, wie sie bei der elektrochemischen Raffination anfallen (© Alchemist-hp – Silver crystal, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silver_crystal.jpg)

und Platin als Anodenschlamm anfallen. Der Anodenschlamm besteht aus Edelmetallen, die ein positiveres Normalpotential (▶ Abschn. 11.5.3) aufweisen als Kupfer.

14.10.1.2 Silber

Silber ist in gediegener Form als Körner, Blättchen und Locken anzutreffen. Bekannte Silbererze sind Akanthit (Silberglanz, Ag_2S), Proustit (Arsensilberblende, $Ag_3(AsS_3)$) und Pyrargyrit (Antiomonsilberblende, $Ag_3(SbS_3)$), die meist mit Kupfer-, Blei- und Zinkerzen vergesellschaftet sind.

Die Hälfte des industriellen Silbers wird aus den „Abfallprodukten" der Bleiherstellung und dem Anodenschlamm der Kupferelektrolyse gewonnen. Die andere Hälfte stammt aus feinzermahlenen sulfidischen Silbererzen, denen unter Luftzufuhr das Silber durch Auslaugen mit 0,1-%-iger Natriumcyanidlösung entzogen wird. Beim Auslaugverfahren werden sowohl elementares Silber, Silbersulfid und Silberchlorid in wasserlösliches Natriumdicyanoargentat(I) überführt (Abb. 14.96).

Die Natriumdicyanoargentat(I)-Lösung wird dann mit Zink- oder Aluminiumstaub zu Silber reduziert. Da das entstehende Natriumtetracyanozinkat(II) ($Na_2[Zn(CN)_4]$) wasserlöslich ist, kann der gefällte Silberschwamm mit einer Reinheit von 95 % als Rohsilber abfiltriert werden.

$$4\,Ag + 2\,H_2O + O_2 + 8\,NaCN \longrightarrow 4\,Na[Ag(CN)_2] + 4\,NaOH$$

$$Ag_2S + 4\,NaCN + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + Na_2SO_4$$

$$2\,Na[Ag(CN)_2] + Zn \longrightarrow 2\,Ag + Na_2[Zn(CN)_4]$$

Abb. 14.96 Eluation von Silber mit Natriumcyanid und Ausfällen von Rohsilber mit Zink

Wird Elektrolytsilber (99,9 % Ag) benötigt, wird das Rohsilber analog dem für Kupfer beschriebenen Möbius-Verfahren elektrolytisch gereinigt. Dazu werden aus dem Rohsilber ca. 1 cm starke Anodenplatten gefertigt. Diese werden in einen salpetersauren Silbernitratelektrolyten getaucht und elektrolysiert.

Das Silber der Anode geht in Lösung und scheidet sich auf den Feinsilberkathoden in Form feinverzweigter Dendriten (99,95 % Ag) ab (Abb. 14.97). Um Kurzschlüsse zu vermeiden, werden die Dendriten regelmäßig abgeschabt. Die restlichen 5 % des Rohsilbers (Platin, Gold, Selen, Tellur) lösen sich nicht und fallen als edelmetallhaltiger Anodenschlamm an.

14.10.1.3 Gold

Gold wird überwiegend in elementarer Form als feinstverteilte Partikel und in den selteneren Fällen als sichtbare Körnchen oder Nuggets (Klumpen) angetroffen. Prinzipiell wird zwischen Berggold und Seifengold unterschieden. Berggold befindet sich in Primärlagern als kleine Körnchen in Quarzadern. Typischerweise beträgt der Goldgehalt solcher Quarzadern ca. 10 ppm, also 10 g pro Tonne Erz. Im Laufe der Zeit wurde durch Witterungseinflüsse und insbesondere Regen das Gold aus diesen ursprünglichen Lagerstätten ausgewaschen und in Flussbetten als sogenanntes Seifengold in Form von Körnern oder Nuggets abgelagert (Sekundärlagerstätten).

Nuggets wiegen meist nicht mehr als ein Gramm. In Einzelfällen können sie jedoch erhebliche Dimensionen annehmen. Das größte Goldnugget wiegt 214 kg und wurde in Australien gefunden. Nuggetfunde im American River bei Sacramento haben den kalifornischen Goldrausch ausgelöst. Allein 1849 kamen nahezu 100.000 Goldsucher („*forty niners*") nach Kalifornien (Abb. 14.98). Das große Glück fanden nur die allerwenigsten.

Abb. 14.98 (**a**) *forty niner* mit Waschpfanne und (**b**) das Objekt der Begierde, Nuggets (© L. C. McClure – Gullgraver 1850 California, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gullgraver_1850_California.jpg, Rxc/Fotolia)

Die anfänglichen Goldsucher schlämmten goldhaltiges Flusssediment in einer Waschpfanne auf. Durch die hohe Dichte ($\rho = 19{,}3\ g/cm^3$) des Goldes setzt sich dieses schneller als Flusssand ($\rho = 2{,}6\ g/cm^3$) ab, sodass nach längerem Kreisen sich das Gold im zugespitzten Teil der Waschpfanne ansammelte.

Das Schwerkraftverfahren ist mühsam und erzielt nur geringe Ausbeuten, sodass für größeren Durchsatz das Gold mit Natriumcyanid ausgelaugt wird. In der Praxis wird die feingemahlene goldhaltige Erde mit 0,1 %-iger Natriumcyanidlösung durchrieselt. Das Filtrat enthält gelöstes Natriumdicyanoaurat(I) ($Na[Au(CN)_2]$), das mit Zinkstaub zu Gold reduziert wird. Nachteil dieses Verfahrens sind die cyanidhaltigen Schlammteiche.

In einem weiteren Verfahren wird Gold mit Quecksilber aus dem goldhaltigen Gestein gelöst (Amalgamverfahren) und durch Verdampfen des Quecksilbers (Sdp. 357 °C) isoliert. Es versteht sich von selbst, dass auch dieses Verfahren die Umwelt enorm belastet.

Zur Herstellung von Feingold wird analog dem Möbius-Verfahren für Kupfer das Rohgold (90 % Au) in Anodenplatten gegossen und in salzsaurer Gold(III)-trichloridlösung ($AuCl_3$) elektrolysiert. Verunreinigendes Silber fällt als schwerlösliches Silberchlorid (AgCl) aus und sammelt sich mit Platin im Anodenschlamm. Das sich an der Kathode abscheidende Reinstgold hat einen Gehalt von mehr als 99,99 % Gold.

14.10.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

Da Kupfermetalle weich sind und somit einfach mit dem Konterfei des jeweiligen Herrschers geprägt werden konnten, wurden sie seit jeher als Münzmetalle verwendet. Alle drei Metalle kristallisieren in kubisch-flächenzentrierter Kugelpackung mit der Schichtfolge ABCABC (Cu-Typ, ► Abschn. 4.4.4).

14.10.2.1 Physikalische Eigenschaften

Kupfer ist ein weiches, zähes, dehnbares Metall mit charakteristischer roter Farbe. Das hellrote Metall hat nach Silber die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit. Taucht man glühendes

Abb. 14.99 Kupferhalogenide verursachen eine grüne Flammenfärbung (Beilsteinprobe, © FUCHS PETROLUB SE)

Kupferblech in eine halogenhaltige Substanz und hält es anschließend in eine Bunsenbrennerflamme, färbt sich diese grün. Dieser qualitative Nachweis von Halogenen ist nach dessen Entdecker als Beilsteinprobe bekannt (Abb. 14.99).

Silber – nomen est omen – ist silbrig glänzend und ist neben Gold das duktilste Element. Es ist weich (Mohs-Härte 2,7) und lässt sich zu extrem dünnen Folien von 0,25 µm Dicke und Fäden ausziehen. Es weist von allen Elementen die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit auf. Im polierten Zustand reflektiert es über 99,5 % des sichtbaren Lichtes.

Neben Kupfer verfügt Gold als einziges Metall eine typische Eigenfarbe. Gold hat eine Dichte von 19,3 g/cm^3, sodass ein Würfel von 3,7 cm Kantenlänge über ein Kilogramm Masse entspricht. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit reicht nicht ganz an die Werte von Silber heran. Gold ist ein weiches Metall, was den Bisstest in Italo-Western auf Echtheit erklärt. Es ist dehnbarer als Silber, sodass Folien auf eine Dicke von lediglich 0,1 µm (100 nm) ausgehämmert werden können. Aus einem Gramm Gold kann ein Faden von 10 µm Durchmesser und zwei Kilometer Länge gezogen werden. Zum Vergleich, der Durchmesser eines Haares beträgt 100 µm. Tabelle 14.10 fasst die Eigenschaften der drei Metalle der Kupfergruppe zusammen.

Tab. 14.10 Physikalische Eigenschaften von Kupfer, Silber und Gold

Element	Cu	Ag	Au
Kernladungszahl	29	47	79
Relative Atommasse [g/mol]	63,55	107,87	196,97
Elektronegativität	1,9	1,9	2,4
Metallradius [pm]	128	145	144
Ionenradius [pm]	91 (I,6)	129 (I,6)	151 (I,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	746	731	890
Oxidationszahl	+I, **+II**	**+I**, +II, +III	–I, **+I**, +II, **+III**, +V
Siedepunkt [°C]	2595	2215	2660
Schmelzpunkt [°C]	1083	962	1064
Dichte [g/cm^3]	8,92	10,49	19,32
Entdecker	Altertum	Altertum	Altertum
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	55	0,07	0,004

14.10.2.2 Chemisches Reaktionsverhalten

Die Elemente Kupfer, Silber und Gold sind sich relativ ähnlich. Wie bei allen anderen Nebengruppen auch verhalten sich jedoch die beiden schwereren Elemente Silber und Gold ähnlicher. Kupfer ist mit Abstand das reaktionsfreudigste der drei Metalle.

Kupfer weist in chemischen Verbindungen bevorzugt die Oxidationsstufe +II auf. Kupfer(I)-verbindungen sind prinzipiell beständig, disproportionieren jedoch in Wasser zu Kupfer(II)-salzen und elementarem Kupfer (z. B. $2\,CuCl \rightarrow CuCl_2 + Cu$). Silber bevorzugt die Oxidationsstufe +I, während Gold als schwerstes Emelent die Oxidationsstufe +III präferiert. Gold(I)-Verbindungen können nur mit starken Komplexbildnern wie Cyanid stabilisiert werden.

14.10.2.2.1 Luft und Wasser

Kupfer reagiert an Luft zu rotem Kupfer(I)-oxid (Cu_2O), das letztendlich die typische Farbe des Kupfers ausmacht. Da in der Atmosphäre auch Kohlenstoffdioxid und Spuren an Schwefeldioxid enthalten sind, bildet sich mit der Zeit an der Oberfläche eine Patina aus basischem Kupfercarbonat ($Cu(OH)_2{\cdot}CuCO_3$) und basischem Kupfersulfat ($Cu(OH)_2{\cdot}CuSO_4$). Die Patina schützt das Kupfer vor weiterer Korrosion und verursacht die typische Grünfärbung von z. B. Kupferdächern.

Kupfer(II)-Verbindungen sind in wässriger Lösung stabil. Dabei umgeben sich die Cu^{2+}-Kationen mit einer Hydrathülle aus vier Wassermolekülen: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Kupfer(I)-Verbindungen

sind nicht als Hydrate, aber als Cyanide stabil, schließlich lösen sich alle drei Münzmetalle in Natriumcyanidlösung (NaCN) zu wasserlöslichem Dicyanidometallatkomplex ($Na[M(CN)_2]$, M = Cu, Ag, Au).

Das Edelmetall Silber reagiert nicht mit reiner Luft und Wasser. Allerdings kann es über die Zeit an Luft durch Spuren von Schwefelverbindungen anlaufen, d. h. schwarzes Silbersulfid (Ag_2S) bilden (▶ Exkurs 14.3).

Exkurs 14.3

Anlaufen von Tafelsilber

Mit Silberbesteck empfiehlt es sich nicht, ein Frühstücksei zu essen, denn schwefelhaltige Proteine wie Ovalbumin verursachen das gefürchtete Anlaufen (Schwarzfärbung) des Tafelsilbers. Falls Silberlöffel angelaufen sind, müssen diese mühsam mit einem Tuch poliert werden, damit der Silberglanz wieder zum Vorschein tritt.

Mit Chemie geht's leichter: Das angelaufene Silberbesteck wird zusammen mit Alufolie in eine warme Lösung von fünf Löffeln Kochsalz oder Soda in einem Liter Wasser gegeben. Das Besteck muss dabei in direktem Kontakt mit der Alufolie stehen. Bereits nach wenigen Minuten wird das Silbersulfid durch das unedlere Aluminium zu elementarem Silber reduziert ($3\,Ag_2S + 2\,Al \rightarrow 6\,Ag + Al_2S_3$), sodass im Gegensatz zum Polieren kein Silber verloren geht.

Selten getragener Silberschmuck kann vor Anlaufen geschützt werden, wenn er zusammen mit Alufolie und Kreide in einen Folienbeutel luftdicht eingeschweißt wird.

Gold reagiert weder mit Luft noch mit Wasser, selbst bei hohen Temperaturen. Gold(I)-Verbindungen sind in Gegensatz zu Gold(III)-verbindungen in wässriger Lösung instabil und disproportionieren analog Kupfer(I)-Salzen zu elementarem Gold und dreiwertigen Goldverbindungen.

14.10.2.2.2 Säuren und Laugen

Kupfer und Silber reagieren nicht mit Salzsäure, werden jedoch von oxidierenden Säuren wie Salpetersäure oder Schwefelsäure unter Bildung von Nitraten ($Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$) und Sulfaten ($CuSO_4$, Ag_2SO_4) aufgelöst.

Gold wird selbst von warmer Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Flusssäure etc. nicht angegriffen. Lediglich die stark oxidierenden Chlorradikale (Cl·) und Nitrosylchlorid (NOCl) des Königswassers lösen selbst den König der Edelmetalle unter Bildung von gelb-kristalliner Tetrachloridogoldsäure ($HAuCl_4$) auf (■ Abb. 14.100 und 12.148).

Gegen wässerige Laugen sind Kupfer, Silber und Gold beständig.

14.10.2.2.3 Sauerstoff, Schwefel und Halogene

Kupfer reagiert beim Erwärmen mit Sauerstoff zu schwarzem Kupfer(I)-oxid (Cu_2O). Silber und Gold reagieren selbst bei hohen Temperaturen nicht mit Sauerstoff zu Oxiden. Silber- und Goldoxide (Ag_2O, Au_2O, Au_2O_3), die über „chemische Umwege" hergestellt werden können, sind nur bei Raumtemperatur stabil und zerfallen beim Erwärmen wieder in die Elemente.

Kupfer reagiert bereit bei Raumtemperatur mit den Halogenen Fluor, Chlor und Brom zu zweiwertigen Kupfer(II)-halogeniden. Kupfer(II)-iodid ist nicht beständig und zerfällt sofort in Kupfer(I)-iodid und elementares Iod (I_2). Kupfer(II)-halogenide können durch Erwärmen mit elementarem Kupferpulver stöchiometrisch in die einwertigen Cu(I)-halogenide überführt werden. Kupfer(I)-halogenide lösen sich nicht in Wasser, Kupfer(II)-halogenide dagegen sehr gut.

$$HNO_3 + 3\,HCl \longrightarrow NOCl + 2\,Cl^{\bullet} + 2\,H_2O$$

$$2\,Au + 2\,NOCl + 6\,Cl^{\bullet} + 2\,HNO_3 \longrightarrow 2\,HAuCl_4 + 4\,NO_2$$

■ **Abb. 14.100** Aufschluss von Gold mit Königswasser zu Tetrachloridogoldsäure

Silber wird von trockenem Chlor nicht angegriffen, da sich sofort eine dünne Passivschicht aus Silberchlorid (AgCl) bildet, dagegen korrodiert feuchtes Chlor Silber komplett durch. Mit Chlor und Brom reagiert Silber erst bei Rotglut zu Silber(I)-halogeniden, während Fluor bereit bei Raumtemperatur zweiwertiges Silberdifluorid (AgF_2) ergibt. Silber(I)-halogenide sind allesamt schwerlösliche Verbindungen. Die Farbe vertieft sich vom weißen Silberchlorid über das hellgelbe Silberbromid zum gelben Silberiodid (■ Abb. 14.101a).

Gold reagiert mit den Halogenen (X = Cl, Br, I) beim Erwärmen sowohl zu einwertigen (Au(I)X) als auch dreiwertigen Goldhalogeniden ($Au(III)X_3$). Fluor ergibt bei Raumtemperatur direkt gelbes Goldtrifluorid (AgF_3), das mit überschüssigem Fluor zu rotem Goldpentafluorid (AuF_5) oxidiert werden kann.

Kupfer bildet beim Erwärmen mit Schwefel eine schwarze Patina aus Kupfer(I)- und Kupfer(II)-sulfid. Silber reagiert bereitwillig mit Schwefel zu schwarzem Silbersulfid (Ag_2S). Gold reagiert nicht mit Schwefel, allerdings kann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Goldsalzlösungen Gold(I)-sulfid (Au_2S) und Gold(III)-sulfid (Au_2S_3) erhalten werden.

14.10.2.2.4 Komplexverbindungen

Die kommerziell wichtigsten Komplexverbindungen von Silber und Gold sind Natriumdicyanoargentat resp. -auratkomplexe. Sie werden durch Einwirkung von Natriumcyanidlösung bei gleichzeitiger Luftdurchleitung aus den Elementen erhalten, was bei der Silber- und Goldgewinnung ausgenutzt wird (■ Abb. 14.96).

Kupfersalze wie Kupfersulfat ($CuSO_4$) bilden in wässeriger Lösung den blauen Tetraaquakupferkomplex ($[Cu(H_2O)_4^{2+}]SO_4^{2-}$, ■ Abb. 14.101b). Wird zu einer Kupfer(II)-sulfatlösung Ammoniak gegeben, bildet sich ein intensiv dunkelblauer Tetraamminkupfer(II)-Komplex ($[Cu(NH_3)_4^{2+}]SO_4^{2-}$). Allgemein dient die intensive Blaufärbung des Tetraamminkupferkations als Nachweis für Kupferionen.

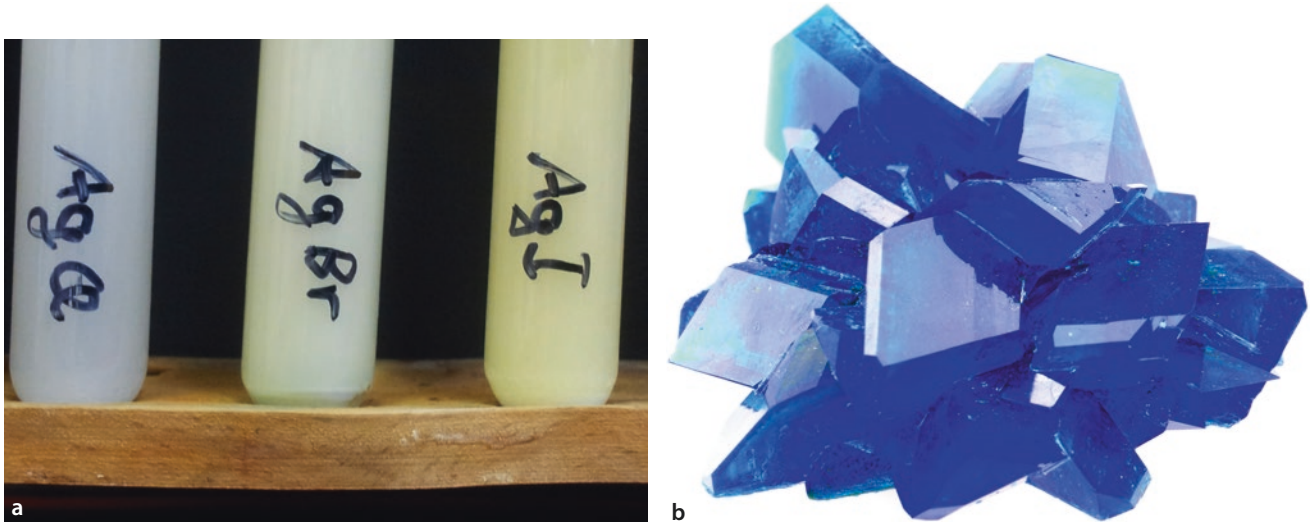


Abb. 14.101 (**a**) Silberhalogenide sind schwerlöslich (**b**) Blaue Kupfersulfatkristalle (© Rrausch1974 – Silberhalogenide, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silberhalogenide.jpg, jonnysek/Fotolia)

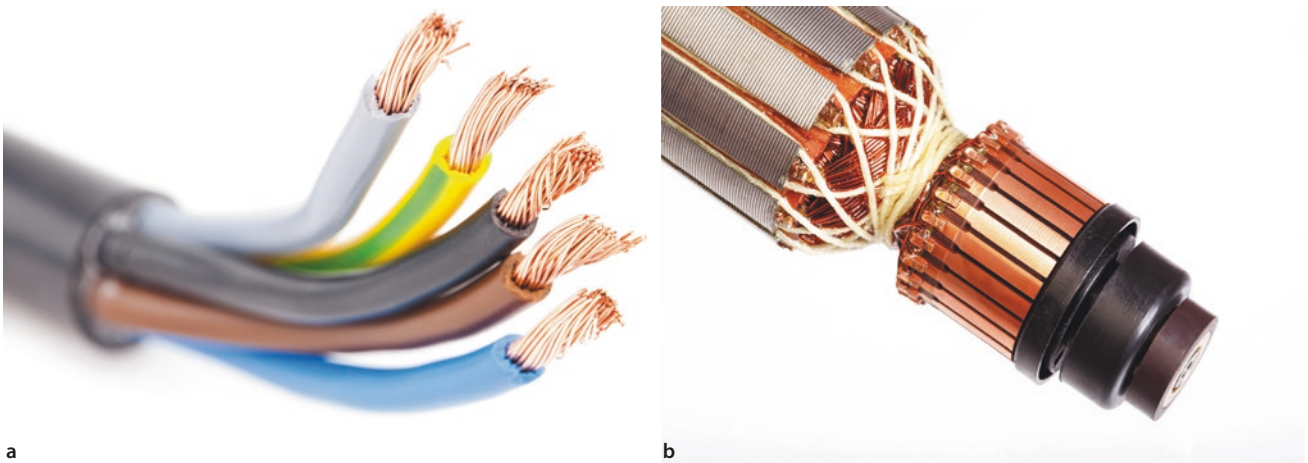


Abb. 14.102 (**a**) Fünfadriges Drehstromkabel, (**b**) Ankerwicklung und Kommutator eines Elektromotors aus Kupfer (© Mariusz szczygiel/Fotolia, Synelnychenko Dmytro/Fotolia)

14

14.10.3 Anwendungen – Stromleitung, Tafelsilber, Schmuck

14.10.3.1 Kupfer

Kupfer ist nach Eisen und Aluminium das kommerziell wichtigste Metall. Aufgrund seiner guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit in Kombination mit der leichten Verformbarkeit und hohen Korrosionsbeständigkeit geht mehr als die Hälfte der globalen Kupferproduktion in die Elektroindustrie. Ohne Stromleitungen aus Kupfer wäre ein Elektrizitätsnetz zur Beleuchtung von Häusern, Straßen und Arbeitsplätzen sowie das Betreiben von Elektromotoren, Generatoren und Transformatoren nur schwer vorstellbar (Abb. 14.102). Der weltweite Bedarf an Kupfer beträgt 20 Mio. Tonnen jährlich, Tendenz steigend.

Kupfer dient zur Herstellung von Gär- und Lagerkesseln fürs Bierbrauen und für Destillen zum Schnapsbrennen. Im Bausektor werden hochwertige Dachrinnen, Fallrohre, Dachabdeckungen, Fenster- und Kuppelverkleidungen mit Kupfer ausgeführt. Mit der Zeit bildet sich eine grüne Patina (Abb. 14.103), die hauptsächlich aus basischem Kupfersulfat ($Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$) besteht.

Kupferlegierungen

Kupfer bildet mit anderen Metallen zahlreiche Legierungen. Beispiele bekannter Kupferlegierungen sind:

- **Messing**, eine Legierung aus 60–90 % Kupfer und 10–40 % Zink. Messing wird zur Fertigung von Badarmaturen, Rohren, Beschlägen, Steckverbindungen, Klinken, Kunstgegenständen, etc. verwendet.
- **Monel** (65 % Nickel, 33 % Kupfer und 2 % Eisen) ist gegen Meerwasser, Flusssäure, Fluor etc. stabil, sodass diese Legierung im Schiffsbau und in der chemischen Verfahrenstechnik eingesetzt wird.

Abb. 14.103 Das Kupferkleid der Freiheitsstatue überzogen mit grüner Patina (© robert cicchetti/Fotolia)

- **Neusilber**, eine Legierung aus Kupfer, Nickel und Zink, besticht durch ihren Silberglanz und wird als Massivsilberersatz für Essbestecke, Blasinstrumente und Schmuck verwendet.
- **Bronze**, eine Legierung aus 80–90 % Kupfer und 10–20 % Zinn, wurde erstmals, wen verwundert's, in der Bronzezeit ca. 3000 v. Chr. hergestellt. Aus Bronze werden Glocken, Medaillen, Musikinstrumente und Münzen gefertigt.

14.10.3.2 Silber

Silber ist das meist verbreitete Edelmetall. So wurden bis 1974 5-DM-Münzen mit einem Silbergehalt von 62,5 % geprägt. Heute werden Silbermünzen wie der American Eagle oder das kanadische Maple Leaf nicht mehr als Zahlungsmittel, sondern nur noch zur Wertanlage und als Gedenkmünzen für Jubiläen geprägt.

Silber ist aufgrund seiner guten Verformbarkeit in der Schmuckindustrie und zur Fertigung von Ringen, Bändern, Reifen etc. gefragt. Außerdem werden wertvolles Besteck, Geschirr und Tafelsilber daraus gefertigt.

Abb. 14.104 Edles Teeservice aus Sterlingsilber (© kasami/Fotolia)

Silber verfügt über antimikrobielle Eigenschaften, was für medizinische Anwendungen wie Implantate, chirurgische Instrumente, Wundpflaster, Salben, Matratzen, Textilien, etc. und Oberflächenbeschichtungen genutzt wird. Die antimikrobielle Wirkung beruht auf der Freisetzung geringster Mengen Silberionen, die für Mikroorganismen toxische Eigenschaften aufweisen. Eine spezielle medizinische Anwendung ist das Verätzen von Warzen mit Silbernitratlösung.

Reines Silber ist ein sehr weiches Metall (Mohs-Härte 2,7), sodass es für viele Anwendungen zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften mit anderen Metallen wie Kupfer, Gold und Palladium legiert wird. So besteht beispielsweise Sterlingsilber aus 92,5 % Silber und 7,5 % Kupfer (Abb. 14.104).

Da polierte Silberoberflächen über 99,5 % des einfallenden Lichts reflektieren, wird Silber zum Verspiegeln von Thermoskannen, Dewargefäßen, Spiegeln etc. eingesetzt. Der zu verspiegelnde Gegenstand wird sorgfältig entfettet und dann in eine Silbernitratlösung ($AgNO_3$) getaucht. Nach Zugabe von Glucoselösung entsteht elementares Silber, das sich als dünner glänzender Silberbelag auf dem Gegenstand abscheidet.

Silber katalysiert bei 250 °C und 10 bar die großtechnische Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid (Shell-Verfahren), aus dem dann Ethylenglykol (Frostschutzmittel) und Polyesterfasern produziert werden oder das direkt zur Desinfektion von hitzeempfindlichen Medizinartikeln eingesetzt wird.

Fein suspendiertes Silberiodid (AgI) in Aceton wird im Voralpenland mittels Raketen oder Flugzeug als Kondensationskeime in tiefliegenden Gewitterwolken versprüht, was ein Abregnen der Wolken provozieren und Schäden durch größere Hagelfälle nach Möglichkeit verhindern soll.

14.10.3.3 Gold

Die bisher weltweit gewonnene Menge an Gold beträgt 170.000 t. Diese Goldmenge würde ein Fußballfeld einen Meter hoch bedecken. Die aktuell jährlich geförderte Goldmenge von ca. 3000 t entspricht einem Würfel von ca. 5 m Kantenlänge. Währungen wie die Goldmark des Deutschen Kaiserreichs und auch der

Abb. 14.105 Goldbarren – stabile Wertanlage gerade in Krisenzeiten (© Gina Sanders/Fotolia)

US-Dollar waren Goldwährungen, d. h. sie konnten jederzeit in Gold umgetauscht werden. Obwohl eine direkte Kopplung von Währungssystemen an Gold seit 1914 wenigstens in den Industrieländern nicht mehr gegeben ist, befindet sich immer noch das meiste Gold als Währungsreserve in staatlichen Tresoren (Abb. 14.105).

Nach wie vor werden Münzen aus Gold gefertigt. Bekannte Beispiele sind der südafrikanische Krügerrand und der American Golden Eagle, die jeweils eine Unze Gold (31,1 g) enthalten.

Fast 90 % (ca. 2700 t) des jährlich weltweit gehandelten Goldes geht in die Schmuckindustrie zur Fertigung von Ringen, Colliers, Armbändern, Reifen etc (Abb. 14.106). So besteht in Ländern wie Indien beispielsweise die traditionelle Mitgift der Braut aus opulentem Goldschmuck.

Da reines Gold für die meisten Anwendungen zu weich und teuer wäre, wird es mit verschieden Metallen wie Silber, Kupfer, Palladium etc. legiert (Tab. 14.11). Der Goldgehalt von Legierungen wird dabei in Promille oder Karat angeben. Absolut reines Gold entspricht einem Feingehalt von 1000 oder 24 Karat. Die Karatangabe von Gold ist eine Reinheitsangabe und ist nicht zu verwechseln mit der Gewichtsangabe von Diamanten.

Die Farbe des Goldes lässt übrigens keine Aussage über dessen Feingehalt zu, da diese von anderen Legierungsmetallen wie Kupfer verändert wird.

Blattgold ist zu sehr dünnen Folien (0,1 µm) ausgeschlagenes Gold, das zum Vergolden von Gegenständen wie Möbeln, Säulen, Bilderrahmen, Kirchturmspitzen etc. verwendet wird. Aus einem Würfel Gold mit der Kantenlänge von 1 cm (19,3 Gramm) können 10 m^2 Blattgold hergestellt werden.

Abb. 14.106 (**a**) Goldringe als Symbol des ewigen Bundes (**b**) Totenmaske von Tutanchamun aus 11 kg massivem Gold (© psdesign1/Fotolia, Dieter Hawlan/Fotolia)

Tab. 14.11 Goldlegierungen – Feingehalt und Verwendung

Feingehalt Gold Promille	Feingehalt Gold Prozent	Goldgehalt Karat	Legierungs-metalle	Hauptanwendungen
999,9	99,99	24	Au	Wertanlage, Goldbarren, Goldmünzen
900	90	21,6	Au, Ag, Cu	Münzgold, Gold 900, Schmuck
833	83,3	20	Au, Ag, Cu	Schmuck
750	75	18	Au, Ag, Cu	Hochwertiger Schmuck, Eheringe
585	58,5	14	Au, Ag, Cu	Federngold, Schmuck aller Art
333	33,3	8	Au, Ag, Cu, Zn	Gelbgold, billiger Goldschmuck

14.10.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Messing, Bronze, Neusilber, Monelmetall, Malachit, Möbius-Verfahren, Rohkupfer, Anodenkupfer, Reinkupfer, Berggold, Seifengold, Cyanidlaugerei, Amalgamverfahren, Feingehalt, Karat, Anlaufen von Silber.

Verständnisfragen

Übung 1
Welche Elemente bilden die Kupfergruppe?

Übung 2
Welche Valenzelektronenkonfiguration weisen die Elemente der Kupfergruppe auf? Warum wurde die Kupfergruppe in der älteren Literatur als 1. Nebengruppe bezeichnet?

Übung 3
Was wird unter Primär- und Sekundärkupfer verstanden?

Übung 4
Beschreiben Sie das Möbius-Verfahren. Wofür wird es verwendet?

Übung 5
Geben Sie die Reaktionsgleichungen zum Auslaugen von Gold mit Cyankali an.

Übung 6
Was ist die Beilsteinprobe? Wofür wird sie verwendet? Führen Sie eine Internetrecherche durch.

Übung 7
Erklären Sie den Unterschied zwischen Bronze und Messing.

Übung 8
Warum läuft Tafelsilber an und was kann man dagegen unternehmen?

Übung 9
Welche besondere Eigenschaft von Kupfer ist Grundlage der Elektrotechnik?

Übung 10
Was sind typische Goldlegierungen? Welchen Goldanteil in Feingehalt und Karat weisen diese Legierungen auf?

14.11 Gruppe 12 – Zinkgruppe (Zn, Cd, Hg, Cn)

Die 12. Gruppe (10. Nebengruppe) des PSE (Abb. 14.107), die nach dem Kopfelement auch als Zinkgruppe bezeichnet wird, besteht aus den Elementen Zink (Zn), Cadmium (Cd) und Quecksilber (Hg). Sie verfügen über die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^{10}.

Das mit hohem Aufwand erstmals 1996 von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt durch Fusion eines Zinkkerns mit einem Bleikern hergestellte Copernicium (Cn) hat keine kommerzielle Bedeutung (Abb. 14.108). Bisher wurden davon nur wenige Atome hergestellt und dazu weisen die langlebigsten Coperniciumnuklide Halbwertszeiten von unter einer Minute auf.

Da Zinkmetalle über vollständig besetzte d-Orbitale verfügen, weisen diese in Verbindungen fast ausschließlich die Oxidationszahl +II auf. Nach strenger Definition sind somit Zink,

Gruppenzahl

Periodenzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1$H																	$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be											$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg											$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba	$_{57}$La [1]	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi*	$_{84}$Po*	$_{85}$At*	$_{86}$Rn*
7	$_{87}$Fr*	$_{88}$Ra*	$_{89}$Ac* [2]	$_{104}$Rf*	$_{105}$Db*	$_{106}$Sg*	$_{107}$Bh*	$_{108}$Hs*	$_{109}$Mt*	$_{110}$Ds*	$_{111}$Rg*	$_{112}$Cn*	$_{113}$Nh*	$_{114}$Fl*	$_{115}$Mc*	$_{116}$Lv*	$_{117}$Ts*	$_{118}$Og*

[1] Lanthanoide	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm*	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
[2] Actinoide	$_{90}$Th*	$_{91}$Pa*	$_{92}$U*	$_{93}$Np*	$_{94}$Pu*	$_{95}$Am*	$_{96}$Cm*	$_{97}$Bk*	$_{98}$Cf*	$_{99}$Es*	$_{100}$Fm*	$_{101}$Md*	$_{102}$No*	$_{103}$Lr*

Abb. 14.107 Die Elemente der 12. Gruppe (Zinkgruppe) weisen die Valenzelektronenkonfiguration s^2d^{10} auf

$$^{208}_{82}Pb + {}^{70}_{30}Zn \rightarrow {}^{277}_{112}Cn^{*} + {}^{1}_{0}n$$

Abb. 14.108 Ein Zinkatom vereinigt sich mit einem Bleiatom zu radioaktivem Copernicium

Cadmium und Quecksilber keine Übergangsmetalle. Allerdings wurde mittlerweile auch Quecksilbertetrafluorid (HgF_4, OZ = + IV) mit nicht vollbesetzten d-Orbitalen synthetisiert, was der klassischen Definition von Übergangsmetallen entspricht. Somit können auch Übergangsmetalle der Zinkgruppe d-Elektronen in den Bindungsaufbau einbringen.

14.11.1 Vorkommen und Herstellung

14.11.1.1 Zink

Die wichtigsten Zinkerze sind Smithsonit (Zinkspat, $ZnCO_3$) und Sphalerit (Zinkblende, ZnS), die in der Regel von Kupfer, Blei, Eisen und Cadmium begleitet werden. In gediegener Form kommt Zink in der Natur nicht vor, dafür ist es zu reaktiv.

Die Herstellung von jährlich ca. 12 Mio. Tonnen Zink erfolgt insbesondere aus Smithsonit und Sphalerit. Zuerst werden die Minerale durch Calcinieren (Smithsonit) oder Rösten (Sphalerit) in Zinkoxid überführt. Die Reduktion zu elementarem Zink erfolgt anschließend mit Koks oder elektrochemisch (Abb. 14.109).

Bei der trockenen Zinkgewinnung wird das Zinkoxid mit Koks im elektrischen Ofen bei 1200 °C durch das über das Boudouard-Gleichgewicht (▶ Abschn. 12.4.4.1) gebildete Kohlenstoffmonoxid reduziert. Das bei dieser Temperatur gasförmig vorliegende Zink wird in sog. Vorstecktuten in einer Reinheit von 97 % auskondensiert. Die Verunreinigung besteht aus Cadmium (Sdp. 767 °C), Blei (Sdp. 1750 °C) und Eisen (Sdp. 3070 °C). Durch fraktionierte Destillation wird Zink (Sdp. 909 °C) in 99,99 % Reinheit erhalten.

Bei der elektrolytischen Zinkgewinnung wird zunächst Zinkoxid in Schwefelsäure als Zinksulfat ($ZnSO_4$) gelöst. Nach Zugabe von Zinkpulver fallen evtl. vorhandene Cadmiumverunreinigungen als Schwamm aus. Die gefilterte Zinksulfatlösung wird anschließend elektrochemisch reduziert, wobei sich Zink mit einer Reinheit von 99,99 % an Aluminiumkathoden abscheidet.

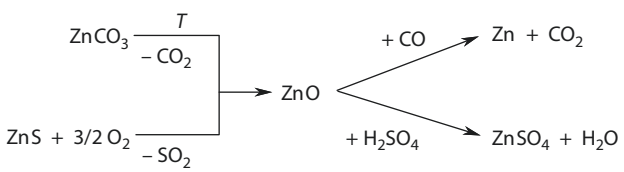


Abb. 14.109 Herstellung von Zink aus Zinkspat und Zinkblende via Zinkoxid

14.11.1.2 Cadmium

Cadmium kommt stets zusammen mit Zink, aber auch mit Blei und Kupfer vor, sodass es als Beiprodukt bei der Gewinnung dieser Metalle anfällt. Die wichtigsten in der Natur anzutreffenden Cadmiumminerale sind Greenockit (CdS) und Otavit ($CdCO_3$), die fast immer mit den entsprechenden Zinkminalen vergesellschaftet sind.

Cadmium fällt bei der Zinkherstellung sowohl nach dem trockenen (Verhüttung) als auch nach dem nassen Verfahren (Elektrolyse) an. Beim trockenen Verfahren kann es durch fraktionierte Destillation isoliert werden. Bereits nach einer weiteren Destillation liegt Feincadmium mit 99,5 % Reinheit vor.

Der beim nassen Verfahren anfallende Cadmiumschwamm wird zuerst zu Cadmiumoxid oxidiert und dann in Schwefelsäure aufgelöst und elektrolysiert, sodass Reincadmium von 99,8 % erhalten wird.

14.11.1.3 Quecksilber

Quecksilber ist ein sehr seltenes Element mit einem Anteil von lediglich 0,08 ppm an der Erdhülle. Das mit Abstand wichtigste Quecksilbermineral ist der rote Cinnarbarit (Zinnober, Abb. 14.110, HgS). In einigen Lagerstätten liegt Zinnober sogar mit Tröpfchen von elementarem Quecksilber vor. Zinnober ist ungiftig, da es sich weder in Wasser noch in der Magensäure löst. Zinnobererze sind nur dann zur Quecksilberherstellung geeignet, wenn sie einen Quecksilbergehalt von mehr als 0,5 % aufweisen.

Abb. 14.110 Mineral Cinnabarit – natürliches Vorkommen von Zinnober (HgS, © Christian Rewitzer – Cinnabar, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cinnabar-169558.jpg)

Tab. 14.12 Physikalische Eigenschaften von Zink, Cadmium und Quecksilber

Element	Zn	Cd	Hg
Kernladungszahl	30	48	80
Relative Atommasse [g/mol]	65,39	112,41	200,59
Elektronegativität	1,6	1,7	1,9
Metallradius [pm]	134	149	162
Ionenradius [pm]	88 (II,6)	109 (II,6)	116 (II,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	906	868	1007
Oxidationszahl	+II	+I,+II	+I, +II
Siedepunkt [°C]	909	767	357
Schmelzpunkt [°C]	420	321	-39
Dichte [g/cm^3]	7,14	8,64	13,56
Entdecker	Marggraf, 1746	Stromeyer, 1817	Altertum
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	33	2,5	0,08

Exkurs 14.4

Relativistischer Effekt oder warum Quecksilber flüssig ist

Durch die hohe Kernladungszahl (Hg, Z = 80) müssen die Elektronen auf den inneren Schalen mit hoher Geschwindigkeit kreisen, damit sich Fliehkraft und elektrostatische Anziehungskraft die Waage halten. Dabei erreichen die kreisenden Elektronen 60 % der Lichtgeschwindigkeit, sodass deren Masse gemäß der Einsteinschen Relativitätstheorie um ca. ein Viertel zunehmen. Dadurch werden die Zentrifugalkräfte größer, sodass die Radien auch der äußeren kugelsymmetrischen s-Orbitale um 20 % abnehmen (Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion), wodurch wiederum die positive Ladung des Kerns besser abgeschirmt wird. Da Elektronen in d-Orbitalen sich kernferner als Elektronen in s-Orbitalen aufhalten, dehnen sich die Orbitale dieser Valenzelektronen durch die verstärkte Abschirmung des Kerns durch die kernnäheren s- und p-Orbitale aus (indirekter relativistischer Effekt). Die Kontraktion des vollbesetzten s-Valenzbandes und die Expansion der unbesetzten Orbitale erhöht die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband von Quecksilber. Im Unterschied zu Zink ist die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband bei Quecksilber deutlich größer, sodass die Elektronen kaum ins Leitungsband gelangen können, sondern abgepaart im s-Valenzorbital verbleiben, was die schwache elektrische Leitfähigkeit und auch die schwache Wechselwirkung der Quecksilberatome untereinander erklärt, sodass Quecksilber flüssig ist.

Weltweit werden jährlich ca. 2000 t Quecksilber durch Rösten von Zinnober ($HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$) bei 400 °C erzeugt. Der Quecksilberdampf wird in wassergekühlten Kühlfallen aufgefangen und in eisernen Flaschen, sog. Flasks, die 34,5 kg Quecksilber enthalten, aufbewahrt und gehandelt.

14.11.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

14.11.2.1 Physikalische Eigenschaften

Zink, Cadmium und Quecksilber (Tab. 14.12) sind niedrigschmelzende und -siedende Schwermetalle. Siede- und Schmelzpunkte nehmen mit zunehmender Ordnungszahl ab, so schmilzt Zink bei 420 °C, Cadmium bei 321 °C und Quecksilber ist bei Raumtemperatur noch flüssig (Smp. –39 °C).

Zink, Cadmium und Quecksilber sind silbrig glänzende Metalle. Zink ist bei Raumtemperatur spröde und brüchig, wird jedoch ab 100 °C geschmeidig und kann zu Folien ausgewalzt und zu Drähten gezogen werden. Cadmium ist von Haus aus sehr weich (Mohs-Härte 2). Quecksilber (Abb. 14.111) ist bei Raumtemperatur neben Brom das einzig flüssige Element (▶ Exkurs 14.4) mit einer ausgesprochen hohen Dichte von 13,6 kg/l. Quecksilber ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur zu einatomigem Metalldampf verdampft.

Abb. 14.111 Quecksilber verfügt über eine sehr hohe Oberflächenspannung (© marcel/Fotolia)

14.11.2.2 Chemisches Reaktionsverhalten

Alle drei Elemente weisen ein sehr ähnliches chemisches Reaktionsverhalten auf (Abb. 14.112), wobei sich insbesondere Zink und Cadmium ähneln. Während Zink und Cadmium reaktiv sind, ist das Halbedelmetall Quecksilber reaktionsträge.

Die Elemente bringen insbesondere die beiden s-Valenzelektronen in chemische Bindungen ein, sodass Zink und Cadmium ausschließlich die Oxidationszahl +II aufweisen. Quecksilber

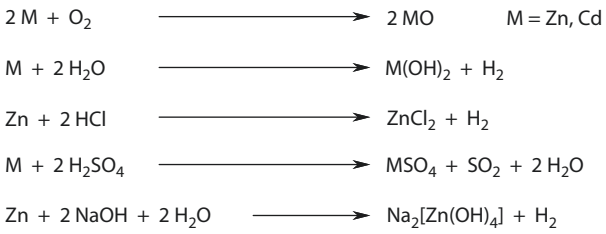


Abb. 14.112 Chemische Reaktionen der Zinkmetalle Zink und Cadmium

kann auch Quecksilber-Quecksilber-Bindungen ausbilden, sodass bei Quecksilber neben der Oxidationszahl +II auch die Oxidationszahl +I eine gewisse Bedeutung hat. In diesen einwertigen Quecksilberverbindungen liegen $(Hg\text{-}Hg)^{2+}$-Kationen mit einer Quecksilber-Quecksilber-Einfachbindung vor.

14.11.2.2.1 Luft und Wasser

Zink und Cadmium überziehen sich an Luft mit einer dünnen aber dichten Passivschicht aus ZnO resp. CdO, sodass sie vor weiterer Oxidation geschützt sind. Beim Erhitzen verbrennt Zink mit fahlblauer und Cadmium mit blaugrüner Flamme zum jeweiligen Oxid. Wasser bildet mit Zink und Cadmium eine dichte Passivschicht aus Zinkhydroxid ($Zn(OH)_2$) resp. Cadmiumhydroxid ($Cd(OH)_2$).

Quecksilber ist gegen Luft und Wasserdampf beständig. Erst bei 350 °C reagiert es mit Luft zu Quecksilberoxid, das bei noch höheren Temperaturen wieder in die Elemente zerfällt.

14.11.2.2.2 Säuren und Laugen

Zink reagiert bereits mit schwachen, nichtoxidierenden Säuren unter Wasserstoffentwicklung zu farblosen, zweiwertigen Zinksalzen. Oxidierende Säuren wie Schwefelsäure ergeben ebenfalls zweiwertige Zinksalze, während Schwefelsäure selbst zu Schwefeldioxid (SO_2) reduziert wird. Mit Laugen reagiert Zink unter Freisetzung von Wasserstoff zu Zinkaten wie z. B. Natriumzinkat ($Na_2Zn(OH)_4$).

Cadmium reagiert wesentlich gemäßigter als Zink mit Säuren und Laugen. Nichtoxidierende Säuren reagieren erst bei höheren Temperaturen zu Cd(II)-Salzen. Oxidierende Säuren reagieren bereitwillig mit Cadmium und werden selbst reduziert. Da Cadmium basischer ist als Zink, reagiert es nicht mit wässrigen Laugen. Lediglich konzentrierte warme Alkalilaugen lösen Cadmium unter Freisetzung von Wasserstoff und Cadmium(II)-Komplexsalzen.

Quecksilber reagiert nicht mit nichtoxidierenden Säuren. Salpetersäure als oxidierende Säure reagiert mit Quecksilber unter Freisetzung nitrose Gase (NO_x) zu Quecksilbernitrat ($Hg(NO_3)_2$). Mit Laugen reagiert Quecksilber nicht.

14.11.2.2.3 Halogene und Schwefel

Zink reagiert mit Sauerstoff zu weißem Zinkoxid, das als Pigment für weiße Malerfarben Verwendung findet. Quecksilber reagiert mit Sauerstoff bei 350 °C zu rotem Quecksilberoxid (HgO). Neutralisation von Quecksilber(II)-chlorid mit Natronlauge ergibt dagegen gelbes Quecksilberoxid, das allerdings beim Erwärmen auf über 350 °C wieder in die rote Modifikation übergeht (Abb. 14.113, Thermochromie).

Zink und Cadmium reagieren bereits bei Raumtemperatur mit Fluor und beim Erwärmen mit den schwereren Halogenen zu farblosen und bis auf Zinkfluorid leicht löslichen Dihalogeniden (ZnX_2, CdX_2, X = F, Cl, Br, I). Quecksilber ergibt mit Fluor Quecksilber(II)-fluorid (HgF_2). Quecksilberdifluorid reagiert mit überschüssigem Fluor zu Quecksilbertetrafluorid (HgF_4), der einzigen bisher bekannten vierwertigen Quecksilberverbindung. Mit den schwereren Halogenen reagiert Quecksilber zu einwertigen (Hg_2X_2, X = Cl, Br, I) und zweiwertigen Quecksilberhalogeniden (HgX_2). Quecksilber(I)-halogenide sind linear aufgebaut (X-Hg-Hg-X) und weisen eine schwache Quecksilber-Quecksilber-Einfachbindung auf.

Mit Schwefel reagiert Zink zu weißem Zinksulfid (ZnS), das nicht nur als Weißpigment in der Malerei, sondern auch als Leuchtstoff in Bildröhren und nachleuchtenden Gegenständen verwendet wird.

Die kristalline Hochtemperaturform des Zinksulfids wird in der Natur als Mineral Wurtzit angetroffen. Wurtzit weist eine hexagonal dichteste Kugelpackung sowohl von Sulfidanionen als auch von Zinkkationen auf (Abb. 14.114). Die Schichtenfolge der beiden Elemente ist ABABAB. In jeder zweiten Tetraederlücke dieser Stapelung befinden sich Zinkkationen resp. Sulfidanionen. Somit ist jedes Zinkatom von vier Schwefelatomen tetraedrisch umgeben und vice versa. Die Wurtzitstruktur ist weitverbreitet, so kristallisieren beispielsweise ZnO, CdS, AgI, BeO, AlN, SiC etc. im gleichen Kristalltyp.

Cadmiumsulfid, das ebenfalls aus den Elementen hergestellt werden kann, ist die einzige Cadmiumverbindung von kommerzieller Bedeutung. Das intensive Gelbpigment wurde bis in die 1980er Jahre in Kunststoffen und Lacken verwendet.

Quecksilber ergibt mit Schwefel Quecksilbersulfid (Zinnober, HgS), das in der Natur als Mineral Cinnabarit (Abb. 14.110) vorkommt. Die wasserunlösliche und somit ungiftige Verbindung findet als rotes Pigment Verwendung.

14.11.2.2.4 Metallorganische Verbindungen

Charakteristisch für metallorganische Verbindungen sind Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Diethylzink ($Zn(C_2H_5)_2$) als älteste metallorganische Verbindung überhaupt, wurde bereits 1849 von Edward Frankland aus Ethyliodid und Zink ($2\ CH_3CH_2I + 2\ Zn \rightarrow CH_3CH_2\text{-}Zn\text{-}CH_2CH_3 + ZnI_2$) synthetisiert. Zinkorganische Verbindungen ähneln in ihrem chemischen Reaktionsverhalten

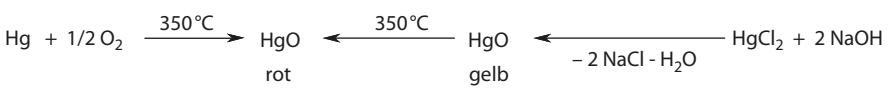


Abb. 14.113 Synthese von Quecksilberoxid aus den Elementen (links) und durch Neutralisation von $HgCl_2$

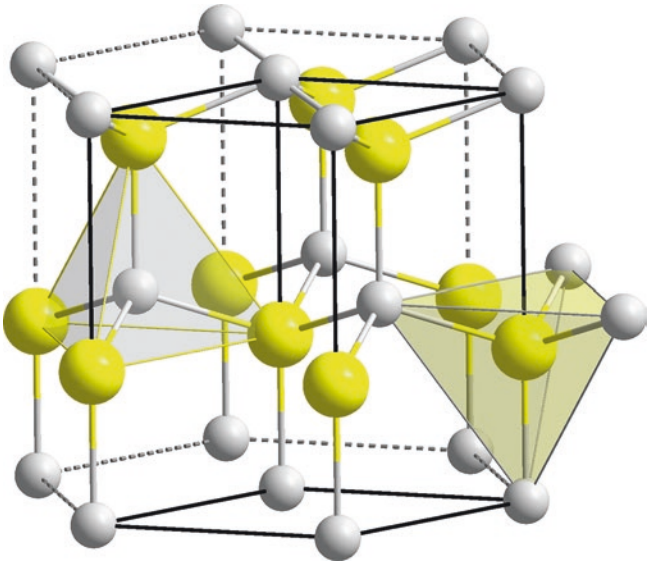


Abb. 14.114 Wurtzitstruktur – Zn-Kationen (grau) sind von vier S-Anionen (gelb) tetraedrisch umgeben und vice versa (© Solid State – Wurtzite polyhedra, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png)

den Grignard-Verbindungen (▶ Abschn. 13.2.4). Dadurch dass die dem Zinkatom benachbarten Kohlenstoffatome negativ polarisiert sind, können metallorganische Zinkverbindungen gezielt zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eingesetzt werden.

Exkurs 14.5

Methylquecksilber – Toxizität von Quecksilber

In den 1950er Jahren klagten plötzlich die Bewohner der japanischen Küstenstadt Minamata über unkontrollierbares Muskelzittern, Lähmungserscheinungen, Organversagen und Nervenschäden. Ursache dieser Beschwerden waren quecksilberhaltige Abwässer eines Chemiebetriebes, die in die Bucht von Minamata eingeleitet wurden. Über die Jahre wurden die anorganischen Quecksilberverbindungen von Mikroorganismen in organisches Methylquecksilber (CH_3-Hg^+X^-) überführt. Methylquecksilberverbindungen sind fettlöslich, sodass sie sich in Fisch und Meeresfrüchten anreicherten und letztendlich zur Vergiftung der Bevölkerung führte.

Besonders heimtückisch sind Quecksilberlachen in Bodenritzen, wie sie nach dem Zerbrechen eines Fieberthermometers entstehen können. Quecksilber weist bei Raumtemperatur einen genügend hohen Dampfdruck auf, sodass Quecksilberdämpfe über Jahre den betroffenen Raum kontaminieren können. Ein Kubikmeter Raumluft nimmt ca. 20 mg Quecksilberdampf auf. Quecksilber gelangt so über die Lunge direkt in die Blutbahn und verursacht eine schleichende Vergiftung, die sich in Symptomen wie Gliederschmerzen, Vergesslichkeit, Niedergeschlagenheit, Schlafstörungen, Nervosität, Zittern, Lähmungen etc. äußert.

Oral aufgenommenes elementares Quecksilber und unlösliche Quecksilbersalze wie Zinnober (HgS) sind dagegen wesentlich unkritischer. So wurden noch im 19. Jahrhundert Darmverschlüsse durch Verabreichung von flüssigem Quecksilber geöffnet. Obwohl flüssiges Quecksilber so gut wie nicht über den Darm resorbiert wird, kamen bei dieser rabiaten Behandlungsmethode viele Patienten zu Tode.

14.11.3 Anwendung – Dachabdeckungen, Lagerbuchsen, Energiesparlampen

14.11.3.1 Zink

Elementares Zink wird wegen seiner Langlebigkeit zu Dachabdeckungen, Dachrinnen und Fenstersimse verarbeitet. Das Gros des weltweit produzierten Zinks von 12 Mio. Tonnen wird als passiver Korrosionsschutz zum Beschichten von Eisen und Stahl verwendet. Das Verzinken kann durch Eintauchen des zu verzinkenden Gegenstandes in flüssiges Zink (Feuerverzinken) oder durch elektrochemisches Abscheiden von Zink auf den kathodisch geschalteten Gegenstand in einem Zinkbad (galvanisches Verzinken) erfolgen. Zink ist zwar unedler als Eisen und reagiert mit Sauerstoff der Luft, allerdings bildet sich sofort eine sehr dichte Zinkoxidschicht, die das Zink und somit auch das darunter befindliche Eisen vor weiterer Korrosion schützt (Abb. 14.115).

Selbst wenn der Zinküberzug beschädigt wird, fängt das darunterliegende Eisen nicht zu rosten an, da sich Lokalelemente ausbilden (▶ Abschn. 11.7.2.3), wodurch sich das unedlere Zink auflöst. Nach dem gleichen Prinzip verhindern Opferanoden aus Zink das Rosten von Schiffrümpfen aus Eisen (Abb. 11.27).

Aus Zink können mittels Druckgussverfahren Teile mit anspruchsvoller Geometrie wie Vergaser, Gehäuse, Beschläge etc. in einem kontinuierlichen Prozess gefertigt werden. Dazu wird geschmolzene Zamak-Legierung (93 % Zn, 4 % Al, 3 % Cu, 0,05 % Mg) unter hohem Druck in das Werkzeug (Gussform) gedrückt. Durch die relativ niedrige Schmelztemperatur der Zamak-Legierung von 390 °C ist das Verfahren kostengünstig und schonend.

Abb. 14.115 Zinküberzüge schützen Eisen vor Korrosion (© antonsov85/Fotolia)

Abb. 14.116 Taschentrompete aus Messing mit großem Schallbecher (© Dd/Fotolia)

Messing (Abb. 14.116) ist eine Legierung aus Kupfer (95–55 %) und Zink (5–45 %). Messing ist härter als Kupfer, aber weicher als Bronze. Mit steigendem Kupferanteil intensiviert sich die Farbe des Messings zu goldrot. Aus Messing werden Drähte, Bleche, Rohre, Platten, Stäbe, Winkel und Profile gefertigt, die für Trinkwasserinstallationen, Zapfanlagen, Leuchten und in der Möbelindustrie verwendet werden.

Zink ist ein lebenswichtiges Spurenelement, ohne das zahlreiche Enzyme und somit der Stoffwechsel nicht funktionieren würden. Zinkmangel kann zu Haarausfall, Wachstumsstörungen, Müdigkeit und geschwächter Immunabwehr führen. Da der Körper Zink nicht speichern kann, muss es mit der täglichen Nahrung zugeführt werden. Zinkhaltige Nahrungsmittel sind insbesondere Austern, aber auch Fisch, Rindfleisch, Milchprodukte und Ölsaaten.

Wichtige Zinkverbindungen sind das Weißpigment Zinkoxid (ZnO) und Zinkchlorid ($ZnCl_2$). Zinkchlorid wird zum Konservieren von Holz, als Flussmittel beim Löten und zum Konservieren von Büchern verwendet. Zinkoxid wirkt antiseptisch und ist als Wirkstoff in Zinsalben enthalten, die zur Wunddesinfektion und gegen Hautausschläge aufgetragen werden.

14.11.3.2 Cadmium

Aufgrund der Toxizität von Cadmium (Knochendeformationen) haben die prächtigen gelben Cadmiumpigmente in Farben und Lacken und leistungsfähige Nickel-Cadmium-Akkumulatoren kaum noch Praxisbedeutung. Zum Einfärben von Gläsern dürfen Cadmiumchalkogenide verwendet werden, da diese fest in die Glasmatrix eingebettet werden. Die Farbe des Glases verändert sich von Cadmiumsulfid (CdS) über Cadmiumselenid (CdSe) zu Cadmiumtellurid (CdTe) von gelb über orange nach rot.

Radialgleitlager enthalten „weiche" Lagerbuchsen, die aus Lagermetall, einer Legierung aus 90 % Blei, 9 % Zinn und einem Prozent Cadmium, gefertigt werden (Abb. 14.117). Die Lagerbuchse garantiert beispielsweise den reibungsarmen Lauf eines Waggonrades auf einer gehärteten Achse. Bei Verschleiß muss lediglich die Lagerbuchse ausgetauscht werden.

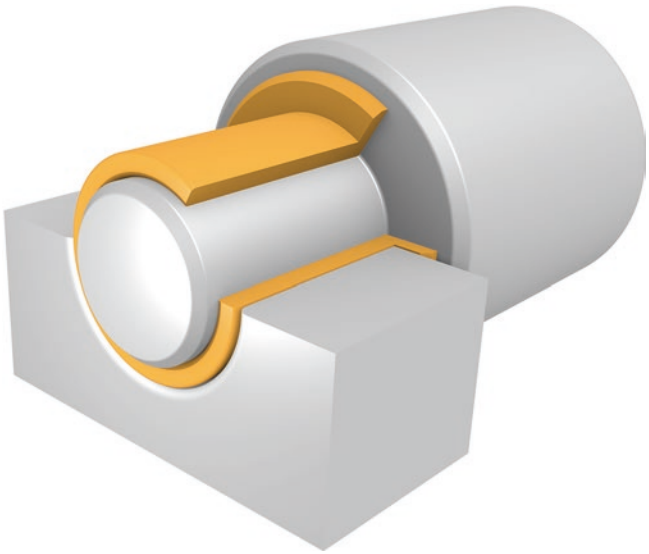


Abb. 14.117 Lagerbuchsen (gelb) aus cadmiumhaltigen Lagermetall garantieren einen reibungslosen Lauf (© Danis Designs/Fotolia)

Woodsches Metall ist eine Legierung, die aus 50 % Bismut, 25 % Blei, 12,5 % Zinn und 12,5 % Cadmium besteht und bereits bei 60 °C schmilzt. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes wird Woodsches Metall als Schmelzsicherung für Sprinkleranlagen (Abb. 13.83) und Feuermeldesysteme, als Weichlot zum Löten wärmempfindlicher Teile und als Gussform für Kunststoffteile verwendet.

14.11.3.3 Quecksilber

Aufgrund seiner Toxizität wird heute auf Quecksilber und dessen Verbindungen wenn möglich verzichtet. Da Quecksilber über einen großen Temperaturbereich und bei Raumtemperatur flüssig ist und über einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verfügt, wurde es lange Zeit in Thermometern und Fieberthermometern verwendet (Abb. 14.118). Zur Messung des

Abb. 14.118 Fieberthermometer mit Quecksilberreservoir (© alexaphotoua/Fotolia)

Luft- und Blutdruckes nutzte man die hohe Dichte von Quecksilber. So halten 760 mm resp. 120 mm Quecksilbersäule dem Atmosphärendruck bzw. Blutdruck die Waage. Obwohl diese Instrumente mehr und mehr von umweltverträglicheren Technologien abgelöst werden, sind nach wie vor Quecksilbergeräte im Einsatz.

Quecksilber bildet mit Silber flüssiges Silberamalgam (Hg-Gehalt bis zu 50 %), das nach ca. 10 Minuten fest wird. Da Silberamalgam sich feinsten Hohlräumen anschmiegt, wird es in der Dentaltechnik mit der sog. Amalgampistole in von Karies befreite Zahnlöcher zum Plombieren eingebracht.

Zur Goldgewinnung werden geschürfte, goldhaltige Erze meist nach der ersten Ausbeutung mit Quecksilber „gewaschen". Die Goldspuren ergeben mit dem Quecksilber Goldamalgam, das aufgrund des flüssigen Aggregatszustandes und der hohen Dichte leicht vom restlichen Gestein abgetrennt werden kann. Durch einfaches Erhitzen wird anschließend das Quecksilber verdampft, sodass Rohgold zurückbleibt (▶ Abschn. 14.10.1.3). Da dies meist ohne Schutzvorkehrungen erfolgt und zur Gewinnung von einem Gramm Gold ein Kilogramm Quecksilber benötigt wird, gelangen dadurch große Mengen Quecksilber in die Umwelt.

▶ Exkurs 14.5.

Exkurs 14.6

Energiesparlampen und Quecksilber

Energiesparlampen (Abb. 14.119) sind nichts anderes als kompakte Leuchtstoffröhren. Leuchtstoffröhren und Energiesparlampen enthalten ca. 3 mg Quecksilber pro Glaskolben. Wofür wird das Quecksilber benötigt?

Beim Anschalten der Lampe wird durch elektrisches Heizen an den Elektroden zum einen Quecksilber verdampft und zum anderen werden Elektronen an der Kathode „ausgeheizt". Die angelegte Spannung von 1000 V beschleunigt diese in Richtung Anode. Auf ihrem Flug zur Anode kollidieren die energiereichen Elektronen mit den in Gasform vorliegenden Quecksilberatomen, wodurch Valenzelektronen der Quecksilberatome in energetisch höherliegende Elektronenschalen angeregt werden. Dieser Zustand ist nur kurzlebig, da die angeregten Elektronen von den Protonen des Kerns unter Abgabe von UV-Strahlung wieder in den Grundzustand zurückgeholt werden. Das abgestrahlte UV-Licht trifft auf Leuchtstoffe an der Innenwand des Glaskolbens, die das UV-Licht absorbieren und in sichtbares Licht umwandeln. Durch Kombination mehrerer Leuchtstoffe kann zwischen warmweißen, kaltweißen und tageslichtweißen Energiesparlampen variiert werden.

Abb. 14.119 Energiesparlampen enthalten winzige Mengen an Quecksilber (© Björn Wylezich/Fotolia)

Eine weitere wichtige Anwendung von Quecksilber ist als Flüssigkathode in elektrolytischen Verfahren. So werden die Grundchemikalien Chlor, Wasserstoff und Natronlauge aus Natriumchlorid (NaCl) nach dem sogenannten Amalgamverfahren großtechnisch produziert (▶ Abschn. 12.7.1.3.1). Dabei bilden 4 t Quecksilber pro Elektrolysezelle die Flüssigkathode. Das an der Kathode entstehende Natrium legiert mit Quecksilber zu Natriumamalgam, das mit Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff reagiert. Das dabei freigesetzte Quecksilber wird der Kathode wieder zugeführt. Aus ökologischen Gründen steigt man aus der Amalgamtechnologie zur Herstellung von Natronlauge und Chlor aus, sodass weltweit keine Neuanlagen mehr nach dem Amalgamverfahren in Betrieb genommen werden.

14.11.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Zinnober, relativistischer Effekt, Wurtzitstruktur, metallorganische Verbindungen, Feuerverzinken, Lokalelement, Korrosion, Messing, Amalgamverfahren, Energiesparlampe.

Verständnisfragen

Übung 1

Welche Metalle bilden die Zinkgruppe?

Übung 2
Geben Sie die Valenzelektronenkonfiguration der Zinkmetalle an. Warum gibt es einen Diskurs darüber, ob Zinkmetalle zu den Übergangsmetallen zu zählen sind? Welche Rolle spielt dabei HgF_4?

Übung 3
Beschreiben Sie die Herstellung von Zink aus Zinkspat.

Übung 4
Quecksilber ist toxisch. Welche Symptome treten bei Quecksilbervergiftungen auf? Warum kann gerade elementares Quecksilber im Haushalt ein Problem darstellen?

Übung 5
Warum ist Quecksilber trotz seiner hohen Ordnungszahl eine Flüssigkeit?

Übung 6
Zeigen Sie die abnehmende Reaktivität der Zinkmetalle mit zunehmender Ordnungszahl anhand deren Reaktivität gegenüber Sauerstoff und verdünnten Säuren.

Übung 7
Beschreiben Sie die Wurtzit-Kristallstruktur.

Übung 8
Was ist Feuerverzinken und wofür wird es verwendet?

Übung 9
Welche Funktion hat Quecksilber in Energiesparlampen?

Übung 10
Der Einsatz von Amalgamplomben als Zahnfüllungen ist heutzutage sehr umstritten. Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Lanthanoide und Actinoide – Metalle mit außergewöhnlichen Eigenschaften

15.1 Atombau – die drittäußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt – 368

15.2 Vorkommen, Gewinnung, Marktsituation – 370

15.2.1 Lanthanoide – Vorkommen – 370

15.2.2 Actinoide – Vorkommen – 370

15.2.3 Lanthanoide – Herstellung – 370

15.2.4 Actinoide – Herstellung – 370

15.3 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten – 372

15.3.1 Eigenschaften – Lanthanoide – 372

15.3.2 Eigenschaften – Actinoide – 374

15.4 Anwendungen – Windkraftwerke, Elektromobilität, Kommunikationstechnik, Kernenergie – 374

15.4.1 Lanthanoide – Magnete, Gläser, Katalysatoren, Laser, Displays – 374

15.4.2 Actinoide – Kernbrennstoffe, Neutronenquellen, Kernwaffen – 374

15.5 Lernkontrolle – 382

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_15

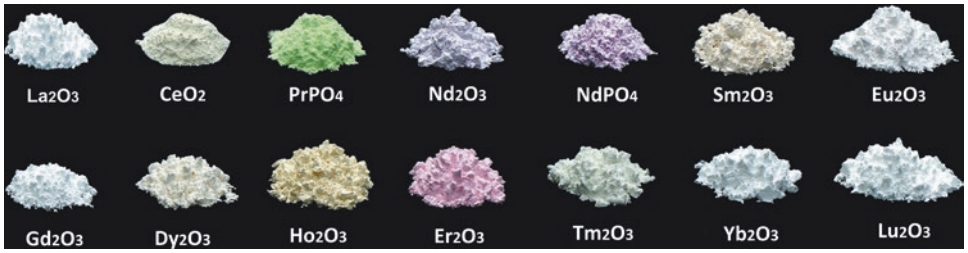


Abb. 15.1 Oxide der Lanthanoide und Lanthanoxid in all ihrer Farbenpracht (© Thomas Juestel-Fachhochschule Münster)

Die auf das Element Lanthan (3. Nebengruppe, 6. Periode) folgenden 14 Elemente werden als lanthanähnliche Elemente oder Lanthanoide (früher: Lanthanide) bezeichnet. Definitionsgemäß zählt Lanthan selbst nicht zu den Lanthanoiden. Generell wird der Platzhalter Ln für Lanthanoidenelemente verwendet.

In der Literatur ist auch die Bezeichnung **Seltenerdmetalle** anzutreffen. Allerdings umfasst diese Bezeichnung neben den Lanthanoiden auch noch die Elemente der 3. Nebengruppe Scandium, Yttrium und Lanthan. Die historische Bezeichnung Seltene Erden bezieht sich auf die Oxide der Seltenerdmetalle (Abb. 15.1) und ist irreführend, da diese Elemente gar nicht so selten sind. Cer, das am meisten vorkommende Lanthanoid, ist z. B. ebenso häufig wie Kupfer oder Nickel. Selbst die seltensten Lanthanoide kommen häufiger vor als Gold und Platin.

Allgemein sind Lanthanoide mit gerader Ordnungszahl deutlich häufiger als solche mit ungerader Ordnungszahl (Harkins-Regel). Allerdings kommen Lanthanoide kaum konzentriert in größeren Lagerstätten vor, sondern sind gleichmäßig in der Erdkruste verteilt. Aufgrund ihrer ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind sie stets miteinander vergesellschaftet und sind erst seit 50 Jahren in der Gänze in Reinform herstellbar, worauf die Bezeichnung selten abzielt. Das radioaktive Promethium wurde als letztes Lanthanoid 1947 entdeckt.

Eine weitere Unterscheidung ist die in Ceriterden, d. h. Oxide von Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, und in Yttererden, d. h. Oxide von Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium.

Lanthanoide – Seltenerdmetalle – Seltene Erden – Actinoide –Transurane

- **Lanthanoide, 4f-Metalle**: Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutetium (Lu).
- **Seltenerdmetalle**: Lanthanoide einschließlich Scandium (Sc), Yttrium (Y) und Lanthan (La).
- **Seltene Erden**: Oxide der Seltenerdmetalle.
- **Ceriterden**: Oxide der leichten Lanthanoidenelemente Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd.
- **Yttererden**: Oxide der schweren Lanthanoidenelemente Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- **Actinoide, 5f-Metalle**: Thorium (Th), Protactinium (Pa), Uran (U), Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am), Curium (Cm), Berkelium (Bk), Californium (Cf), Einsteinium (Es), Fermium (Fm), Mendelevium (Md), Nobelium (No), Lawrencium (Lr).
- **Transurane**: Alle Actinoide, die eine höhere Kernladungszahl als 92 (Uran) aufweisen (Np, Pu, Am, …).

Analog werden die auf das Element Actinium (3. Nebengruppe, 7. Periode) folgenden 14 Elemente als Actinoide (früher: Actinide) bezeichnet. In der Natur kommen lediglich Actinoide bis zur Ordnungszahl 92 (Uran) vor. **Actinoide** mit höherer Ordnungszahl müssen künstlich erzeugt werden (▶ Abschn. 1.4). Transurane weisen mehr als 92 Protonen im Atomkern auf und stehen deshalb im PSE rechts vom Element Uran.

15.1 Atombau – die drittäußerste Schale wird mit Elektronen aufgefüllt

Hauptgruppenelemente (gelb und orange in Abb. 15.2) füllen sukzessive s- und p-Orbitale der Außenschale (Valenzschale) mit Elektronen auf (▶ Kap. 12 und 13), sodass es acht Hauptgruppen (Gruppe 1, 2, 13–18) gibt. Hauptgruppenelemente wie Natrium (1. Hauptgruppe, Metall), Silicium (4. Hauptgruppe, Halbmetall), Chlor (7. Hauptgruppe, Nichtmetall) und Argon (8. Hauptgruppe, Edelgas) variieren in einer Periode ganz erheblich in ihren Eigenschaften.

Nebengruppenelemente weisen auf der Valenzschale zwei Elektronen (ns^2 n = Periodenzahl) auf und füllen dann die energetisch etwas höher liegenden fünf d-Orbitale der zweitäußersten Schale ($n-1$, $n = 4, 5, 6, 7$) sukzessive von eins bis zu zehn Elektronen ($(n-1)d^{1-10}ns^2$) auf, sodass sich den beiden s-Block-Hauptgruppen 10 Nebengruppen (Gruppe 3–12, d-Block-Metalle, Nebengruppenelemente, Übergangsgruppen) anschließen (▶ Kap. 14). Nebengruppenelemente variieren bei Weitem nicht so stark in ihren Eigenschaften wie Hauptgruppenelemente und sind allesamt Metalle, wenngleich der Unterschied im metallischen Charakter erheblich sein kann. Metalle der 4. Periode wie Titan (Leichtmetall), Eisen (Schwermetall) und Kupfer (Buntmetall) belegen dies anschaulich.

Die Nebengruppenelemente befinden sich im PSE zwischen der zweiten und dritten Hauptgruppe, sodass sie Hauptgruppenelemente mit leeren d-Orbitalen (1. und 2. Hauptgruppe, s-Block-Elemente, Abb. 15.2, gelb) von Hautgruppenelementen mit

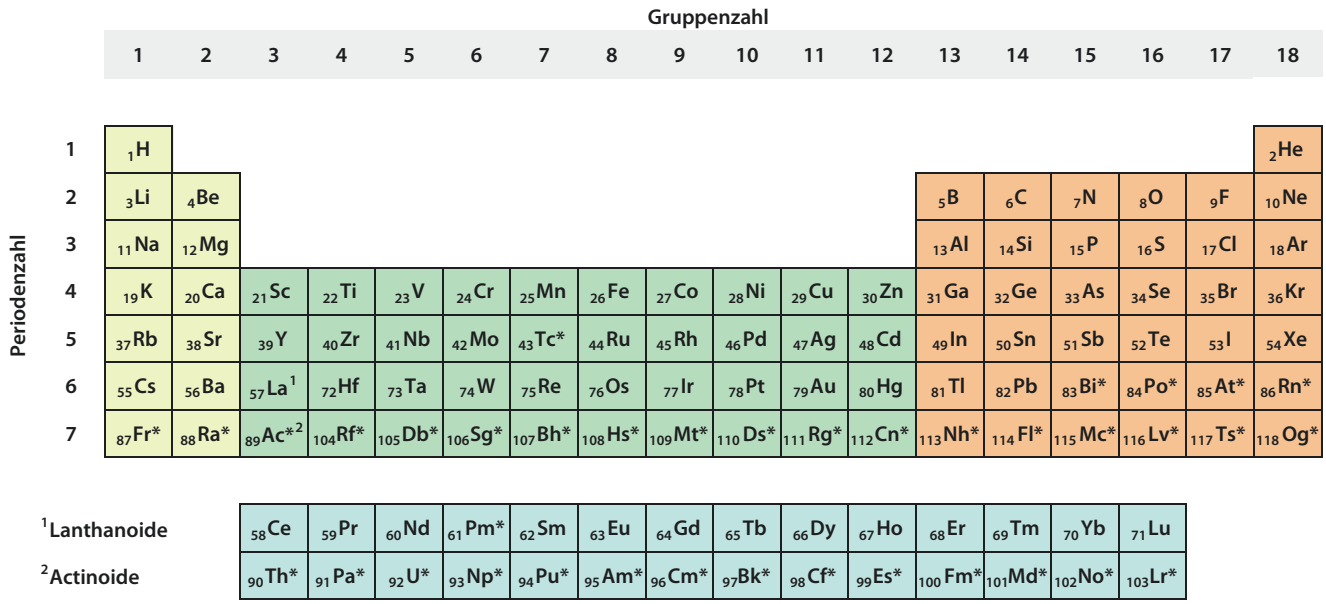


Abb. 15.2 Periodensystem – Elemente des s-Blocks (*gelb*), p-Blocks (*orange*), d-Blocks (*grün*) und f-Blocks (*blau*)

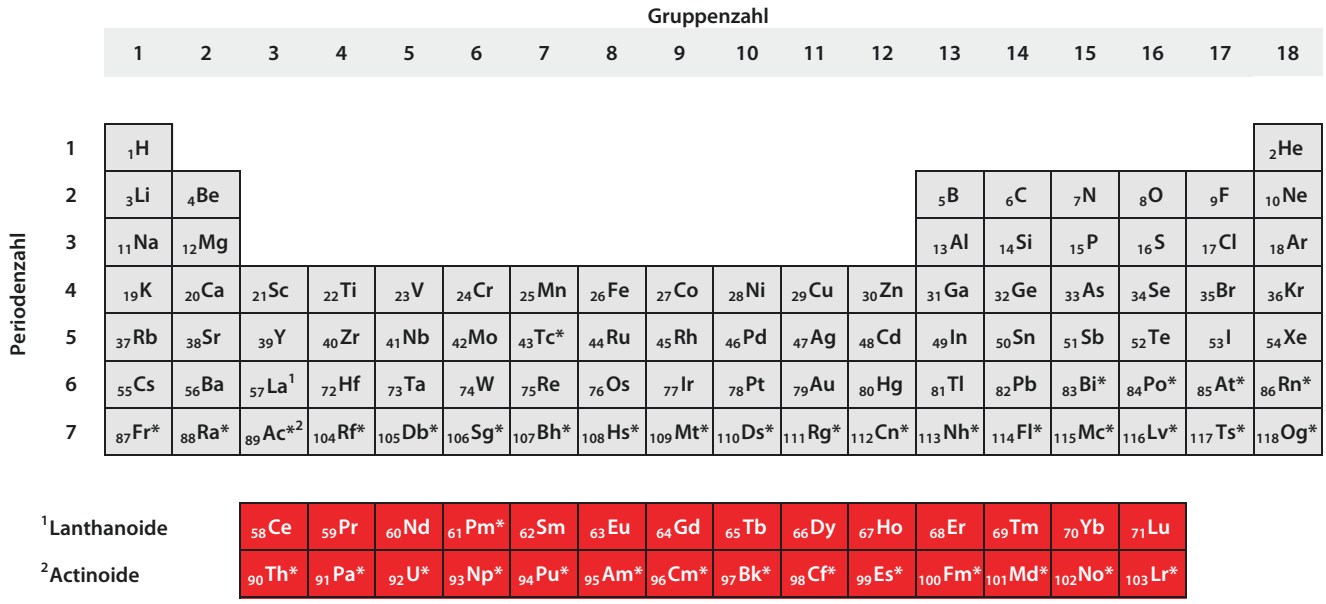


Abb. 15.3 Die f-Block-Metalle (Lanthanoide, Actinoide) werden aus Platzgründen meist separat aufgeführt

voll besetzten d-Orbitalen (p-Block-Elemente, Gruppe 13–18, Abb. 15.2, orange) voneinander trennen. Sie werden deshalb auch als Übergangsmetalle bezeichnet.

Die f-Block-Elemente (Abb. 15.3) verfügen als isolierte Atome über die allgemeine Elektronenkonfiguration $ns^2(n-2)f^{1-14}(n-1)d^1\,(n=6,7)$. D. h., es werden die sieben f-Orbitale der drittäußersten Schale sukzessive mit bis zu 14 Elektronen aufgefüllt, was die 14 Lanthanoidenelemente $(n=6)$ resp. Actinoidenelemente $(n=7)$ erklärt. Diese sogenannten inneren Übergangselemente schieben sich zwischen die 3. und 4. Nebengruppe und schließen sich den Elementen Lanthan resp. Actinium an. Aus Platzgründen werden sie meist separat unterhalb des PSE aufgeführt.

Das Auffüllen der Orbitale der f-Block-Elemente erfolgt nach dem in ▶ Abschn. 3.3 erläuterten Aufbauprinzip (Madelung-Regel, Abb. 3.6). Somit nimmt die Energie der Orbitale der Lanthanoide in der Reihenfolge $ns < (n-2)f < (n-1)d\,(n=6,\text{Lanthanoide};\ n=7,\text{Actinoide})$ zu. Die ns-Orbitale aller Lanthanoide $(n=6)$ und Actinoide $(n=7)$ sind energieärmer als die $(n-2)$f-Orbitale und stets mit zwei Elektronen gefüllt (ns^2), weshalb im PSE die Hauptgruppen 1 und 2 sich links von den f-Block-Metallen befinden. Da die leeren (n-1) d-Orbitale etwas energieärmer sind als die (n-2)f-Orbitale, wird zuerst ein Elektron im d-Orbital des Lanthans ($6d^1$) resp. Actiniums ($7d^1$) platziert.

Anschließend werden die entsprechenden f-Orbitale sukzessive mit Elektronen aufgefüllt wurde. Da jedoch die 4f- und

5f-Orbitale nach wie vor gleiche Energie aufweisen wie die 5d- resp. 6d-Orbitale, treten dabei Unregelmäßigkeiten auf, insbesondere wenn halbgefüllte (f^7) oder volle (f^{14}) f-Orbitale eine Option darstellen. So weist beispielsweise Europium statt einer $6s^2 4f^6 5d^1$- eine $6s^2 4f^7 5d^0$-Elektronenkonfiguration auf, da dies einem insgesamt energieärmeren Zustand gleichkommt.

15.2 Vorkommen, Gewinnung, Marktsituation

Gegenwärtig werden über 90 % der Weltproduktion an Seltenerdmetallen in China getätigt, wobei allein 40 % auf die Lagerstätte Bayan Obo in der Wüste Gobi entfallen. Die Jahresproduktion an Seltenerdmetallen beträgt ca. 150.000 t. USA, Japan und die EU importieren über 90 % ihres Bedarfs aus China. China hat seit Langem die strategische Bedeutung der Seltenerdmetalle („China wird die OPEC der seltenen Erden", Deng Xiaoping, 1992) erkannt und versucht durch Aufkauf ausländischer Lagerstätten gezielt Monopolanbieter zu werden. Versorgungsengpässe sind bisher nicht eingetreten, da aufgrund der hohen Preise zum einen viele Anwendungen substituiert werden und zum anderen neue Quellen in Australien und USA erschlossen wurden.

15.2.1 Lanthanoide – Vorkommen

Seltene Erden und somit auch Lanthanoide sind zwar gar nicht so selten, aber recht homogen in der Erdkruste verteilt. Die wenigen ergiebigen Lagerstätten sind meist schwer zugänglich, sodass ihre Herstellung aufwendig ist. Grundsätzlich liegen die Lanthanoide aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften vergesellschaftet vor. Lagerstätten gibt es in China, Russland, Mongolei, Kanada, USA und Brasilien. Die weltweiten Reserven an Lanthanoiden werden auf 30 Mio. Tonnen, die Ressourcen auf 150 Mio. Tonnen geschätzt. Dabei sind Reserven sicher nachgewiesene und mit derzeitiger Technologie wirtschaftlich gewinnbare Lagerstätten, während Ressourcen Vorkommen sind, die zwar geologisch mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhanden sind aber noch nicht wirtschaftlich gefördert werden können.

Minerale mit hohem Lanthanoidenanteil sind Monazit ($(Ln,Th)PO_4$, mit Ce (43 %), Pr (5 %), Nd (16 %), Sm (3 %), Gd (2 %), Dy (1 %), Y (2 %)) und Bastnäsit ($LnFCO_3$, mit La (33 %), Ce (49 %), Pr (4 %), Nd (12%), Sm (1 %)).

15.2.2 Actinoide – Vorkommen

Lediglich die Elemente Thorium, Protactinium und Uran werden in der Natur angetroffen. Neptunium und Plutonium entstehen durch Neutroneneinfang in Kernreaktoren durch „künstliche" Elementumwandlung (▶ Abschn. 1.4).

Vergesellschaftet mit Lanthanoiden werden Actinoide in Monazitsand angetroffen mit bis zu 20% Thoriumoxid (ThO_2). Das Uranerz Pechblende besteht aus Urandioxid (UO_2). Protactinium ist in geringen Mengen mit Uran vergesellschaftet. Größere Vorkommen an Pechblende findet man in Kanada, Kasachstan, Australien, USA, Russland und Brasilien. Ab einem Gehalt von ca. 0,1 % Uran lohnt sich der Abbau. Die weltweiten Uranreserven werden auf 5 Mio. Tonnen geschätzt, die Ressourcen auf 15 Mio. Tonnen. Derzeit beträgt die jährliche globale Uranförderung ca. 50.000 t.

Transurane kommen nicht natürlich vor, sondern müssen durch Kernverschmelzung, künstlich erzeugt werden (▶ Abschn. 1.4). Beispielsweise entstehen Neptunium und Plutonium in Leichtwasserreaktoren oder Schnellen Brütern durch Neutroneneinfang aus ^{238}U. Durch Wiederaufbereitung der abgebrannten Brennstäbe können beide Elemente isoliert werden.

15.2.3 Lanthanoide – Herstellung

Zur Gewinnung der Lanthanoide muss zuerst das lanthanoidhaltige Mineral (Monazit, Bastnäsit) fein aufgemahlen und durch Flotation (▶ Abschn. 7.2.7) von Begleitgestein separiert werden. Das aufschwimmende Lanthanoidenkonzentrat wird dann getrocknet und mit 150 °C heißer 50 % iger Natronlauge in die Hydroxide ($Ln(OH)_3$) überführt. Diese unlöslichen Feststoffe werden mit Salpetersäure zu den löslichen Nitraten ($Ln(NO_3)_3$) neutralisiert.

Da sich die einzelnen Lanthanoide in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähneln, war eine Auftrennung in die einzelnen Elemente lange Zeit technisch unmöglich bzw. extrem zeit- und kostenaufwendig. Das heute bevorzugt verwendete Ionenaustauschverfahren erlaubt durch relativ wenige Arbeitsschritte die Reindarstellung der einzelnen Lanthanoidenelemente.

Die Trennsäule ist mit einem sulfonierten Kationenaustauschharz (▶ Abschn. 7.3) gefüllt. Beim Auftrag der Lanthanoidnitratlösung werden die Protonen der am Harz verankerten Sulfonsäurefunktionen ($-SO_3H$) durch dreiwertige Lanthanoidionen ausgetauscht ($Ln^{3+} + 3\,-SO_3H \rightarrow Ln(-SO_3)_3 + 3\,H^+$), sodass Protonen ($H^+$) in die wässrige Phase übergehen und die dreiwertigen Lanthanoidionen vom Ionenaustauschharz festgehalten werden. Die Wechselwirkung der Lanthanoidenionen mit dem Ionenaustauschharz nimmt mit abnehmendem Ionenradius ab, sodass die Lanthanoidenionen auf der Säule räumlich aufgetrennt werden. Im oberen Bereich der Säule reichern sich die größeren Cerionen an, während Lutetiumionen sich im unteren Bereich der Ionenaustauschsäule ansammeln.

Da diese Auftrennung für eine saubere Trennung der einzelnen Lanthanoidenmetalle nicht ausreicht, wird die Säule anschließend mit einem Komplexbildner (HK) wie z. B. Zitronensäure gespült, der mit den Lanthanoidenelementen wasserlösliche Komplexe bildet ($Ln(-SO_3)_3 + 4\,HK \rightarrow H^+(LnK_4)^- + 3\,-SO_3H$). Die Tendenz zur Komplexbildung ist umso stärker, je kleiner das Ion ist, deshalb nimmt die Komplexbildungstendenz zu Lutetium hin zu, sodass Lutetium zuerst (◘ Abb. 15.4) und Europium zuletzt von der Säule gewaschen werden. Die einzelnen Fraktionen werden getrennt voneinander aufgefangen und können dann elementrein aufbereitet werden.

15.2.4 Actinoide – Herstellung

Die künstliche Herstellung von Transuranen durch Einfang von Neutronen oder α-Strahlen aus leichten Actinoiden wurde bereits in ▶ Abschn. 1.4 beschrieben.

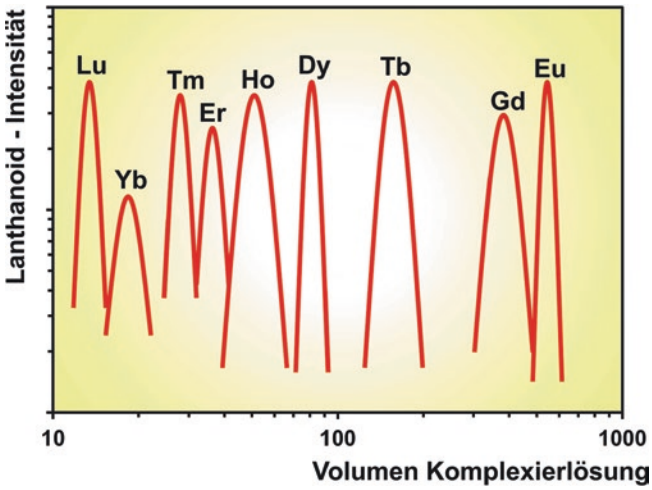


Abb. 15.4 Trennung der Lanthanoidenelemente mittels Ionenaustauschverfahren

Die Separation der schweren Actinoidenelemente (Berkelium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendelevium, Nobelium, Lawrencium) erfolgt durch Ionenaustauschchromatographie analog zu den Lanthanoiden (s. o.). Auch hier gilt wieder, dass die Bindungsstärke der Actinoidenionen an das Austauscherharz mit steigender Ordnungszahl abnimmt, die Komplexbildungstendenz dagegen zunimmt, sodass die einzelnen Actinoidenelemente sukzessive in der Reihenfolge von Lawrencium zu Berkelium von der Trennsäule eluiert (lat. für ausspülen) werden.

Auf die Herstellung von Uran und seine Verbindungen und Plutonium wird näher eingegangen, da diese von größerer kommerzieller bzw. militärischer Bedeutung sind.

15.2.4.1 Uran

Uran ist ein weiches, silberglänzendes Schwermetall (Abb. 15.5a) von hoher Reaktivität. Uran reagiert mit Wasserstoff, Sauerstoff, Halogenen etc. In Salpetersäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf. Uran ist ein Mischelement und besteht aus den Nukliden ^{234}Uran (0,0055 %), ^{235}Uran (0,72 %), und ^{238}Uran (99,27 %). Uran und seine Verbindungen sind giftig und führen zu Leber- und Nierenerkrankungen. In fein verteiltem Zustand entzündet es sich selbst an Luft, d. h. es hat pyrophore Eigenschaften.

15.2.4.1.1 Yellow Cake

Für die Herstellung von elementarem Uran wird im ersten Schritt Pechblende in Brechern und Mühlen bis auf etwa Sandgröße zerkleinert und anschließend durch Flotation angereichert. Mit Schwefelsäure und Sauerstoffzufuhr bildet sich lösliches sechswertiges Uranylsulfat (UO_2SO_4), das durch Ionenaustausch in Uranylnitrat ($UO_2(NO_3)_2$) überführt wird. Nach Filtern, Neutralisation mit Ammoniak und Glühen bei 1000 °C wird Triuranoctoxid (U_3O_8) erhalten, das wegen seines Aussehens als Yellow Cake (engl. für gelber Kuchen) bezeichnet wird (Abb. 15.5b). Aus 2 t Uranerz (Urangehalt ca. 0,1 %) können in etwa 1 kg Yellow Cake (Urangehalt ca. 80 %) gewonnen werden. Der Hauptbestandteil ist mit 80 % Triuranoctoxid (U_3O_8), die restlichen 20 % bestehen aus Urandioxid (UO_2) und Urantrioxid (UO_3). Weltweit werden ca. 70.000 t Yellow Cake pro Jahr produziert.

15.2.4.1.2 Urantrioxid

Aus dem Yellow Cake wird durch Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre auf 600 °C Urantrioxid (UO_3) hergestellt (Abb. 15.6). Uran(VI)-oxid ist ein gelb-orangefarbener, äußerst giftiger Feststoff. Der weitaus größte Teil wird zu Urandioxid weiterverarbeitet, aus dem dann Uranhexafluorid für die Anreicherung von ^{235}Uran hergestellt wird.

15.2.4.1.3 Urandioxid

Urandioxid kann durch Reduktion von Urantrioxid mit Wasserstoff hergestellt werden (Abb. 15.7). Es ist ein schwarzes Pulver, das in fein verteilter Form pyrophor ist. Urandioxid ist sehr giftig.

a b

Abb. 15.5 Elementares *Uran* (links) und *Yellow* Cake (U_3O_8) (**a** © U.S.-DOE - HEUranium, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:HEUranium.jpg, **b** © Kristina Postnikova/Shutterstock)

$$2\,U_3O_8 + O_2 \xrightarrow{600\,°C} 6\,UO_3$$

Abb. 15.6 Oxidation von Yellow Cake zu Urantrioxid

$$UO_3 + H_2 \longrightarrow UO_2 + H_2O$$

$$UF_6 + 2\,H_2O + H_2 \longrightarrow UO_2 + 6\,HF$$

Abb. 15.7 Synthese von Urandioxid aus Urantrioxid resp. Uranhexafluorid

$$UO_2 + 4\,HF \longrightarrow UF_4 + 2\,H_2O$$

$$UF_4 + F_2 \xrightarrow{300\,°C} UF_6$$

Abb. 15.8 Syntheseweg zu Uranhexafluorid aus Urandioxid

Eine weitere Möglichkeit ist die Hydrolyse von Uranhexafluorid (UF_6, siehe unten) bei gleichzeitiger Reduktion zu Urandioxid, das dann zu Pellets gepresst wird.

15.2.4.1.4 Uranhexafluorid

Uranhexafluorid wird in großen Mengen für die Anreicherung des Isotops ^{235}Uran (▶ Abschn. 15.4.2.7) benötigt, sodass letztendlich angereicherte UO_2-Pellets gefertigt werden können. Zur Herstellung von Uranhexafluorid wird zuerst Urandioxid mit Fluorwasserstoff zu Urantetrafluorid umgesetzt, das dann bei 300 °C mit Fluor zu Uranhexafluorid oxidiert wird (Abb. 15.8). Uranhexafluorid ist ein farbloser, sehr giftiger Feststoff, der einen Dampfdruck von 0,15 bar aufweist und bei Erwärmen auf 56 °C sublimiert.

15

15.2.4.2 Plutonium

Plutonium fällt in beträchtlichen Mengen in Leichtwasserreaktoren an oder wird gezielt im Schnellen Brüter hergestellt (Abb. 15.9). Durch Wiederaufbereitung der Pellets kann ^{239}Pu extrahiert werden, sodass es in Schnellen Brütern oder in Leichtwasserreaktoren als Kernbrennstoff eingesetzt werden kann. Die globalen Plutoniumbestände werden auf ca. 2500 t geschätzt.

15.3 Physikalische Eigenschaften und chemisches Reaktionsverhalten

15.3.1 Eigenschaften – Lanthanoide

Alle Lanthanoide und Actinoide sind weiche, silberfarbene, reaktionsfreudige Metalle, die sich im chemischen Verhalten noch mehr ähneln als die Nebengruppenelemente untereinander.

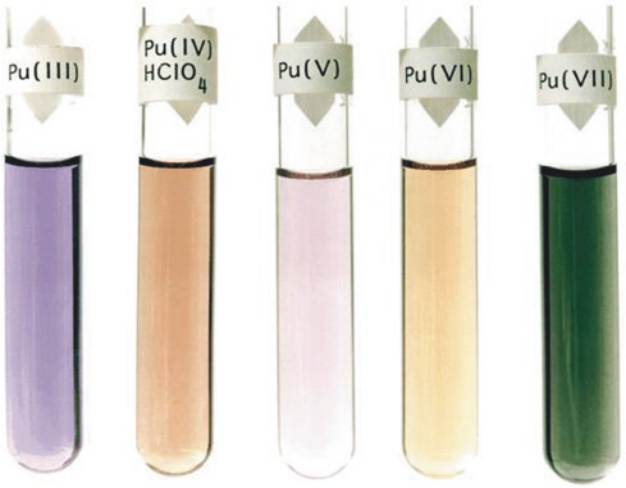


Abb. 15.10 Plutoniumlösungen unterschiedlicher Oxidationsstufen mit charakteristischen Farben (© David L. Clark, Los Alamos National Laboratory – Plutonium in solution, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plutonium_in_solution.jpg)

Lanthanoide und insbesondere Actinoide gehen wechselnde Oxidationszahlen ein und bilden farbige Ionenlösungen, z. B. Pu(III) blauviolett, Pu(IV) goldbraun, Pu(V) hellrosa, Pu(VI) goldfarben, Pu(VII) grünbraun (Abb. 15.10), Eigenschaften, die sonst nur bei Schwermetallen anzutreffen sind.

Aufgrund der relativ niedrigen Ionisierungsenergien (Tab. 15.1) sind fast alle Lanthanoiden- und Actinoidenverbindungen ionisch. Für dreiwertige Salze (Ln^{3+}) sind die s- und d-Orbitale leer und die restlichen Elektronen befinden sich in den f-Orbitalen (Elektronenkonfiguration $4f^{1-14}5d^06s^0$).

15.3.1.1 Lanthanoidenkontraktion

Lanthanoidenkontraktion bezeichnet das Phänomen, dass innerhalb der 4f-Block-Elemente mit steigender Kernladungszahl der Radius der Elemente und der Radius der dreiwertigen Ionen kontinuierlich abnehmen. So reduziert sich der Ionenradius dreiwertiger, sechsfach koordinierter Lanthanoidionen langsam aber stetig von 115 pm für Cer zu 100 pm für Lutetium (Tab. 15.1, und Abb. 15.11). Die kaum unterschiedlichen Ionenradien der einzelnen Elemente sind dafür verantwortlich, dass Seltenerdmetalle immer vergesellschaftet vorkommen und sich nur schwer voneinander trennen lassen.

Der tiefere Grund für die Kontraktion der Elektronenbahnen bei steigender Protonenzahl der Lanthanoide liegt darin, dass die sieben 4f-Orbitale (▶ Abschn. 2.6, Abb. 2.12) nicht kugelförmig, sondern keulenförmig strukturiert sind. Dadurch schirmen die f-Elektronen die steigende Kernladung nicht kugelförmig ab, wodurch der positive Kern stärker auf die Elektronenbahnen wirken kann als bei s-Orbitalen, sodass die Elektronen

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U \qquad {}^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}e \;\; \tau_H = 23{,}5\ \text{Minuten} \qquad {}^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}e \;\; \tau_H = 2{,}35\ \text{Tage}$$

Abb. 15.9 Brutreaktion – ^{239}Pu entsteht durch Neutroneneinfang von ^{238}U und anschließendem zweifachen β-Zerfall

Tab. 15.1 Übersicht über wesentliche Eigenschaften der Lanthanoidenelemente

Element	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Kernladung	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Relative Atommasse [g/mol]	140,1	140,9	144,2	144,9	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0
Elektronegativität	1,12	1,13	1,14	1,15	1,17	1,20	1,20	1,21	1,22	1,23	1,24	1,25	1,26	1,27
Metallradius [pm]	183	182	181	181	180	200	179	176	175	174	173	172	194	172
Ionenradius [pm]	115 (III,6)	113 (III,6)	112 (III,6)	111 (III,6)	110 (III,6)	109 (III,6)	108 (III,6)	106 (III,6)	105 (III,6)	104 (III,6)	103 (III,6)	102 (III,6)	101 (III,6)	100 (III,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	534	527	533	540	545	547	593	566	573	581	589	597	603	523
Ordnungszahl	III, IV	III, IV	III	III	II, III	II, III	III	III, IV	III	III	III	II, III	II, III	III
Siedepunkt [°C]	3426	3350	3068	2730	1791	1597	3266	3123	2562	2695	2900	1947	1194	3395
Schmelzpunkt [°C]	799	931	1021	1168	1077	822	1313	1356	1412	1474	1497	1545	819	1663
Dichte [g/cm^3]	6,77	6,48	7,0	7,22	7,54	5,25	7,89	8,25	8,56	8,78	9,05	9,32	6,97	9,84
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	43	5,2	22	10^{-15}	6	0,1	5,9	0,9	4,3	1,1	2	0,2	2,5	0,7

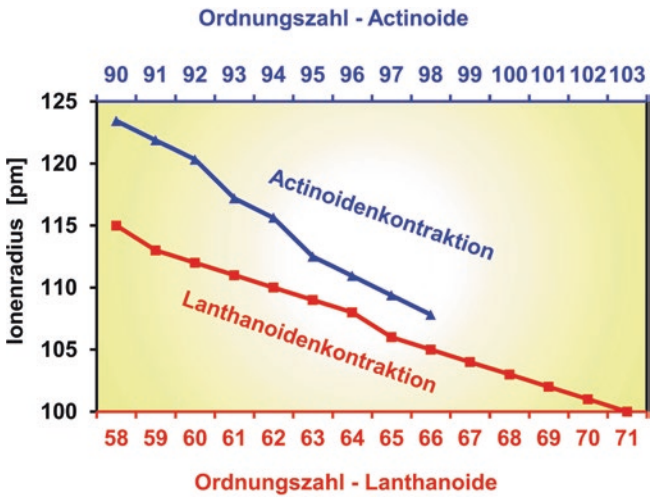


Abb. 15.11 Ionenradien dreiwertiger Lanthanoiden- (*rot*) und Actinoidenkationen (*blau*)

der 4f-Orbiale mit zunehmender Kernladungszahl stärker angezogen werden und deren Radien abnehmen (lat. kontrahieren).

Die Lanthanoidenkontraktion hat auch Einfluss auf die den f-Block-Metallen folgenden Nebengruppenelemente. So weisen die Elementpaare Zirconium und Hafnium, Niob und Tantal und Molybdän und Wolfram entgegen der Erwartung nahezu identische Atomradien auf, obwohl sie im PSE untereinanderstehen (Abb. 15.2). Die erwartete Zunahme der Radien durch die höhere Schalenzahl der Elemente Hafnium, Tantal und Wolfram wird durch die Kontraktion der vierzehn vorgeschalteten Lanthanoidenelemente wieder ausgeglichen. Deshalb verhalten sich die Elementenpaare chemisch sehr ähnlich, sodass beispielsweise Zirconium und Hafnium nur mit hohem Aufwand rein hergestellt werden können.

15.3.1.2 Chemische Eigenschaften

Allgemein betrachtet entspricht das Reaktionsverhalten und die Reaktivität der Lanthanoide in etwa dem des Hauptgruppenmetall Magnesiums.

Mit Wasser reagieren Lanthanoide zu schwer löslichem Lanthanoidhydroxid ($Ln(OH)_3$) und Wasserstoff, mit Säuren oder Halogenen bilden sie dreiwertige Lanthanoidsalze (LnX_3). Mit Sauerstoff oxidieren sie in der Regel zu dreiwertigen Lanthanoidoxiden $\left(Ln_2O_3, OZ_{Ln} = +III\right)$, mit Ausnahme von Cer, das mit Sauerstoff bevorzugt vierwertiges Ceroxid (CeO_2) bildet. Fein zerteilte Lanthanoidmetalle sind pyrophor (griech. für selbstentzündlich), d. h. sie entzünden sich bereits bei Raumtemperatur von selbst an Luft. Deshalb werden die meisten elementaren Lanthanoide unter Öl oder Schutzgas gelagert. Promethium ist als einziges Lanthanoid radioaktiv mit einer Halbwertszeit von 18 Jahren,

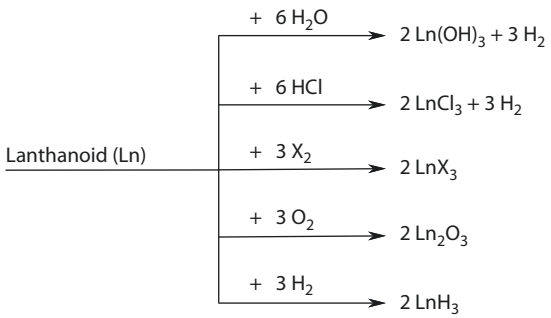


Abb. 15.12 Typisches Reaktionsverhalten der Lanthanoidenmetalle

Tab. 15.2 Elementeigenschaften der Actinoiden

Element	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu
Kernladungszahl	89	90	91	92	93	94
Relative Atommasse	227,03	232,04	231,04	238,03	237,05	244,06
Elektronegativität	1,1	1,3	1,5	1,38	1,36	1,28
Metallradius [pm]	188	180	164	154	150	152
Ionenradius [pm]	126 (III,6)	122 (III,6)	118 (III,6)	117 (III,6)	115 (III,6)	114 (III,6)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	665	1107	568	598	605	585
Oxidationszahl	+III	+IV	+IV, +V	+III,+IV,+V,+VI	+III,+IV,+V,+VI	+III,+IV,+V,+VI
Siedepunkt [°C]	3200	4790	4027	3818	3902	3332
Schmelzpunkt [°C]	1050	1750	1600	1132	640	641
Dichte [g/cm^3]	10,07	11,72	15,37	18,97	20,48	19,74
Häufigkeit Erdhülle [ppm, g/t]	10^{-9}	10	10^{-6}	3	10^{-13}	10^{-15}

sodass es in der Natur nur in Spuren als Spaltprodukt von Uran im Mineral Pechblende vorkommt.

15.3.2 Eigenschaften – Actinoide

Alle Actinoide sind glänzende Metalle, chemisch reaktiv und hochgiftig. Sie emittieren sehr energiereiche γ-Strahlung, die nur schwer abgeschirmt werden kann (▶ Abschn. 2.9.4). Deshalb können und dürfen Actinoide mit Ausnahme der Isotope ^{232}Th und ^{238}U nur in radiochemischen Instituten und Anlagen von geschultem Personal verarbeitet werden.

Auch die Actinoidenelemente zeigen in Analogie zu den Lanthanoiden mit zunehmender Ordnungszahl eine Abnahme der Atom- und Ionenradien (Actinoidenkontraktion, Abb. 15.11, und Tab. 15.2). Im fein verteilten Zustand sind sie pyrophor. Actinoide lösen sich in konzentrierter Salzsäure zu Actinoidhalogeniden bevorzugt in der Oxidationsstufe +III. Die leichten Actinoidenelemente weisen neben der Oxidationsstufe +III auch höhere Oxidationsstufen auf. So ist die stabilste Oxidationsstufe von Uran +VI und von Plutonium +IV. Actinoidhalogenidlösungen bestechen durch ihr Farbenspiel (Abb. 15.10). Mit Wasser reagieren Actinoide unter Freisetzung von Wasserstoff zu schwer löslichen Hydroxiden.

15.4 Anwendungen – Windkraftwerke, Elektromobilität, Kommunikationstechnik, Kernenergie

15.4.1 Lanthanoide – Magnete, Gläser, Katalysatoren, Laser, Displays

Haupteinsatzgebiete der Lanthanoide (Abb. 15.13, und Tab. 15.3) sind Hochleistungsmagnete (22 %, z. B. für Magnetresonanzdiagnostik, Lautsprecher, Windkraftanlagen, Motoren, Festplatten), die keramische Industrie (20 %, Poliermittel, UV-Absorber, optische Gläser), Katalysatoren (20 %, Raffination von Erdöl, Dreiwegekatalysator im Auto), Batterien (12 %), Stahlindustrie (10 %, Legierungsbestandteil) und in der Leuchtstoff- und Lasertechnologie.

Abb. 15.13 Ohne Seltenerdmetalle wäre moderne Kommunikation kaum vorstellbar (© Oleksiy Mark/Fotolia)

Neodym, Dysprosium und Terbium werden zur Herstellung von Hochleistungspermanentmagneten eingesetzt, da solche High-Tec-Magnete leistungsfähiger, kleiner oder leichter sind als konventionelle Magnete. So enthalten moderne 3-Megawatt-Windturbinen bis zu 600 kg Neodym. Der Motor eines Elektroautos enthält ca. 160 g an Dysprosium und Terbium.

15.4.2 Actinoide – Kernbrennstoffe, Neutronenquellen, Kernwaffen

Die wichtigsten Actinoidenelemente sind zweifelsohne Uran und Plutonium. Für die anderen Elemente gibt es nur wenige kommerzielle Verwendungsmöglichkeiten (Tab. 15.4).

Das Element Uran ist der Brennstoff für Kernkraftwerke. Zwar ist die Energiegewinnung durch Spaltung von Uranatomen ein physikalischer und kein chemischer Prozess, trotzdem wollen

Tab. 15.3 Anwendungsbeispiele einzelner Lanthanoidenmetalle

Lanthanoid	Anwendung
Cer	Katalysatoren für das Cracken von Erdöl, Zündsteine, optische Gläser mit hoher Lichtbrechung, Poliermittel in der Glasindustrie, Lambdasonde zur Steuerung des Dreiwegekatalysators, Akkumulatoren
Praseodym	Grünfärbung von Glas, Laserkristalle, Supraleiter
Neodym	Feststofflaser, Supermagnete für medizinische Magnetresonanzgeräte, Stereoanlagen, Handys, CD-Player und Windturbinen, Brennstoffzellen, Farbfilter zur Kontraststeigerung von Monitoren, blaugraue Glasfärbung, Gläser für Schweiß- und Sonnenbrillen
Promethium	Wärmequellen für Satelliten, Dickenmesser, Leuchtziffern von Uhren, farbige Gläser
Samarium	Permanentmagnete für Hochtemperaturanwendungen, Neutronenabsorberstäbe für Kernkraftwerke, Laserkristalle, infrarotabsorbierende Gläser, Strahlenmedizin
Europium	Neutronenabsorberstäbe für Kernkraftwerke, roter und blauer Leuchtstoff für Farbmonitore, LEDs, LCDs und Plasmabildschirme, Dotierung von Halbleitern
Gadolinium	Speicherchips, elektrische Supraleiter, Neutronenkontrollstäbe für Kernreaktoren, Kontrastmittel in der Kernspintomographie
Terbium	Datenspeicherchips, grüner Leuchtstoff für Farbmonitore, Hochleistungsmagnete
Dysprosium	Neutronenabsorberstäbe in Kernkraftwerken, korrosionsfeste Supermagnete, korrosionsstabile Werkstoffe, Laserelemente
Holmium	Stahllegierungen, Hochleistungsmagnete, medizinische Laser, Neutronenmoderatorstäbe
Erbium	Infrarotabsorbierende Gläser, Farbpigmente, Laserkristalle, Magnete, Lichtwellenleiter
Thulium	Neutronenabsorberstäbe für Kernkraftwerke, mobile Röntgengeräte
Ytterbium	Mobile Röntgengeräte, Laserkristalle, rostfreie Edelstähle, Dauermagneten
Lutetium	Polymerisationskatalysator, supraleitende Legierungen, rostfreie Stahllegierungen, LED-Leuchtstoffe, Laserkristalle

Tab. 15.4 Anwendungsbeispiele einzelner Actinoidenelemente

Actinoid	Verwendung
Thorium	Gläser hoher Lichtbrechung, Glühstrümpfe, Funkenstabilisierung von Schweißelektroden, Kernbrennstoff für Hochtemperaturreaktoren, Hochtemperaturschmelztiegel
Uran	Kernbrennstoff, Kernkraftwerke, Kernwaffen, panzerbrechende Munition
Plutonium	Kernbrennstoff für Leichtwasserreaktoren, Radionuklidbatterien, Kernwaffen
Americium	Ionisationsrauchmelder, Neutronenquelle in der Radiologie, Radionuklidbatterie, „Starter" (Neutronenquelle) zum Hochfahren von Kernreaktoren
Curium	Radionuklidbatterie
Californium	Neutronenquelle zum Hochfahren von Kernreaktoren

wir aufgrund der kommerziellen Bedeutung des Elements (Stand 2016: 450 Kernkraftwerke weltweit mit einer Gesamtleistung von 400 GW) und der Tatsache, dass das benötigte Uran mithilfe aufwendiger chemischer Verfahren hergestellt wird, auf die Grundlagen der Kernenergie und Anreicherung des Nuklids ^{235}Uran genauer eingehen.

15.4.2.1 Kernenergie

Die Kerne, der am häufigsten vorkommenden Uranisotope, bestehen aus 92 elektrisch positiv geladenen Protonen und 143 elektrisch neutralen Neutronen. Eigentlich müssten die Kerne sofort auseinanderstoben, da sich gleich geladene Protonen elektrisch abstoßen (Coulomb-Abstoßung), wäre da nicht die wesentlich stärkere Kernkraft, auch als starke Wechselwirkung bezeichnet, die benachbarte Neutronen und Protonen zusammenhält.

Mit zunehmender Nucleonenzahl wirken starke Kernkraft und Coulomb-Kraft gegenläufig:

- Einerseits nimmt gerade bei kleinen Atomkernen mit zunehmender Protonenzahl die Summe der starken Wechselswirkungskräfte (starke Kernkraft) zu, da der relative Anteil von Nukleonen an der Kernoberfläche abnimmt, sodass ein größerer Anteil an Nukleonen Kernkräfte in alle Richtungen ausüben kann und Verluste an Kernkraftwirkung durch Kernrandeffekte prozentual gesehen abnehmen.
- Mit zunehmender Protonenzahl nehmen die Coulomb-Abstoßungskräfte zu. Wegen der größeren Reichweite der Coulomb-Kräfte im Vergleich zur starken Kernkraft ist der Anstieg der Coulomb-Kräfte relativ gesehen größer als der Anstieg der starken Wechselwirkungskräfte. Kerne mit hoher Protonenzahl werden dadurch instabil. Durch spontane Abgabe von α-, β- oder γ-Strahlung (radioaktive Strahlung) zerfallen instabile Kerne in stabilere (▶ Abschn. 2.9).
- Die Gesamtbindungsenergie (E_B) eines Atomkerns ergibt sich aus der Addition der positiven Kernkräfte und der negativen Coulomb-Kräfte. Dividiert man die Gesamtbindungsenergie durch die Nucleonenzahl (Z+N) des Atomkerns, so wird die mittlere Bindungsenergie pro Nukleon ($E_{B/Nu}$) erhalten.
- Die mittlere Bindungsenergie nimmt von Wasserstoff zum Eisen hin zu (Abnahme der Randeffekte) und fällt dann mit zunehmender Nucleonenzahl ab (Zunahme der Coulomb-Kräfte, vgl. Abb. 15.15).

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow ^{144}_{56}\mathrm{Ba} + ^{89}_{36}\mathrm{Kr} + 3\,^{1}_{0}\mathrm{n} + 188\,\mathrm{MeV}$$

Abb. 15.14 Spaltung des Nuklids ^{235}U durch ein thermisches Neutron

Die mittlere Bindungsenergie eines Nukleons ist die Energie, die durchschnittlich pro Nukleon erforderlich ist, um einen Kern in einzelne Protonen und Neutronen zu zerlegen, bzw. die freigesetzt wird, wenn sich Protonen und Neutronen zu einem Atomkern vereinen. Die Gesamtbindungsenergie ($E_B = \mathrm{Nu} \cdot \mathrm{E}_{\mathrm{B,Nu}}$, also Nucleonenzahl mal mittlere Bindungsenergie) eines Atomkerns entspricht der Massendifferenz (Δm) zwischen der tatsächlichen Absolutmasse eines Atomkerns und der Summe der Absolutmassen der einzelnen Neutronen und Protonen. Dieser Massendefekt (Δm) ist elementspezifisch und beträgt in etwa 1 % der Kernmasse.

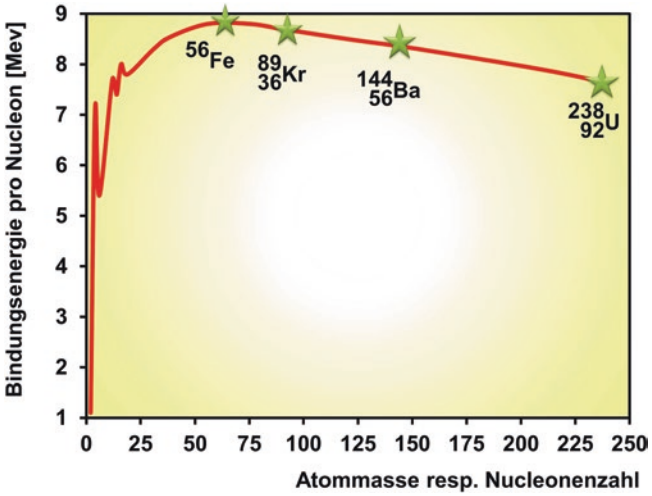


Abb. 15.15 Mittlere Bindungsenergie der Elemente als Funktion der Nucleonenzahl

15.4.2.2 Kernspaltung

Wird ein instabiler Kern wie ^{235}U mit langsamen Neutronen bestrahlt, dann spaltet er sich unter Freisetzung einer immensen Energiemenge in zwei kleinere Atomkerne und drei schnelle Neutronen (Abb. 15.14). Dabei kann die Spaltung verschiedene Spaltkerne ergeben, wodurch sich eine Verteilung mit zwei Maxima in der Kernladungszahl ergibt. Am häufigsten sind Kerne um die Massenzahl 95 (z. B. Krypton – 89, Z = 36) und die Massenzahl 140 (z. B. Ba – 144, Z = 56). Die Summe der Kernladungszahlen (Z) der beiden Trümmerkerne muss 92 erkennen.

Da aus einem instabilen Urankern mit relativ kleiner mittleren Bindungsenergie pro Nukleon (7,591 MeV) die Spaltprodukte Krypton und Barium mit höherer mittlerer Bindungsenergie pro Nukleon (Ba: 8,265 MeV, Kr: 8,617 MeV) entstehen, wird bei der Kernspaltung Bindungsenergie freigesetzt (Abb. 15.15). Die freigesetzte Bindungsenergie errechnet sich für den in Abb. 15.14 dargestellten Fall zu $144 \cdot (8{,}265 - 7{,}591)\,\mathrm{MeV} + 89(8{,}617 - 7{,}591)\,\mathrm{MeV} = 188{,}4\,\mathrm{MeV}$ äquivalent zu 18.180 GJ/mol.

Somit werden bei der Spaltung von einem Mol ^{235}U (235 g) 18.180 GJ Energie freigesetzt. Gemäß der Einsteinschen Energie-Masse-Äquivalenz entspricht die Energie von 18.180 GJ einem Massendefekt (Δm) von ca. 0,2 g.

$$E = \Delta m \cdot c^2 \rightarrow \Delta m = E/c^2 \rightarrow \Delta m = \frac{18.180 \cdot 10^9\,\mathrm{J}}{\left(3 \cdot 10^8\,\mathrm{m/s}\right)^2}$$

$$= 0{,}000202\,\mathrm{kg} \approx 0{,}2\,\mathrm{g}$$

Somit werden bei der Spaltung von 235 g ^{235}U-Kernen 0,2 g Masse nach der Einsteinschen Masse-Energie-Beziehung direkt in Energie umgewandelt, was dem Heizwert von 520.000 l Heizöl entspricht.

Die immense Energiefreisetzung bei der Kernspaltung im Vergleich zur Verbrennungsenergie fossiler Brennstoffe ist auf die wesentlich stärkeren Kernkräfte zwischen den Nukleonen zurückzuführen, während bei chemischen Reaktionen die schwächeren Bindungen zwischen Atomen (Wechselwirkung von Valenzelektronen) involviert sind.

15.4.2.3 Kettenreaktion

Natürliches Uran besteht im Wesentlichen aus den beiden Isotopen ^{238}U (99,27 %) und ^{235}U (0,72 %). Für Kernkraftwerke ist insbesondere das Isotop ^{235}U von Interesse, da nur dieses mit langsamen Neutronen gespalten werden kann (Abb. 15.16). Dabei entsteht intermediär das sehr energiereiche, kurzlebige Isotop ^{236}U, das zu schwingen anfängt, sich hantelförmig einschnürt und schließlich unter Freisetzung immenser Menge Energie in zwei mittelschwere Atomkerne wie z. B. ^{144}Ba und ^{89}Kr und drei freien Neutronen zerfällt (Abb. 15.14). Da die freien Neutronen erneut drei weitere ^{235}U-Kerne spalten können, fächert die Kernspaltung immer mehr auf, sodass man von einer Kettenreaktion spricht (Abb. 15.16).

Da die durch die Kernspaltung freigesetzten Neutronen viel zu energiereich (10.000 km/s) sind, um mit ^{235}U-Kernen wechselwirken zu können, müssen diese auf sogenannte thermische Energie (10 km/s, thermische Neutronen) abgebremst werden. Die Bezeichnung thermisch veranschaulicht, dass die Geschwindigkeit der Neutronen in der Größenordnung von Wasserstoffmolekülen bei gleicher Temperatur liegt. Das Abbremsen der Neutronen erfolgt am besten durch Kollision mit Atomen, die möglichst die gleiche Masse haben wie Neutronen, da dann nach der elastischen Stoßtheorie die Energieübertragung am effektivsten ist. Deshalb wird als Neutronenmoderator „normales" Wasser eingesetzt (Leichtwasserreaktoren), da die Masse der Wasserstoffatome und Neutronen nahezu identisch ist.

Damit die Neutronenfreisetzung nicht wie in einer Atombombe innerhalb weniger Sekunden lawinenartig anwächst, wird die Anzahl an freien Neutronen in Atomreaktoren über Neutronenabsorberstäbe aus Cadmium, Gadolinium oder Borcarbid so geregelt, dass die effektive Neutronenzahl pro Kernspaltung eins beträgt. Durch mehr oder weniger tiefes Einfahren der Steuerstäbe zwischen die Brennelemente (Abb. 15.17c) werden Überschussneutronen abgefangen, sodass der Reaktor über die Zeit konstante Energie liefert. Durch vollständiges Einfahren der Steuerstäbe kann der Kernreaktor gezielt heruntergefahren, durch Herausfahren wieder hochgefahren werden.

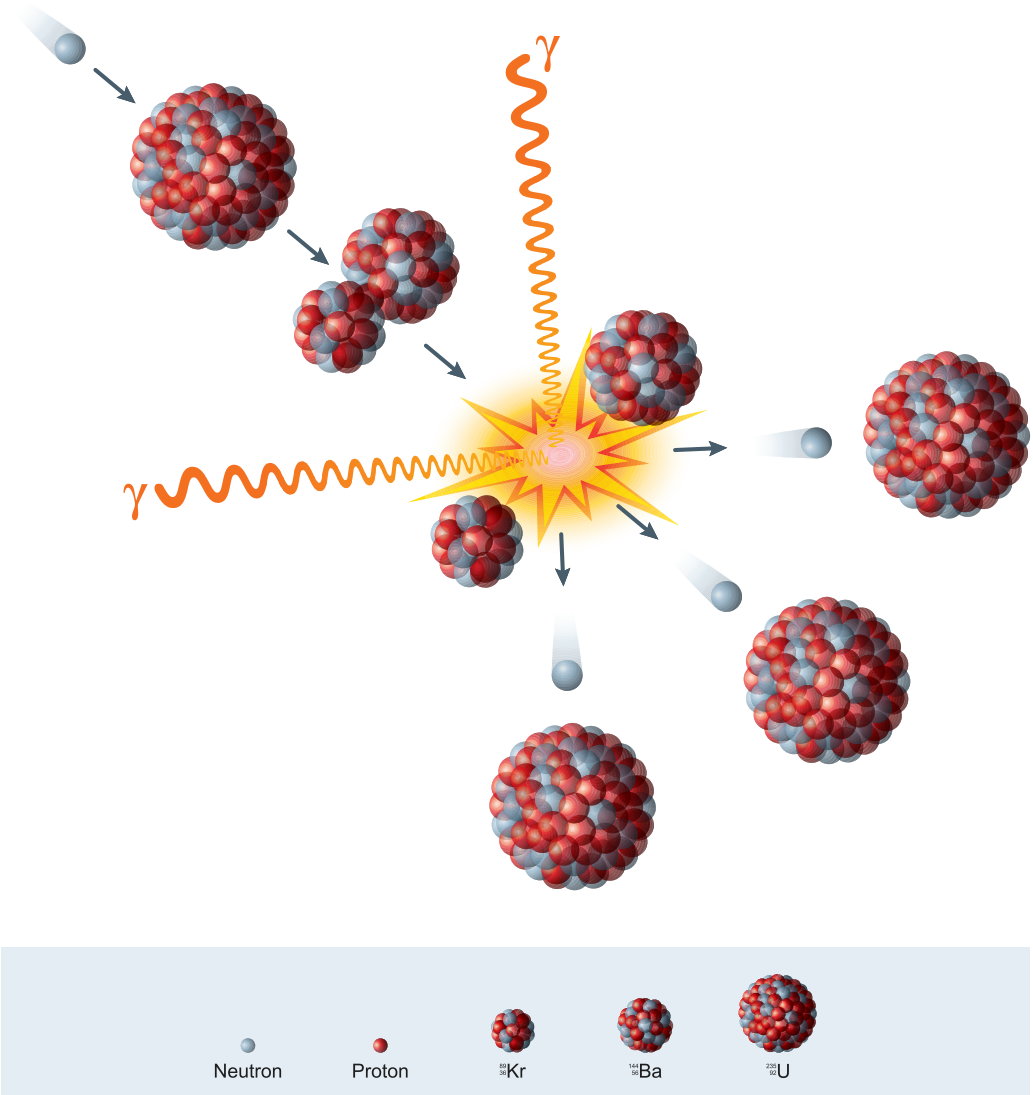


Abb. 15.16 Spaltung des Nuklids ^{235}U durch ein thermisches Neutron und Andeutung der Kettenreaktion (© Peter Hermes Furian/Fotolia)

15.4.2.4 Leichtwasserreaktor

Der Leichtwasserreaktor (Abb. 15.18) insbesondere in der Ausführung als Druckwasserreaktor (▶ Abschn. 15.4.2.1) ist weltweit der mit Abstand häufigste Kernreaktortyp. Der Reaktorkern, in dem die Kernspaltung erfolgt, wird mit normalem Wasser, von den Kernphysikern als leichtes Wasser bezeichnet, gekühlt. Neben dem Abtransport der freigesetzten Wärmeenergie bremst das leichte Wasser gleichzeitig noch die schnellen Neutronen ab, sodass die resultierenden langsamen Neutronen weitere ^{235}U-Kerne spalten können. Der Reaktorkern befindet sich in einem Reaktordruckbehälter, das sich wiederum ein einem Sicherheitsbehälter (Containment) befindet (Abb. 15.19).

Der Reaktorkern besteht aus einer Anordnung von Brennelementen (Abb. 15.7c), die sich wiederum aus einem Bündel Brennstäben zusammensetzen (Abb. 15.17c). Brennstäbe sind etwa 5 m lange Hülsen aus Zirconiumlegierung mit 1 cm Durchmesser (Wandstärke 0,8 mm), die mit dem eigentlichen Kernbrennstoff Urandioxid (ca. 3,5 % $^{235}UO_2$) in Pelletform (Abb. 15.7a) gefüllt sind. Die Neutronen, die durch die Kernspaltung freigesetzt werden, durchdringen die Hüllrohre aus Zirkalloy und durchfluten den kompletten Reaktorkern. An den Wänden des Reaktorkerns werden sie reflektiert, absorbiert oder gehen an die Umwelt verloren. Die Brennstabhülsen verhindern, dass radioaktives Urandioxid direkt in Kontakt mit dem Kühlmittel der Primärkühlung gelangt.

Da leichtes Wasser einen Teil der Neutronen absorbiert $(H_2O + 2n \rightarrow D_2O)$, muss zur Aufrechterhaltung des Neutronenflußes und der Kettenreaktion in Leichtwasserreaktoren der Gehalt an Isotop ^{235}U von 0,72 % im natürlichen Uran auf 3,5 % angereichert werden. Frisch aufbereiteter Kernbrennstoff besteht somit aus 96,5 % $^{238}UO_2$ und 3,5 % $^{235}UO_2$.

Nach etwa drei Jahren Einsatzdauer fällt der Gehalt an ^{235}U in den Pellets unter 1 % ab, sodass diese ausgetauscht werden müssen. Die Zusammensetzung abgebrannter Brennelemente ist typischerweise 0,9 % $^{235}UO_2$, 0,4 % $^{236}UO_2$, 3,3 % Spaltprodukte, 0,9 % $^{239}PuO_2$ und 94,5 % $^{238}UO_2$. In Deutschland werden abgebrannte Brennstoffelemente nicht wiederaufbereitet, weshalb derzeit etwa 8000 t abgebrannte Brennelemente direkt an den Standorten von

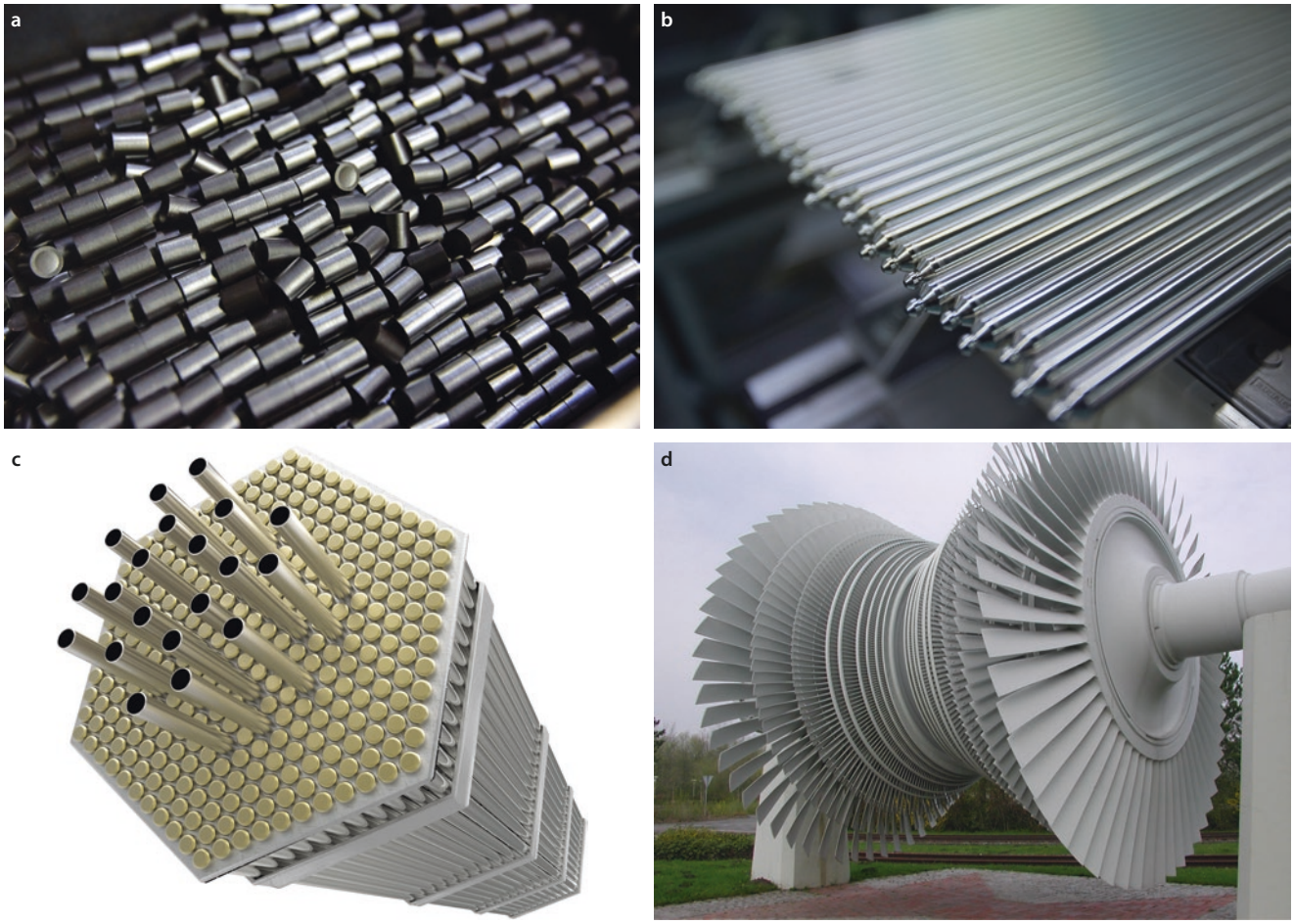


Abb. 15.17 **a** Uranoxidpellets, **b** Brennstäbe, **c** hexagonales Brennelement, **d** Turbinenläufer (© **a** und **b** Bernhard Ludewig 2016, **c** frog/Fotolia, **d** Wilfried Wittkowsky, Turbinenläufer, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Niederdruck-TurbinenL%C3%A4ufer.jpg)

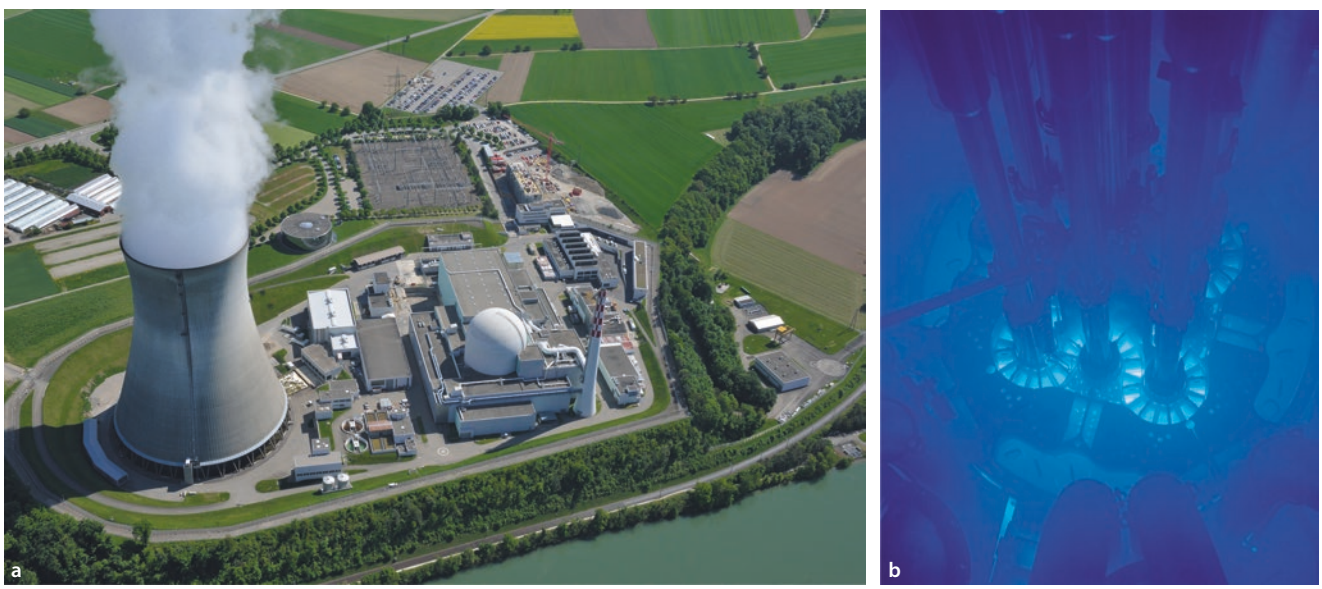


Abb. 15.18 **a** Leichtwasserreaktor mit Containment und Kühlturm, **b** Blick in einen Reaktorkern: (© fototrm12/Fotolia, © Argonne Nationa Laboratory – Advanced Test Reactor, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Advanced_Test_Reactor.jpg)

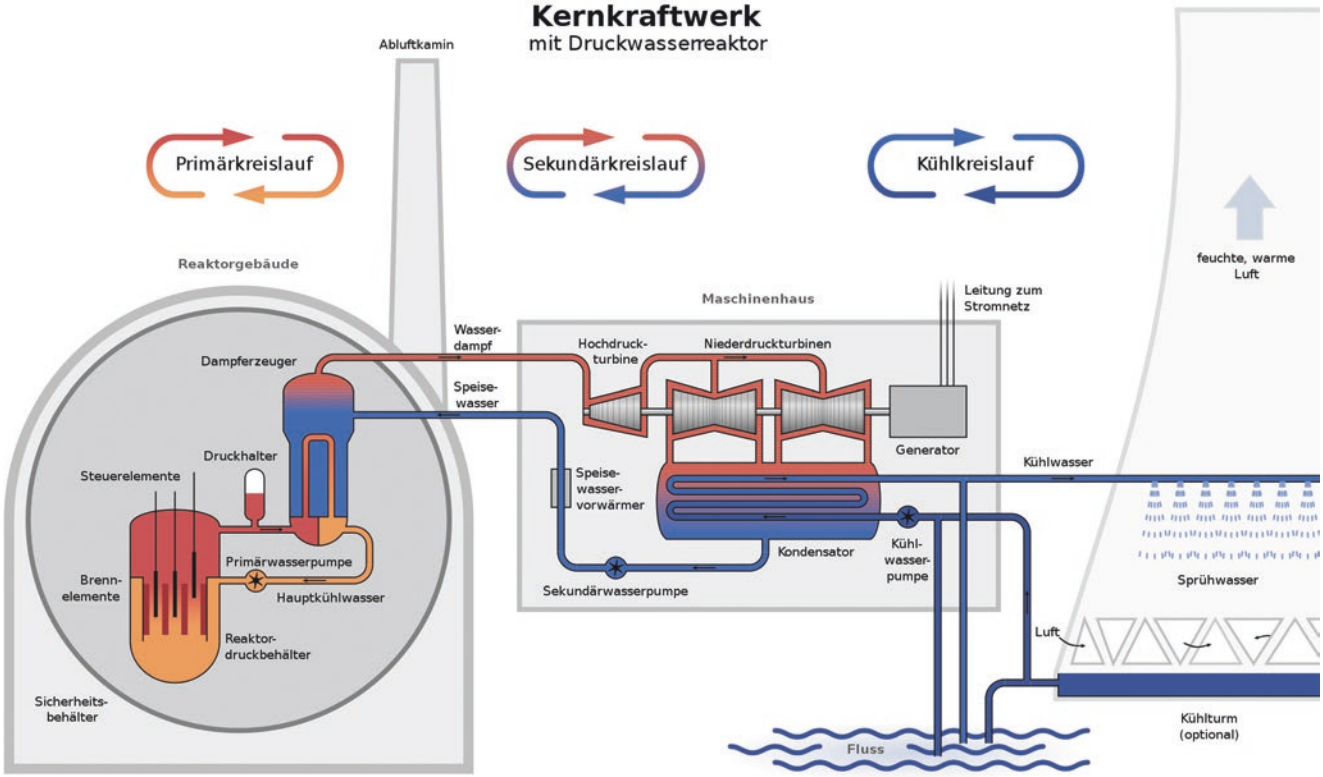


Abb. 15.19 Schematischer Aufbau eines Druckwasserreaktors (© San Jose/Niabot – Druckwasserreaktor, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kernkraftwerk_mit_Druckwasserreaktor.png)

Kernkraftwerken zwischenlagern, bis nach Jahrzehnten die Nachzerfallswärme so weit abgeklungen ist, dass sie in ein Endlager gebracht werden können. Ein solches steht allerdings in der Bundesrepublik noch nicht zur Verfügung.

15.4.2.4.1 Druckwasserreaktor

Leichtwasserreaktoren können als Siedewasserreaktor oder Druckwasserreaktor ausgeführt werden. Der weltweit häufigste Typ ist der Druckwasserreaktor. Er besteht im Wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- Reaktorkern: Kernspaltung in Brennstäben erzeugt Energie und schnelle Neutronen,
- Primärkreislauf: Leichtes Wasser bremst die schnellen Neutronen ab und transportiert die Wärme vom Reaktorkern zum Dampferzeuger,
- Sekundärkreislauf: Wärmetauscher produziert Wasserdampf, der die Energie zur Turbine transportiert,
- Turbine: Umwandlung von heißem Wasserdampf in elektrischen Strom,
- Kühlturm: Kondensation des Wasserdampfs nach der Turbine, sodass dem Dampferzeuger wieder Wasser zugeführt wird.

Der Reaktorkern von Druckwasserreaktoren besteht aus ca. 200 Brennelementen mit jeweils 236 Brennstäben, die zur Kühlung von leichtem Wasser umspült werden. Zwischen den Brennelementen befinden sich Futterrohre, sodass pro Brennelement von oben 20 Steuerstäbe zur Regelung des Neutronenflusses ein- und ausgefahren werden können (Abb. 15.17c).

Das Kühlwasser des Primarkreislaufs steht unter 160 bar Druck. Es bremst die schnellen Neutronen auf thermische Geschwindigkeit ab und transportiert die Reaktorwärme (Primärkreislauf) zum Wärmetauscher (Sekundärkreislauf). Dort wird das Wasser des Primärkreislaufs von 320 °C auf 285 °C abgekühlt und mit der übertragenden Wärmeenergie Wasserdampf im Sekundärkreislauf erzeugt (Abb. 15.19). Der Wasserdampf treibt eine Turbine an, die zur Stromerzeugung genutzt wird. Abschließend wird der Wasserdampf mit Flusswasser oder/und Kühltürmen abgekühlt und kondensiert (Kühlkreislauf), sodass es als flüssiges Wasser wieder dem Dampferzeuger zugeführt werden kann.

15.4.2.5 Schwerwasserreaktor

Schwerwasserreaktoren nutzen als Moderator und Kühlmittel des Reaktorkerns schweres Wasser (Deuteriumoxid, D_2O, ▶ Abschn. 12.2.3.2). Deuteriumoxid ist zwar wesentlich teurer als leichtes Wasser (H_2O) absorbiert aber auch wesentlich weniger Neutronen, sodass der Reaktor mit nur geringfügig angereichertem Uranoxid (ca. 1,3 % $^{235}UO_2$) oder sogar mit Natururanoxidpellets aus natürlichem Uran (0,72 % $^{235}UO_2$) betrieben werden kann.

15.4.2.6 Schneller Brüter

Schnelle Brüter sind in der Lage, aus dem natürlichen Hauptisotop des Urans, ^{238}U, mit **schnellen Neutronen** den Kernbrennstoff ^{239}Pu zu „erbrüten". Beim Brutvorgang fängt ^{238}U ein schnelles Neutron ein und bildet intermediär $^{239}Uran$, das äußerst

$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U \qquad {}^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}e \qquad {}^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}e$

Abb. 15.20 Brutreaktion – ^{238}U ergibt mit schnellen Neutronen ^{239}Pu

instabil ist und durch zweimalige Elektronenabgabe (β-Zerfall) in das spaltbare ^{239}Pu „zerfällt" (Abb. 15.20). ^{239}Pu ist wie ^{235}U als Brennstoff für Leichtwasserreaktoren geeignet, wodurch die Hauptkomponente des Natururans, ^{238}U, für die Kernenergie nutzbar gemacht wird. Dabei wird mehr spaltbarer Kernbrennstoff erzeugt als verbraucht, was die Bezeichnung „Brüter" erklärt. Ein weiterer großer Vorteil ist, dass eine Anreicherung des Natururans für Schnelle Brüter nicht erforderlich ist.

In der Praxis werden im Zentrum des Reaktorkerns Brennelemente mit Pellets aus 20 % Plutoniumoxid (Abfallprodukt von Leichtwasserreaktoren) und 80 % nicht spaltbarem Natururanoxid platziert, die durch Kernspaltung des Plutoniumoxids die für den Brutvorgang notwendigen schnellen Neutronen erzeugen. Dieser innenliegende Spaltzonenbereich ist von einem sogenannten Brutmantel umgeben, d. h. von Brennelementen, die mit Uranoxidpellets aus natürlichem oder abgereichertem Uran (Abfallprodukt der Urananreicherung) gefüllt sind. Hier findet dann der Brutvorgang gemäß Abb. 15.20 statt.

Der Brutvorgang erfolgt mit schnellen Neutronen, sodass Wasser als Kühlmittel nicht verwendet werden kann, da dieses Neutronen zu schnell und effektiv abbremsen würde. Zum Abführen der Kernspaltungswärme wird deshalb im Primärkreislauf von Schnellen Brütern flüssiges Natrium eingesetzt. Natriumatome haben eine wesentlich größere Masse als Neutronen, sodass Neutronen bei Kollision elastisch reflektiert werden und kaum Energie verlieren (Theorie des elastischen Stoßes).

Im Sekundärkreislauf zirkuliert ebenfalls flüssiges Natrium, damit im Falle eines Störfalles kein radioaktives Natrium mit dem Wasser-Dampf-Kreislauf in Berührung kommt. Erst im Tertiärkreislauf dient Wasser resp. Wasserdampf als Energieträger.

Das im Brutmantel erbrütete Plutonium wird in Wiederaufbereitungsanlagen aus den Brutelementen separiert und kann dann in Leichtwasserreaktoren oder Schnellen Brütern als Kernbrennstoff verwendet werden.

In Deutschland konnte sich die kommerzielle Brütertechnologie aus politischen Gründen nicht etablieren, obwohl der Schnelle Brüter in Kalkar am Niederrhein bereits 1986 betriebsbereit war. Länder wie Frankreich, Japan, USA und Russland dagegen betreiben Schnelle Brüter zur Energieerzeugung und die dafür erforderlichen Wiederaufbereitungsanlagen zur Separation des ^{239}Pu.

15.4.2.7 Anreicherung von Uran – 235 Gaszentrifugen

Natürliches Uran besteht zu 99,27 % aus dem Isotop ^{238}U und zu 0,72 % aus ^{235}U. Für die Verwendung als Brennstoff in Leichtwasserreaktoren muss der Gehalt an ^{235}U von 0,72 % auf 3,5 % angereichert werden, für Nuklearwaffen auf über 90 %.

Heute erfolgt die Anreicherung ausschließlich durch Anreicherung von Uranhexafluorid ($^{235}UF_6$) mittels Gaszentrifugentechnologie. Da Fluor isotopenrein ist, weist UF_6 zwei Sorten von Molekülen auf: 0,72 % leichtes $^{235}UF_6$ (molare Masse = 349 g/mol)

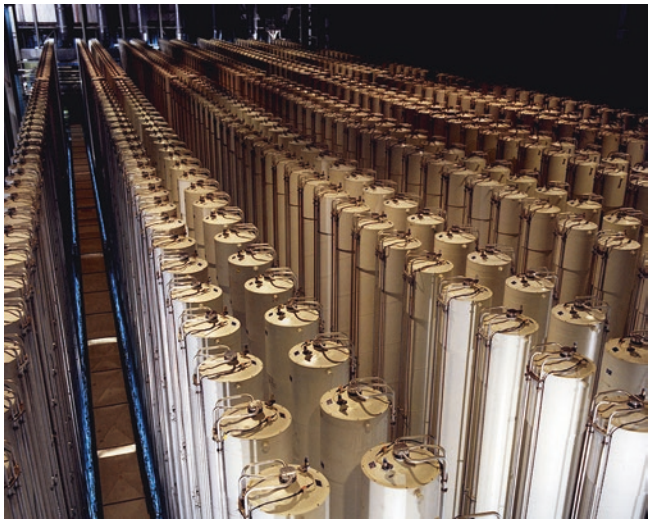


Abb. 15.21 Gaszentrifugenkaskaden zur Anreicherung von $^{235}UF_6$ (© U.S-DOE – Gas centrifuge cascade, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gas_centrifuge_cascade.jpg)

und 99,27 % schweres $^{238}UF_6$ mit der molaren Masse 352 g/mol. Der Masseunterschied zwischen den beiden Uranhexafluoriden beträgt ca. 0,85 %.

Gaszentrifugen sind etwa 2 m hoch und weisen einen Durchmesser von ca. 20 cm auf (Abb. 15.21). Sie hängen an einem Magnetlager und rotieren in einem vakuumdichten Gehäuse, sodass sie völlig wartungsfrei sind, trotz der enormen Rotationsgeschwindigkeiten von 70.000 UpM. Die resultierende Zentrifugalkraft ist 100.000fach größer als die Erdanziehungskraft.

Zur Anreicherung des Isotops ^{235}U wird gasförmiges Uranhexafluorid über ein Rohr mittig in die schnelldrehende Gaszentrifuge eingebracht. Durch die hohen Zentrifugalkräfte reichert sich das schwerere $^{238}UF_6$ an der Zentrifugenwand an, während das leichtere $^{235}UF_6$ sich in der Zentrifugenmitte von 0,72 % auf 0,84 % anreichert, was einem Anreicherungsfaktor von 1,17 (17 %) entspricht.

Das angereicherte $^{235}UF_6$ wird abgesaugt und in die nächste Zentrifuge verfrachtet, wo es sich in der Zentrifugenmitte auf 0,98 % anreichert. Durch ca. zehnfaches Wiederholen wird eine Anreicherung des $^{235}UF_6$ auf 3,5 % erreicht ($1{,}17^{10} \cdot 0{,}72\,\% = 3{,}5\,\%$). Da das Fassungsvermögen und der Gasdurchsatz einer einzelnen Zentrifuge gering ist, werden Tausende Zentrifugen parallel betrieben, damit in einem vertretbaren Zeitraum die ca. 30 t jährliche Nachlademenge an 3,5 %igen $^{235}UO_2$–Brennstoffpellets für einen 1.300-MW-Leichtwasserreaktor produziert werden kann.

Nach der Anreicherung wird das $^{235}UF_6$ abgekühlt, zu Urandioxid (UO_2, Abb. 15.7) umgesetzt und daraus Brennstoffpellets für Brennelemente hergestellt (Abb. 15.17a).

15.4.2.8 Kernwaffen

Da die Anreicherung von ^{235}Uran zur Energiegewinnung in Kernkraftwerken keinem Land verwehrt werden kann, aber das Gaszentrifugenverfahren problemlos auch eine Anreicherung zu kernwaffenfähigem Uranhexafluorid (> 90 % $^{235}UF_6$) zulässt, hat man sich international auf die Überwachung dieser Anlagen durch die Internationale Atomenergieorganisation (IAEO) in

Abb. 15.22 **a** Maßstabsgetreuer Nachbau der ersten Atombombe „Little Boy", **b** Prinzip einer Kernwaffe (**a**: © US National Archives and Records Administration (ARC Identifier: 519394), https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atombombe_Little_Boy_2.jpg)

Wien verständigt. Fast alle Länder, bis auf wenige Ausnahmen, sind diesem Abkommen beigetreten.

Kernwaffen (Abb. 15.22) weisen eine millionenfach größere Sprengkraft auf als konventionelle Bomben, außerdem entstehen wesentlich höhere Temperaturen und radioaktive Strahlung. Eine Atombombe kann eine Sprengkraft bis zu 50 Mio. Tonnen konventionellen Trinitrotoluol-Sprengstoffs (TNT) entfachen.

In der Kernwaffentechnologie spielt der Begriff kritische Masse eine zentrale Rolle. Die kritische Masse ist die Mindestmasse eines Nuklids, das die Kettenreaktion explosionsartig anwachsen lässt. Unterhalb der kritischen Masse gehen aufgrund des ungünstigen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses zu viele Neutronen an die Umgebung verloren, sodass pro Kernspaltung effektiv weniger als ein Neutron in der Uranmasse verbleibt und sich keine Kettenreaktion aufbauen kann. Oberhalb der kritischen Masse bleibt pro Kernspaltung effektiv mehr als ein Neutron in der Uranmasse, sodass die Neutronenanzahl und die damit korrelierende Anzahl an Kernspaltungen explosionsartig anwächst, wodurch innerhalb kürzester Zeit eine unvorstellbare Energiemenge freigesetzt wird.

Die kritische Masse ist nuklidspezifisch und beträgt für kugelförmiges ^{235}U ca. 50 kg, was einem Kugeldurchmesser von ca. 17 cm entspricht. Allerdings lässt sich dieser Durchmesser durch Neutronenreflektoren auf 11 cm (16 kg ^{235}U) reduzieren. Für ^{239}Plutonium beträgt die kritische Masse lediglich 5 kg, wenn es in ^{238}Uran eingebettet wird, da letzteres quasi wie ein Neutronenspiegel wirkt und die Neutronen in das Plutonium zurückreflektiert.

Da eine kritische Masse an Spaltstoff nicht transportiert werden kann, muss diese in Kernwaffen erst erzeugt werden. Durch eine TNT-Explosion wird eine unterkritische Masse auf eine weitere unterkritische Masse geschossen (Abb. 15.22b). Die beiden Teilmassen sind so geformt, dass sie sich zu einer überkritischen Urankugel vereinen, wodurch die unkontrollierte Kettenreaktion ausgelöst wird.

Exkurs 15.1 Wettlauf zur Atombombe

- 17.12.1938 Den deutschen Otto Hahn und Fritz Straßmann gelingt die erste Kernspaltung im Labor.
- 06.01.1939 Hahn und Straßmann publizieren in der Zeitschrift *Die Naturwissenschaften* unter dem Titel „Über die bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle" über ihre Ergebnisse. Im Gegensatz zu Hahn war den international bekannten Physikern Bohr und Fermi sofort bewusst, dass sich die Kernspaltung für eine Bombe nutzen lässt. Es wächst die Furcht, dass das III. Reich eine Atombombe bauen könnte.
- 02.08.1939 Der in die USA emigrierte Einstein schreibt an den amerikanischen Präsidenten Roosevelt einen Brief, in dem er vor einer deutschen Atombombe warnt und ein entsprechendes amerikanisches Projekt einfordert (Einstein-Letter).
- 16.09.1942 Start des Manhatten-Projektes in Los Alamos mit der Zielsetzung eine Atombombe zu bauen, unter der wissenschaftlichen Leitung von Oppenheimer, dem bis zu 120.000 Mitarbeiter zur Verfügung standen.
- 02.12.1942 Fermi nimmt an der Universität Chicago den ersten Prototyp eines Kernreaktors mit einer Leistung von 200 W in Betrieb.
- 08.05.1945 Nazi-Deutschland kapituliert, Ende des II. Weltkrieges in Europa.
- 16.07.1945 Zündung der ersten Atombombe „Gadget" in der Wüste von New Mexico mit einer Sprengkraft von 20 kt TNT (Trinity-Projekt).
- 06.08.1945 Zündung der ^{235}Uran-Bombe „Little Boy" mit einer Sprengkraft von 15.000 t TNT über Hiroshima, Japan.
- 09.08.1945 Abwurf der ^{239}Plutonium-Bombe „Fat Man" mit einer Sprengkraft von 20.000 t TNT auf Nagasaki, Japan.
- 02.09.1945 Kapitulation Japans, Ende des II. Weltkrieges.
- 29.08.1949 Zündung der ersten sowjetischen Atombombe mit einer Sprengkraft von 20.000 t TNT.
- 01.11.1952 Erste amerikanische Wasserstoffbombe, Sprengkraft 10 Mio Tonnen TNT.
- 12.08.1953 Erste sowjetische Wasserstoffbombe mit einer Sprengkraft von 400.000 t TNT.
- 30.10.1961 Die sowjetische Wasserstoffbombe „Zar" ist mit einer Sprengkraft von 57 Mio Tonnen TNT die stärkste je gezündete Kernwaffe.

15.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Lanthanoide, Actinoide, Seltenerdmetalle, Seltene Erden, Transurane, f-Block-Elemente, Ionenaustauschverfahren, Lanthanoidenkontraktion, Gaszentrifuge, angereichertes Uran, Yellow Cake, Kernkraft, mittlere Bindungsenergie, Massendefekt, Masse-Energie-Äquivalenz, Kettenreaktion, thermische Neutronen, Leichtwasserreaktor, leichtes Wasser, Druckwasserreaktor, Schwerwasserreaktor, Schneller Brüter, Brennstab, Brennelement, Kernwaffe, kritische Masse.

Verständnisfragen

Übung 1
Warum werden Lanthanoide und Actinoide auch als f-Block-Elemente bezeichnet? Welche Elemente zählen zu den Seltenerdmetallen? Lanthanoide können mithilfe des Ionenaustauschverfahrens in die Reinelemente aufgetrennt werden. Erklären Sie das Verfahren.

Übung 2
Beschreiben Sie die Herstellung von Uranhexafluorid aus Uranpechblende. Für was wird Uranhexafluorid benötigt?

Übung 3
Wie wird das Transuran Plutonium hergestellt? Was sind Transurane?

Übung 4
Was versteht man unter Lanthanoidenkontraktion?

Übung 5
Was sind die Hauptanwendungen der Lanthanoidenmetalle?

Übung 6
Was ist eine Kernspaltung? Was ist der Grund für die enorme Energiefreisetzung bei der Kernspaltung? Was ist eine Kettenreaktion? Erklären Sie den Begriff Massendefekt.

Übung 7
Was ist der zentrale Unterschied zwischen Leichtwasser- und Schwerwasserreaktor? Beschreiben Sie die wesentlichen Vor- und Nachteile der beiden Kernkraftwerkstypen?

Übung 8
Was sind die Hauptkomponenten eines Druckwasserreaktors? Warum erfolgt die Wärmeübertragung über zwei gekoppelte Kühlkreisläufe?

Übung 9
Was versteht man unter Urananreicherung? Erklären Sie das Gaszentrifugenverfahren. Wofür wird es benötigt? Warum werden Gaszentrifugen immer wieder zum Zankapfel der Weltpolitik? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 10
Was ist die kritische Masse? Wie ist die prinzipielle Funktionsweise einer Kernwaffe?

Organische Chemie

Kapitel 16 Kohlenwasserstoffe – Grundbausteine der organischen Chemie – 385

Kapitel 17 Organische Sauerstoffverbindungen – Sauerstoff erhöht die Molekülvielfalt – 459

Kapitel 18 Organische Stickstoffverbindungen – Stickstoff steigert die Reaktivität – 487

Kapitel 19 Organische Schwefelverbindungen – Schwefel sorgt für Geruch – 507

Kapitel 20 Biomoleküle – Chemie und Leben sind eng miteinander verknüpft – 515

Kohlenwasserstoffe – Grundbausteine der organischen Chemie

16.1 Alkane – Kohlenwasserstoffe, die ausschließlich Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen aufweisen – 388

16.1.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse, Struktur – 390

16.1.2 Konstitutionsisomere und Nomenklatur – 393

16.1.3 Vorkommen, physikalische Eigenschaften, Verwendung – 394

16.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxidation, Pyrolyse, Halogenierung – 399

16.1.5 Halogenalkane – 403

16.1.6 Lernkontrolle – 404

16.2 Alkene – Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung – 405

16.2.1 Nomenklatur und Bindungsverhältnisse – 406

16.2.2 Konfigurationsisomerie – *Z/E*- bzw. *cis/trans*-Isomerie – 408

16.2.3 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften – 410

16.2.4 Wichtige Vertreter – 411

16.2.5 Chemisches Reaktionsverhalten – Hydrierung, Halogenierung, Polymerisation – 412

16.2.6 Lernkontrolle – 414

16.3 Alkine – Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung – 415

16.3.1 Nomenklatur und Bindungsverhältnisse – 416

16.3.2 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften – 417

16.3.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Reppe-Chemie und Additionsreaktionen – 420

16.3.4 Lernkontrolle – 422

16.4 Cyclische Kohlenwasserstoffe – Polygone aus Kohlenstoffatomen – 423

16.4.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse, Struktur – 424

16.4.2 Vorkommen, physikalische Eigenschaften, Herstellung – 426

16.4.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Ringöffnung durch Additionsreaktionen – 428

16.4.4 Lernkontrolle – 428

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_16

16.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe – Benzolring als Grundeinheit – 429

16.5.1 Definition, Bindungsverhältnisse, Nomenklatur – 430

16.5.2 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften, Verwendung – 432

16.5.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Elektrophile aromatische Substitution – 434

16.5.4 Polyaromatische Kohlenwasserstoffe – Verbund mehrerer Benzolmoleküle – 437

16.5.5 Lernkontrolle – 439

16.6 Erdöl – fossiler Brennstoff und Rohstoffbasis für die chemische Industrie – 439

16.6.1 Erdöl – vor über 100 Millionen Jahren aus Biomasse entstanden – 440

16.6.2 Exploration – rotierender Bohrmeißel frisst sich tief in die Erde – 440

16.6.3 *Peak oil* – gehört *easy oil* der Vergangenheit an? – 443

16.6.4 Rohöl – ein Gemisch aus Hunderten Kohlenwasserstoffen – 443

16.6.5 Raffinerie – Fraktionieren, Cracken, Umformen des KW-Gemisches – 444

16.6.6 Clathrate – Hoffnung für ausreichend fossile Energie in der Zukunft? – 447

16.6.7 Lernkontrolle – 448

16.7 Stereochemie – die räumliche Anordnung der Atome ist entscheidend – 449

16.7.1 Stereochemie – Grundbegriffe und Formen – 449

16.7.2 Konstitutionsisomerie – gleiche Summenformel, aber unterschiedliche Atomverknüpfungen – 449

16.7.3 Stereoisomerie – gleiche Atomverknüpfungen, aber unterschiedliche räumliche Anordnung – 450

16.7.4 Lernkontrolle – 456

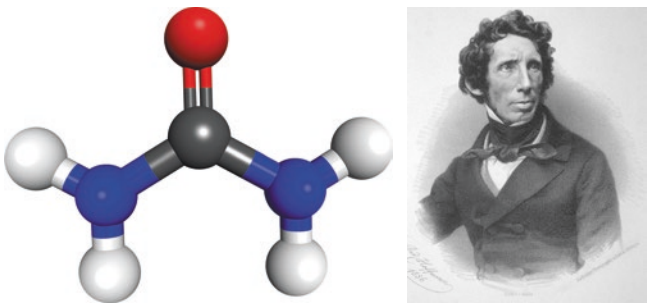
Der Begriff organische Chemie wurde 1784 von T. Bergmann, einem schwedischen Chemiker, für die Stoffe der belebten Welt, also der Tier- und Pflanzenwelt eingeführt. Organische Stoffe konnten damals im Labor nicht hergestellt werden, sodass bis ins 19. Jahrhundert die Lehrmeinung galt, dass diese ausschließlich im lebenden Organismus (Pflanze, Tier, Mensch) nur mithilfe einer mystischen Lebenskraft (lat. *vis vitalis*) erzeugt werden können.

Die Synthese von Harnstoff (◘ Abb. 16.1) im Reagenzglas durch Friedrich Wöhler (◘ Abb. 16.1b, deutscher Chemiker, 1800–1882) im Jahre 1828 widerlegte die Vitalismustheorie. Auch ohne die geheimnisumwobene Lebenskraft konnte Harnstoff – Endprodukt des Proteinstoffwechsels – im Labor synthetisiert werden, sodass eine neue Definition für die organische Chemie gefunden werden musste.

Die moderne Definition geht auf den deutschen Chemiker L. Gmelin zurück (1848) und besagt, dass die organische Chemie die **Chemie der Kohlenstoffverbindungen** ist. Lediglich Kohlensäure (H_2CO_3) und ihre Salze, die Carbonate (CO_3^{2-}) (Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenmonoxid (CO) sowie die Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs (C) werden – obwohl kohlenstoffhaltig – der anorganischen Chemie zugerechnet (► Abschn. 12.4.4).

Exkurs 16.1

Wöhler schrieb voller Stolz am 22. Februar 1828 an die damalige Chemiekoryphäe J. Berzelius: „*Obgleich ich sicher hoffe, dass mein Brief vom 22. Jan. und das Postscript vom 2ten Februar bey Ihnen angelangt sind, und ich täglich oder vielmehr stündlich in der gespannten Hoffnung lebe, einen Brief von Ihnen zu erhalten, so will ich ihn doch nicht abwarten, sondern schon wieder schreiben, denn ich kann, so zu sagen, mein chemisches Wasser nicht halten und muss Ihnen sagen, dass ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Tier, sey es Mensch oder Hund, nöthig zu haben.*" Aus: O. Wallach (Hrsg.), Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler, Sändig Reprint Verlag, Vaduz 1984



a b

◘ **Abb. 16.1** (**a**) Harnstoffmolekül – Kohlenstoffatom (grau), Sauerstoffatom (rot), Stickstoffatom (blau), Wasserstoffatome (weiß) (**b**) Friedrich Wöhler, Begründer der organischen Chemie. (© https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Friedrich_Wöhler_Litho.jpg)

Heute sind etwa 10.000 anorganische und 72.000.000 organische Stoffe bekannt. Wie ist es möglich, dass Kohlenstoff als Grundbaustein für so viele unterschiedliche Moleküle dienen kann?

Kohlenstoff als Element der vierten Hauptgruppe benötigt noch vier Elektronen, um Edelgaskonfiguration (► Abschn. 4.1) zu erreichen. Das bedeutet, dass jedes Kohlenstoffatom vier Bindungen zu anderen Atomen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor oder anderen Kohlenstoffatomen eingehen kann. Größe und Elektronegativität des Kohlenstoffatoms sorgen dafür, dass im Wesentlichen kovalente Bindungen ausgebildet werden.

Kovalente Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind sehr stabil. Deshalb können sich auch Moleküle (Ketten, verzweigte Strukturen, Ringe) mit großen Kohlenstoffgerüsten bis zu 10.000 Kohlenstoffatomen und mehr bilden.

Kohlenstoffatome können mit anderen Kohlenstoffatomen nicht nur Einfach-, sondern auch stabile Doppel- und Dreifachbindungen eingehen, was zu weiteren Variationsmöglichkeiten führt.

Organische Verbindungen weisen neben Kohlenstoff fast immer auch Wasserstoff auf. Weitere Elemente in organischen Verbindungen werden als Heteroatome bezeichnet. Häufige Heteroatome in organischen Verbindungen sind Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Halogene.

Kohlenwasserstoffe sind die Stammverbindungen der organischen Chemie, von denen sich alle weiteren organischen Moleküle ableiten. Kohlenwasserstoffe (KW) – *nomen est omen* – enthalten ausschließlich die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff und keine Heteroatome. Kohlenwasserstoffe lassen sich in aliphatische (► Abschn. 16.1 bis 16.4) und aromatische Verbindungen (► Abschn. 16.5) einteilen (◘ Abb. 16.2). Aliphatische Verbindungen lassen sich wiederum in kettenförmige und cyclische Kohlenwasserstoffe (KW) unterteilen. Schließlich ist noch eine Klassifizierung hinsichtlich der Anzahl der Bindungen zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoffatomen üblich. Alkane (► Abschn. 16.1) enthalten ausschließlich C-C-Einfachverbindungen. Ungesättigte Verbindungen wie Alkene (► Abschn. 16.2) weisen mindestens eine C=C-Doppelbindung resp. eine C≡C-Dreifachbindung (Alkine, ► Abschn. 16.3) auf.

Ein Aromaten- und Aliphatengemisch stand übrigens Pate für den Namen einer bekannten Tankstellenkette (► Exkurs 16.1)

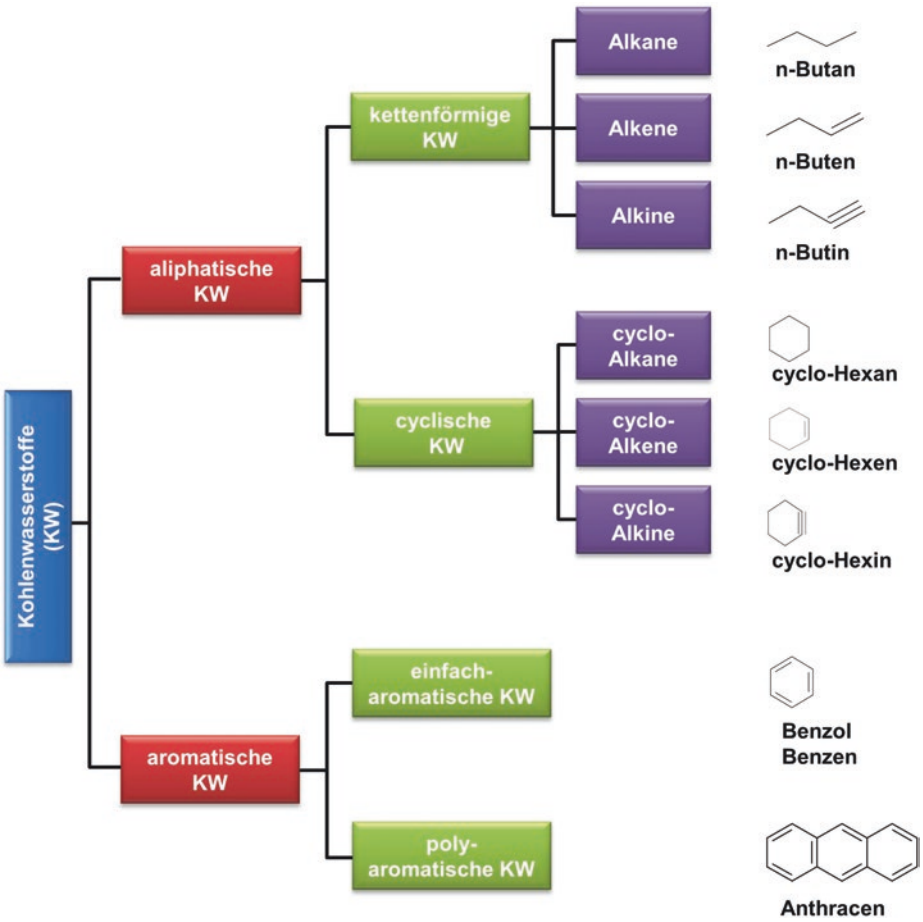


Abb. 16.2 Kohlenwasserstoffe untergliedern sich in aliphatische und aromatische Verbindungsklassen, typische Vertreter der jeweiligen Verbindungsklasse (rechts)

Exkurs 16.1

Aliphaten, Aromaten und ARAL

Die Namensbezeichnung der Tankstellenkette ARAL geht auf ein Ottokraftstoffgemisch zurück, das aus vier Teilen Benzol (**Ar**omat) und sechs Teilen Benzin (**Al**iphatengemisch) bestand. Walter Ostwald, Sohn des Chemikers und Nobelpreisträgers Wilhelm Ostwald, prägte den Markennamen ARAL, indem er die Anfangsbuchstaben **AR** von Aromat und **AL** von Aliphat zusammenfügte (Abb. 16.3). Als Belohnung erhielt er drei Flaschen Wein.

Abb. 16.3 Das Firmenlogo ARAL steht für Aromat und Aliphat (© ARAL)

16

16.1 Alkane – Kohlenwasserstoffe, die ausschließlich Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen aufweisen

Die einfachsten Kohlenwasserstoffe sind die Alkane. Alkane weisen ausschließlich Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Einfachbindungen auf. Von jedem Kohlenstoffatom gehen vier Bindungen aus, von jedem Wasserstoffatom eine. Die Gruppe der Alkane sind die Stammverbindungen der organischen Chemie.

Das einfachste Alkan ist **Methan** mit der Summenformel CH_4, d. h. ein Kohlenstoffatom ist mit vier Wasserstoffatomen verknüpft (Abb. 16.4). Aber Kohlenstoff kann nicht nur mit Wasserstoff Bindungen eingehen, sondern auch mit weiteren Kohlenstoffatomen. Substitution (*substituere*, lat. für ersetzen) einer C-H-Bindung in Methan durch eine C-C-Bindung und vollständiger Absättigung der Valenzen des zweiten Kohlenstoffatoms mit Wasserstoffatomen ergibt **Ethan** mit der Summenformel C_2H_6, Tab. 16.1). Ethan unterscheidet sich von Methan durch eine CH_2- oder **Methylengruppe**. Die nächsthöheren Alkane Propan, Butan, Pentan etc. werden durch Einfügen weiterer CH_2-Gruppen erhalten, Tab. 16.1). Da sich die einzelnen Alkane lediglich um eine CH_2-Gruppe unterscheiden, formen sie eine **homologe Reihe**.

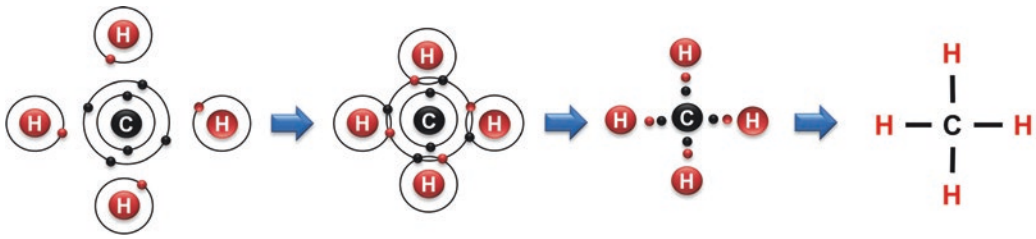
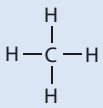
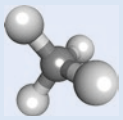
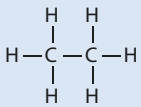
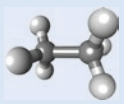
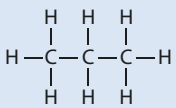
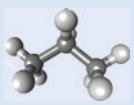
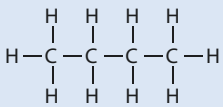
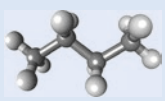
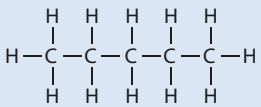
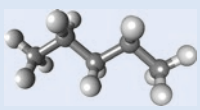
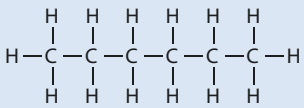
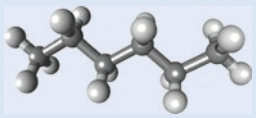
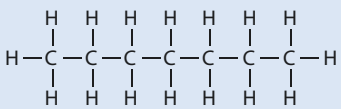
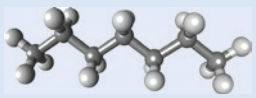
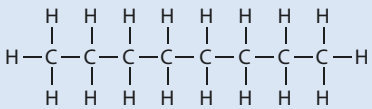
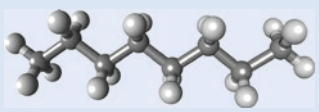
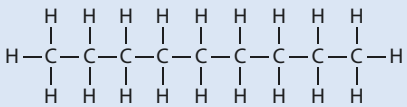
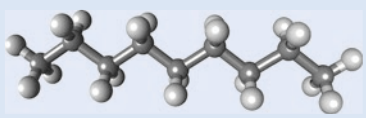
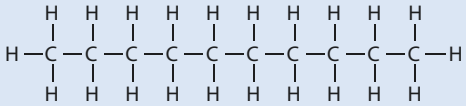
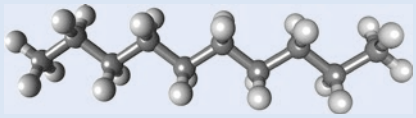


Abb. 16.4 Ein Kohlenstoffatom und vier Wasserstoffatome ergeben Methan (CH_4)

Tab. 16.1 Die homologe Reihe der Alkane

Alkan	Summenformel	Zweidimensionale Strukturformel	Dreidimensionale Kugel-Stab-Struktur
Methan	CH_4		
Ethan	C_2H_6		
Propan	C_3H_8		
Butan	C_4H_{10}		
Pentan	C_5H_{12}		
Hexan	C_6H_{14}		
Heptan	C_7H_{16}		
Octan	C_8H_{18}		
Nonan	C_9H_{20}		
Decan	$C_{10}H_{22}$		

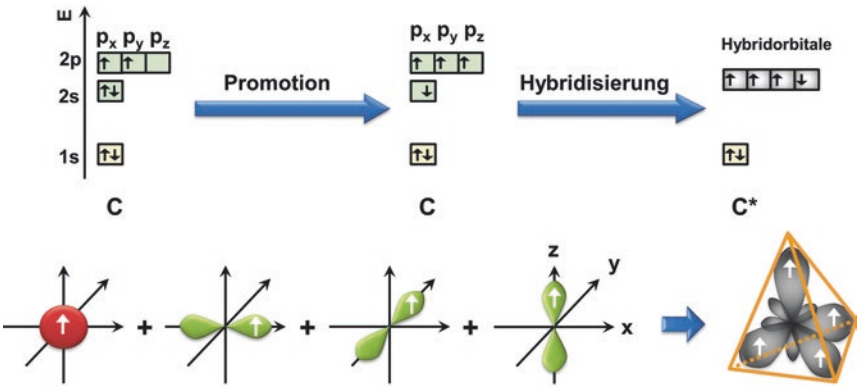


Abb. 16.5 Das 2s-Orbital und die drei 2p-Orbitale bilden vier sp^3-Hybridorbitale

Die allgemeine Summenformel für Alkane lautet C_nH_{2n+2}, wobei n für die Anzahl der Kohlenstoffatome steht. Die allgemeine Summenformel eines Alkans kann auch so gedeutet werden, dass ein Alkan aus n CH_2-Einheiten und je einem Wasserstoffatom am Molekülanfang und -ende besteht.

16.1.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse, Struktur

16.1.1.1 Nomenklatur

Die systematische Namensgebung von chemischen Verbindungen mit internationaler Gültigkeit wird als Nomenklatur bezeichnet. Die Richtlinien hierfür wurden von der IUPAC, der *International Union of Pure and Applied Chemistry* erarbeitet und publiziert. Gemäß IUPAC wurden für die ersten vier Alkane deren Trivialnamen Methan, Ethan, Propan und Butan beibehalten. Die Namen der höheren Alkane Pentan, Hexan, Heptan etc. setzen sich dagegen aus dem jeweiligen griechischen Zahlenwort für die Anzahl der Kohlenstoffatome und der Endung -an zusammen.

Namen, Summen- (▶ Abschn. 5.5.2) und Strukturformel sind in Tab. 16.1 explizit aufgeführt. Während die Strukturformel (▶ Abschn. 16.1.1.3) die Verkettung der einzelnen Atome wiedergibt, berücksichtigen die Kugel-Stab-Modelle zusätzlich die dreidimensionale Anordnung (**Konformation**) der Atome.

16.1.1.2 Bindungsverhältnisse

Kohlenstoff und Wasserstoff bilden aufgrund ähnlicher Elektronegativitäten ($\Delta EN = 0{,}4$) nahezu unpolare Bindungen aus. Kohlenstoff als Element der 4. Hauptgruppe benötigt vier Kovalenzbindungen, Wasserstoff dagegen nur eine, um die stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen (Abb. 16.4). Im Schalenmodell lassen sich die Bindungsverhältnisse von Methan anschaulich darstellen. Während das Schalenmodell H-C-H-Bindungswinkel von 90° nahelegt, bestätigt das Orbitalmodell die Befunde der Neutronenbeugung, dass alle vier Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen einen H-C-H-Bindungswinkel von 109,5° einschließen.

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms im Grundzustand ist $1s^2 2s^2 2p^2$ (Abb. 16.5, links). Somit stünden nur zwei ungepaarte Elektronen (p_x, p_y) für die Ausbildung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen zur Verfügung. Außerdem würde der H-C-H-Bindungswinkel 90° betragen, da p-Orbitale rechtwinklig zueinander angeordnet sind.

Hybridisierung, d.h. die Verschmelzung des 2s- und der drei 2p-Orbitale zu vier gleichwertigen Hybridorbitalen führt aus dem Dilemma. Was hat man sich darunter vorzustellen? Der Energieunterschied zwischen dem 2s und den 2p-Orbitalen ist relativ klein, sodass durch geringen Energieaufwand ein Elektron aus dem 2s- in das leere $2p_z$-Orbital promoviert wird. Jetzt stehen zwar vier einfach besetzte Orbitale bereit (Abb. 16.5, Mitte), allerdings von unterschiedlicher Gestalt (s-, p-Orbitale). Im zweiten Schritt, der Hybridisierung, vermischen sich das kugelförmige s-Orbital und die drei hantelformigen p-Orbitale zu vier sp^3-Hybridorbitalen. Die mit je einem Elektron halb gefüllten Hybridorbitale stoßen sich wechselseitig ab und nehmen dadurch im dreidimensionalen Raum den größtmöglichen Abstand zueinander ein. Die großen Orbitallappen zeigen deshalb in die Ecken eines Tetraeders (griech. für Vierflächner, Abb. 16.6, links). Überlappung der vier halb gefüllten Hybridorbitale mit den halb gefüllten s-Orbitalen der Wasserstoffatome ergeben vier mit je zwei Elektronen gesättigte Molekülorbitale (Abb. 16.6, Mitte). Das Ergebnis ist ein Tetraeder mit vier Wasserstoffatomen an den Ecken und dem C-Atom in der Mitte (Abb. 16.6 rechts).

Der Energieaufwand für die Hybridisierung der Orbitale des Kohlenstoffs ist weitaus geringer als der Energiegewinn, der durch die Ausbildung von vier anstatt von zwei C-H-Kovalenzbindungen auftritt. Das „hybridisierte" Methanmolekül stellt somit einen energetisch günstigen Zustand dar.

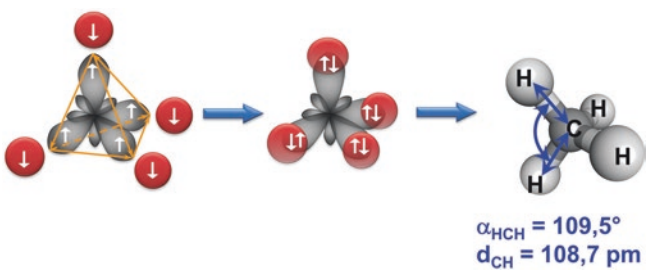


Abb. 16.6 Die sp^3-Hybridorbitale des Kohlenstoffs überlappen mit den 1s-Orbitalen der H-Atome zu Methan

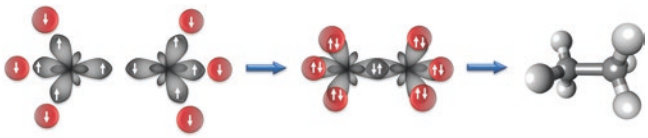


Abb. 16.7 Ausbildung einer C-C-Einfachbindung durch Überlappung zweier sp^3-Hybridorbitale

Die Neutronenbeugunganalyse ergibt für Ethan (C_2H_6 oder $H_3C\text{-}CH_3$), dass alle C-H-Bindungslängen 109,5 pm lang sind und der C-C-Abstand 154 pm beträgt. Sämtliche Bindungen der Kohlenstoffatome weisen eine tetraedrische Geometrie auf (Abb. 16.7, rechts).

Im Ethanmolekül überlappen je ein sp^3-Hybridorbital der beiden Kohlenstoffatome zu einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung (Abb. 16.7, Mitte). Die übrigen drei sp^3-Hybridorbitale der beiden Kohlenstoffatome überlappen mit den 1s-Orbitalen von insgesamt sechs Wasserstoffatomen. Geometrisch ausgedrückt, verknüpfen sich zwei Tetraeder über eine Ecke zu einem Ethanmolekül.

Strukturelle Elemente von Alkanen

- Die Orbitale der Kohlenstoffatome in Alkanen sind sp^3-hybridisiert.
- sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatome bilden vier kovalente Bindungen aus.
- sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatome weisen eine tetraedrische Umgebung auf.
- Bindungswinkel in Alkanen betragen näherungsweise 109,5°.
- C-H-Bindungen haben eine Länge von 109 pm.
- C-C-Einfachbindungen haben eine Länge von 154 pm.
- Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen sind frei drehbar.
- Im energetischen Grundzustand ordnen sich Kohlenstoff- und Wasserstoffatome so an, dass sie größtmöglichen Abstand zueinander aufweisen.

Da sp^3-Hybridorbitale rotationssymmetrisch sind, ist auch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung rotationssymmetrisch entlang der C-C-Bindungsachse, d. h. die CH_3-Gruppen in Ethan sind frei um die C-C-Einfachbindung drehbar. Frei drehbare, rotationssymmetrische Bindungen werden in der organischen Chemie als **σ-Bindungen** bezeichnet. Im energetischen Grundzustand stehen die Wasserstoffatome des Ethans auf Lücke. Es bedarf eines geringen Energieaufwands von 12 kJ/mol, um die Wasserstoffatome auf Deckung zu bringen. Bei der ekliptischen (*eclipsed*) Konformation (H-Anordnung auf Deckung) stoßen sich die Elektronenwolken der Wasserstoffatome gegenseitig ab. Beim Drehen einer CH_3-Gruppe um die C-C-Einfachbindung wird bei einem Drehwinkel von 60°, 180° und 300° die eklipitsche Konformation, bei 0°, 120°, 240° und 360° die gestaffelte (*staggered*) Konformation erhalten. Der Drehwinkel gibt an, um wie viel Grad die hintere

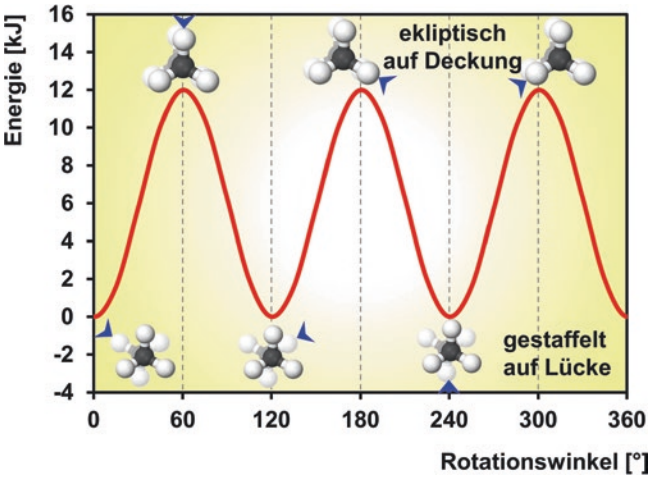


Abb. 16.8 Änderung der inneren Energie des Ethans in Abhängigkeit von der Drehung um die C-C- Einfachbindung

CH_3-Gruppe aus dem energetischen Grundzustand im Urzeigersinn um die C-C-Bindungsachse gedreht wurde (Abb. 16.8).

Alkane mit ekliptischer und gestaffelter Konformation haben natürlich die gleiche Summenformel und werden deshalb als **Isomere** (▶ Abschn. 16.7.1) bezeichnet. Isomere, die die gleichen Atomverknüpfungen, aber unterschiedliche räumliche Position der Atome aufweisen, werden **Konformationsisomere** genannt. Durch Rotation um Atombindungsachsen lassen sich Konformationsisomere ineinander überführen, ohne dass eine Bindung gebrochen werden muss.

Die höheren Alkane Propan, Butan, Pentan, Hexan (Tab. 16.1) etc. weisen die gleichen Strukturelemente wie Methan oder Ethan auf. Sämtliche Kohlenstoffatome sind sp^3-hybridisiert und werden somit tetraedrisch von den jeweils gebundenen Atomen umgeben, wodurch gewinkelte Kohlenstoffketten entstehen (Abb. 16.9).

16.1.1.3 Struktur

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, Molekülstrukturen zu visualisieren. Die einzelnen Darstellungen weisen unterschiedliche Informationsdichte auf und erlauben Aussagen über die räumliche Anordnung der Atome (Keilstrichformel, Newman-Modell, 3D-Modelle), die Raumerfüllung des Moleküls (Kalottenmodell) oder eine schnelle Kommunikation für Reaktionsverläufe (Skelettformel, Halbstrukturformel)

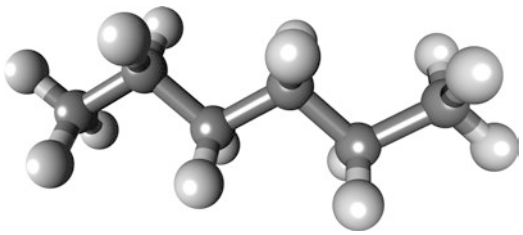
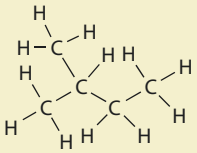
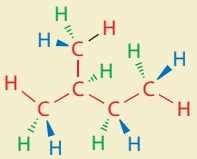


Abb. 16.9 Zick-Zack-Anordnung der Kohlenstoffkette des Hexans

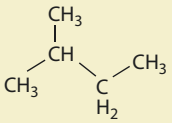
Darstellung von Molekülen



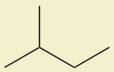
Die zweidimensionale **Strukturformel** oder **Valenzstrichformel** von z. B. 2-Methylbutan mit allen Wasserstoffatomen wiederzugeben, ist auf Dauer nicht nur mühsam, sondern kann auch unübersichtlich sein. Die dreidimensionale Struktur (Stereochemie) des Moleküls kann nicht erkannt werden.



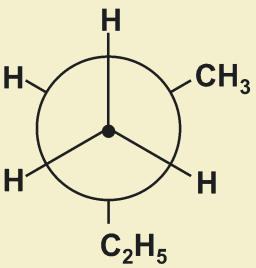
Die **Keilstrichformel** oder Keilstrichschreibweise ist eine Modifikation der Strukturformel. Sie zeigt nicht nur, welche Atome miteinander verbunden sind, sondern verdeutlicht auch die räumliche Anordnung der einzelnen Atome. Gefüllte Keile (blau) weisen aus der Papierebene heraus, d. h. die Atome liegen vor der Papierebene. Gestrichelte Keile (grün) weisen hinter die Papierebene. Atome, die mit einfachen Strichen (rot) verbunden sind, liegen in der Papierebene. Die Keilstrichschreibweise wird gerne auch in Verbindung mit der **Skelettformel** angewandt.



Übersichtlicher ist da die **Halbstrukturformel**. Das Kohlenstoffgerüst ist gut erkennbar und der Schreibaufwand hält sich in Grenzen. Allerdings ist die Verkettung der Wasserstoffatome mit den Kohlenstoffatomen nicht so explizit widergegeben wie in der Strukturformel.



Die **Linienformel** oder **Skelettformel** ist quasi die Stenographie des organischen Chemikers. Die Formel gibt ausschließlich das Kohlenstoffgerüst der Verbindung wieder. Striche stellen C-C-Einfachbindungen dar, Ecken und Enden stehen für Kohlenstoffatome. Wasserstoffatome werden nicht gezeichnet. Von jedem Kohlenstoffatom, jeder Ecke müssen vier Bindungen ausgehen, somit kann auf die Anzahl der Wasserstoffatome, die mit den einzelnen Kohlenstoffatomen verbunden sind, leicht geschlossen werden. Heteroatome (O, Cl, N, …) müssen in Linienformeln angegeben werden.

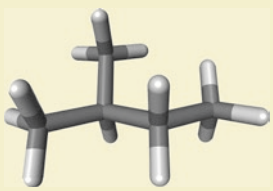


Bei der **Newman-Projektion** oder dem **Newman-Modell** wird eine C-C-Einfachbindung senkrecht zur Papierebene gestellt. Das vordere Kohlenstoffatom wird als Punkt, das hintere als Kreis dargestellt. Die Bindungen des vorderen Kohlenstoffatoms gehen somit vom Punkt aus, die Bindungen des hinteren Kohlenstoffatoms beginnen am Kreis. Diese Darstellung eignet sich insbesondere zur Darstellung von Konformeren, wie das gestaffelte und das ekliptische Ethan (◘ Abb. 16.8).

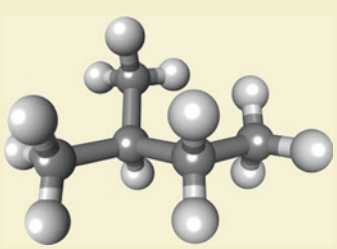
16

Dreidimensionale Modelle oder 3D-Modelle zeichnen sich durch ihre plastische Visualisierung der Atomanordnungen aus. Auf einen Blick entsteht ein Gefühl für die Struktur und Größe eines Moleküls. Allerdings sind diese Darstellungen nur mühsam zu zeichnen. Es gibt jedoch leistungsfähige Software – oft sogar als Freeware im Internet erhältlich – mit der aus einer Skelettformel durch ein paar Mausklicks publizierfähige, dreidimensionale Moleküldarstellungen generiert werden können.

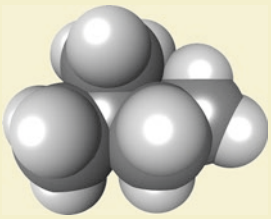
Dreidimensionale Darstellung von Molekülen



Das **Stäbchen**-- oder **Zylindermodell** erlaubt eine sehr plastische Darstellung der Stereochemie, d. h. der räumlichen Atomverknüpfungen. Bindungen oder Atome werden in Form von Stäben resp. Zylindern simuliert. Beim Stäbchenmodell werden stets alle Atome inklusiv der Wasserstoffatome dargestellt. Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen den proportionalen Verhältnissen im Molekül. Da die einzelnen Atome in der gleichen Stärke wie die Bindungen dargestellt werden, ist das Stäbchenmodell sehr übersichtlich und setzt den Fokus auf das Skelett der chemischen Verbindung.



Im **Kugel-Stab-Modell** oder **Ball & Sticks-Modell** werden die Atome durch Kugeln und die Bindungen durch Stäbe wiedergegeben. Es ist eine sehr plastische Darstellung des Moleküls, da sowohl Kohlenstoffgerüst als auch weiter entfernte Strukturen auf einen Blick erfasst werden können. Das Kugel-Stab-Modell ist ein Übergang vom Stäbchen- zum Kalottenmodell. Es erlaubt Aussagen über räumliche Strukturen und vermittelt eine Vorstellung über den Raumbedarf eines Moleküls.



Im **Kalottenmodell** oder **Space-Filling-Modell** wird die Atomgröße durch unterschiedliche Durchmesser der Kalotten simuliert. Bindungsabstände, -winkel und Atomgröße stehen in richtiger Relation zu den tatsächlichen Verhältnissen des Moleküls. Kalottenmodelle eignen sich zur Darstellung der Raumerfüllung von Molekülen. Am Kalottenmodell erkennt man, welche Atome exponiert sind und somit von Reagenzien leicht angegriffen werden. Bindungen sind nicht erkennbar. Kalottenmodelle geben am besten die räumlichen Verhältnisse eines Moleküls wieder, sind allerdings oft unübersichtlich und schwer zu zeichnen.

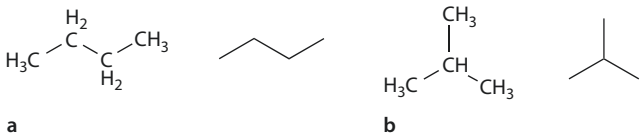


Abb. 16.10 Die beiden Konstitutionsisomere des Butans

16.1.2 Konstitutionsisomere und Nomenklatur

Die Moleküle n-Butan (Abb. 16.10) und 2-Methylpropan (b) weisen beide die Summenformel C_4H_{10}, aber unterschiedliche Strukturformeln auf. Um die unterschiedliche Verknüpfung der Kohlenstoffatome explizit zu zeigen, wurden die Skelettformeln mit angegeben.

Das Phänomen, dass Moleküle unterschiedliche Strukturformeln bei gleicher Summenformel aufweisen, wird **Konstitutionsisomerie** (▶ Abschn. 16.7.2) oder **Strukturisomerie** genannt. Die Strukturen unterscheiden sich in der Art der Verkettung der Kohlenstoffatome. Die verschiedenen Strukturen können nur durch Bindungsbruch ineinander übergeführt werden. Werden die Moleküle mit den Bausteinen eines Molekülbaukastens zusammengesteckt, dann muss umgesteckt werden, um von einem Konstitutionsisomer zum anderen zu gelangen. Konstitutionsisomere unterscheiden sich in den physikalischen Eigenschaften und sind diskrete, isolierbare Chemikalien, die in Reinform im Handel erworben werden können. Konstitutionsisomere des Pentans mit einigen Eigenschaften sind in Tab. 16.3 zusammengestellt.

Die Anzahl möglicher Strukturisomere nimmt mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen (n) exponentiell zu (Abb. 16.11). Gibt es für Pentan (C_5H_{12}) lediglich drei Strukturisomere, dann sind es für Decan ($C_{10}H_{22}$) bereits 75 und für $C_{20}H_{42}$ schon 366.319.

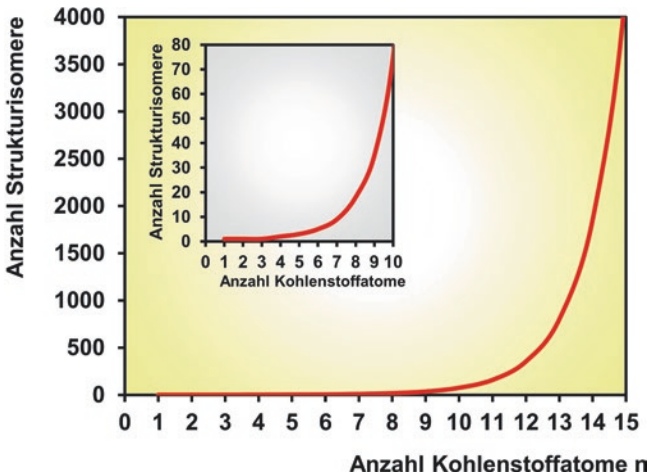


Abb. 16.11 Mit steigender Kohlenstoffzahl nimmt die Anzahl an Strukturisomeren exponentiell zu

16.1.2.1 IUPAC-Nomenklatur

Prinzipiell setzt sich nach der IUPAC-Nomenklatur der Name einer organischen Verbindung aus drei Komponenten zusammen: dem Präfix, der die Substituenten spezifiziert, dem Stamm, der angibt wie viele C-Atome der Stamm beinhaltet und dem Suffix, der die Produktfamilie charakterisiert:

- Präfix: Welche Substituenten?
- Stamm: Wie viele Kohlenstoffatome?
- Suffix: Welche Produktfamilie?

16.1.2.2 Substituenten, Alkylgruppen, Radikale

Alle Gruppen und Atome, die mit einer Kohlenstoffstammkette verknüpft sind, werden mit Ausnahme von Wasserstoff als **Substituenten** bezeichnet. Substituenten, die sich von Alkanen ableiten, werden als **Alkylreste** oder Alkylgruppen bezeichnet.

Die Nomenklatur der Alkylreste besteht aus dem Stamm und dem **Suffix -yl**. In der Formelschreibweise werden Alkylsubstituenten durch die Abkürzung **R** symbolisiert. Alkylreste weisen ein Elektronenseptett und somit ein ungepaartes Elektron auf. Das radikalische Kohlenstoffatom ist sp^3-hybridisiert. Das ungepaarte Elektron wird in der Formelschreibweise mit einem Punkt symbolisiert, z. B. $CH_3\cdot$ für ein Methylradikal (Abb. 16.12).

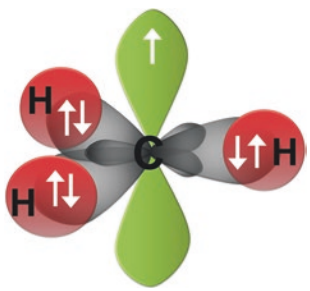


Abb. 16.12 Methylradikal ($CH_3\cdot$) mit einfach besetztem p_z-Orbital des Kohlenstoffatoms

Organische Molekülfragmente, denen ein Elektron zur Achterschale fehlt, sind hochreaktiv, weshalb sie auch als **Radikale** bezeichnet werden und nicht isoliert werden können.

Von einigen Alkylresten wie z. B. Isopropyl sind nach wie vor die Trivialnamen gebräuchlich. Tab. 16.4 gibt einige häufige Alkylreste wieder.

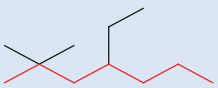
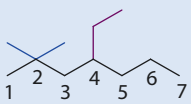
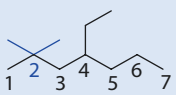
Nehmen wir z. B. die Verbindung 2-Methylbutan (Tab. 16.3), dann ist 2-Methyl der Präfix, but (Butan, 4 C-Atome) die Stammbezeichnung und -an steht für die Produktfamilie der Alkane. Die Hauptregeln für die systematische IUPAC-Bezeichnung von Kohlenwasserstoffen werden an der Verbindung 4-Ethyl-2,2-dimethylhexan erklärt (Tab. 16.2).

16.1.3 Vorkommen, physikalische Eigenschaften, Verwendung

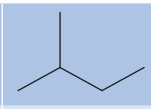
16.1.3.1 Vorkommen

Die zweifelsfrei wichtigsten Quellen für Alkane sind Erdgas und Erdöl. Nordsee-Erdgas enthält 89 % Methan, 8 % Ethan, Propan, Butan und 3 % Stickstoff. Russisches Erdgas weist sogar einen Methangehalt von bis zu 99 % auf. Methan wird in großen Mengen als Biogas durch Vergärung von Biomasse wie Mist, Gülle, Klärschlamm, Pflanzen etc. erhalten. Die Erdatmosphäre enthält etwa

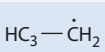
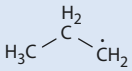
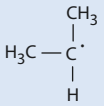
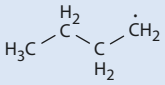
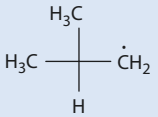
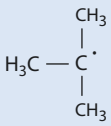
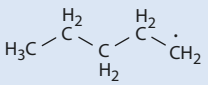
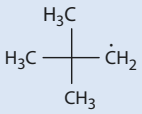
Tab. 16.2 Die wichtigsten IUPAC-Regeln zur Bezeichnung von substituierten Alkanen am Beispiel von 4-Ethyl-2,2-dimethylhexan

Regel	Beispiel	IUPAC-Bezeichnung
Ermittle die längste Kohlenstoffkette im Molekül: Stamm + Suffix		-heptan
Nummeriere die Kohlenstoffkette, sodass das erste substituierte C-Atom eine möglichst niedrige Ziffer erhält		
Benenne die Substituenten, die mit der Stammkette verknüpft sind: Präfix		Methyl und Ethyl
Substituentenpositionen werden durch vorangestellte Ziffern gekennzeichnet		2-Methyl, 4-Ethyl
Treten Substituenten mehrfach auf, werden griechische Zahlenwörter vorgestellt: di = 2, tri = 3, tetra = 4, penta = 5, hexa = 6 und die Substituentenposition entsprechend oft wiederholt		2,2-Dimethyl
Der Name des Alkans wird so geschrieben, dass die Substituenten mit Anknüpfungspunkt *alphabetisch* aufgelistet werden und dann der Name des Kohlenwasserstoffs folgt. Das griechische Zahlenwort fällt nicht unter die alphabetische Betrachtung.		4-Ethyl-2,2-dimethylheptan

Tab. 16.3 Konstitutionsisomere des Pentans. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

Skelettformel			
IUPAC-Name	Pentan	2-Methylbutan	2,2-Dimethylpropan
Trivialname	n-Pentan	Isopentan	Neopentan
Smp. [°C]	–130	–159	–17
Sdp. [°C]	36	28	10
Dichte [g/ml]	0,63	0,62	0,61 (flüssig)
Brechungsindex	1,358	1,354	1,347 (flüssig)

Tab. 16.4 Oft verwendete Alkylreste R mit Strukturformeln und Trivialnamen

IUPAC-Name	Trivialname	Summenformel	Strukturformel
Methyl		$CH_3\cdot$	
Ethyl		$C_2H_5\cdot$	
Propyl		$C_3H_7\cdot$	
1-Methylethyl	Isopropyl	*iso*-$C_3H_7\cdot$	
Butyl		$C_4H_9\cdot$	
2-Methylpropyl	Isobutyl	$C_4H_9\cdot$	
1,1-Dimethylethyl	*tert*-Butyl	tert-$C_4H_9\cdot$	
Pentyl		$C_5H_{11}\cdot$	
2,2-Dimethylpropyl	Neopentyl	*neo*-$C_5H_{11}\cdot$	

2 ppm Methan, Tendenz steigend – problematisch, da Methan ein 25-mal stärkeres Treibhausgas als Kohlendioxid ist und somit ganz erheblich zur Klimaerwärmung beiträgt. In gefrorenem Wasser eingelagertes Methan, sogenanntes Methanhydrat, lagert in großen Mengen auf dem Meeresgrund und in arktischen Permafrostböden. Die Vorkommen übersteigen bei weitem alle bekannten Erdöl-, Erdgas- und Kohlevorkommen. Bisher können diese nicht kommerziell ausgebeutet werden (▶ Abschn. 16.6.6).

Erdöl ist ein Gemisch aus Hunderten Kohlenwasserstoffen. Die Zusammensetzung ist von Fundort zu Fundort verschieden (▶ Abschn. 16.6.1). In Raffinerien wird Erdöl in 50 m hohen Destillationskolonnen in Fraktionen unterschiedlicher Siedepunkte aufgespalten. Die wichtigsten Fraktionen sind Flüssiggas (Methan, Ethan Propan, Butan, C_1–C_4), Petrolether mit fünf bis sechs Kohlenstoffatomen (C_5–C_6), Benzin (C_6–C_{10}), Kerosin (C_{11}–C_{16}), Dieselöl (C_{14}–C_{20}), Paraffin (C_{20}–C_{28}), Schweröl (C_{20}–C_{30}) und Bitumen ($C_{>30}$) (▶ Abschn. 16.6.5.1). Durch weitere Reinigungsprozesse wie Destillation und Filtration über Molekularsiebe können aus den einzelnen Fraktionen reine Alkane isoliert werden. Langkettige Alkane müssen synthetisch hergestellt werden, da sie nur geringe Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften aufweisen.

16.1.3.2 Physikalische Eigenschaften

Die C-H-Bindungen in Alkanen sind unpolar, sodass keinerlei Dipol-Dipol-Kräfte vorliegen und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen ausschließlich über die schwachen Van-der-Waals-Kräfte erfolgen (▶ Abschn. 6.1.3). Van-der-Waals-Kräfte nehmen mit steigender Kettenlänge und zunehmender Moleküloberfläche zu, sodass mit zunehmender Kohlenstoffanzahl Schmelz- und Siedepunkt ansteigen (Abb. 16.13). Da verzweigte Alkane kompakter sind und somit weniger Moleküloberfläche aufweisen, besitzen sie einen geringeren Siedepunkt als unverzweigte Alkane. So fällt beispielsweise der Siedepunkt von n-Pentan (36 °C) über 2-Methylbutan (28 °C) zu 2,2-Dimethylpropan (10 °C) bei gleicher Summenformel (C_5H_{12}) und somit gleicher molarer Masse (M = 72,15 g/mol). Für die n-Alkane Methan, Ethan, Propan und Butan liegt der Siedepunkt unter 0 °C, sodass diese bei Normalbedingungen gasförmig sind. Die physikalischen Eigenschaften wichtiger Alkane sind in Tab. 16.5 zusammengestellt.

Der Schmelzpunkt der n-Alkane weist keinen so stetigen Verlauf auf wie der der Siedepunkte (Abb. 16.13). Die

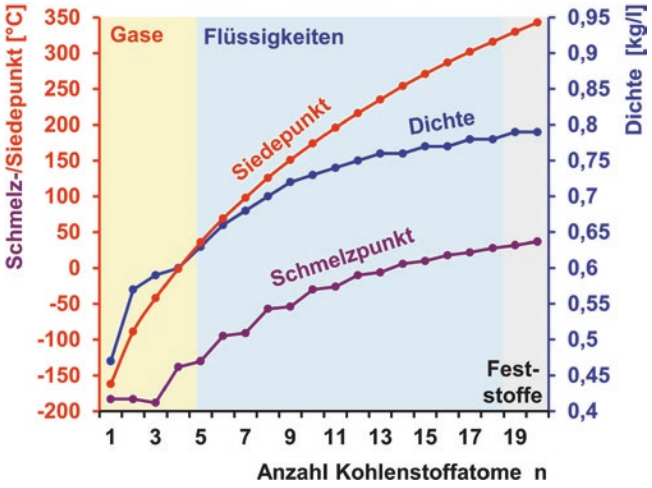


Abb. 16.13 Siedepunkt-, Schmelzpunkt- und Dichteverlauf der Alkane mit zunehmender Kohlenstoffzahl n

Schmelzpunkte benachbarter geradzahliger und ungeradzahliger Alkane unterscheiden sich nur um wenige Grad Celsius, während der Anstieg zum nächsten geradzahligen Alkan wieder erheblich ist. So ist der Sprung der Schmelzpunkte von Octan (−57 °C) zu Nonan (−54 °C) lediglich 3 °C, während der zu Decan (−30 °C) 24 °C beträgt. Dadurch entsteht ein treppenartiger Verlauf der Schmelzpunktkurve.

16.1.3.3 Verwendung

Methan, ein farb-und geruchloses Gas, verbrennt mit Luft zu Kohlendioxid und Wasser und hat dabei einen Heizwert von 36.000 kJ/m³ gleichbedeutend mit 10 kWh/m³. Erdgas deckt heute ca. 25 % des Weltenergiebedarfs. Als Hauptbestandteil von Stadt- oder Heizgas wird es vorwiegend zum Beheizen von Gebäuden verwendet. Da der Transport via Pipeline sehr aufwändig ist, wurde ein Verfahren zum Transport von flüssigem Erdgas entwickelt. Die Verflüssigung des Methans erfolgt durch Abkühlen auf −162 °C. Verflüssigtes Erdgas weist eine Dichte von ca. 0,5 kg/l und eine Energiedichte von 24.000 kJ/l oder 48.000 kJ/kg auf.

Flüssigerdgas, sogenanntes LNG (engl. für *liquified natural gas*), hat die 600-fache Energiedichte im Vergleich zu Erdgas bei 1 bar. Die LNG-Technologie kommt insbesondere dann zum Einsatz, wenn Pipelines aufgrund von geologischen oder politischen Verhältnissen nicht realisierbar sind. Erdgasquellen können damit unabhängig von einem Pipelinenetz erschlossen werden. Der Transport erfolgt mit LKWs und über weite Strecken per Schiff (Abb. 16.14). Der LNG-Anteil am weltweit verbrauchten Erdgas beträgt derzeit ca. 10 %.

In der chemischen Industrie dient Methan als wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Methanol, Blausäure und Ethin (Acetylen).

Ethan kann ebenfalls für Heizzwecke verwendet werden. Ethan ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Ethen

Tab. 16.5 Physikalische Eigenschaften von Alkanen Daten aus: PubChem-Open Chemistry Database

Alkan	n	Summenformel	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Dichte [kg/l]
Methan	1	CH_4	−183	−162	0,42(fl.)
Ethan	2	C_2H_6	−183	−89	0,54(fl.)
Propan	3	C_3H_8	−188	−42	0,58(fl.)
Butan	4	C_4H_{10}	−138	−1	0,60(fl.)
Pentan	5	C_5H_{12}	−130	36	0,63
Hexan	6	C_6H_{14}	−95	69	0,66
Heptan	7	C_7H_{16}	−91	98	0,68
Octan	8	C_8H_{18}	−57	126	0,70
Nonan	9	C_9H_{20}	−54	151	0,72
Decan	10	$C_{10}H_{22}$	−30	174	0,73
Undecan	11	$C_{11}H_{24}$	−26	196	0,74
Dodecan	12	$C_{12}H_{26}$	−10	216	0,75
Tridecan	13	$C_{13}H_{28}$	−5	235	0,76
Tetradecan	14	$C_{14}H_{30}$	6	254	0,76
Pentadecan	15	$C_{15}H_{32}$	9	270	0,77
Hexadecan	16	$C_{16}H_{34}$	18	287	0,77
Heptadecan	17	$C_{17}H_{36}$	22	302	0,78
Octadecan	18	$C_{18}H_{38}$	28	316	0,78
Nonadecan	19	$C_{19}H_{40}$	32	330	0,78
Eicosan	20	$C_{20}H_{42}$	37	343	0,79

Abb. 16.14 LNG-Tankschiffe transportieren verflüssigtes Erdgas (© donvictori0/Fotolia)

(Ethylen), woraus Polyethylen (PE, ▶ Abschn. 22.2.1) hergestellt wird. Aus Ethen können auch Acetaldehyd und Essigsäure großtechnisch hergestellt werden.

Propan und **Butan** sind Hauptbestandteile von Flüssiggas (LPG für engl. *liquid petroleum gas*). Flüssiggas, auch als Autogas bezeichnet, lässt sich bereits bei geringem Druck verflüssigen. In Deutschland gab es 2016 mehr als 7300 Autogastankstellen und über 475.000 Autogasfahrzeuge. Flüssiggas verbrennt schadstoffarm und ist aufgrund der aktuell geringen Besteuerung wirtschaftlicher als Benzin oder Diesel. Campinggaskocher, Feuerzeuge und Gaslampen werden mit LPG-gefüllten Kartuschen betrieben (Abb. 16.15).

Propan und Butan dienen auch als Kältemittel für Kühlschränke, Wärmepumpen und Klimaanlagen in Autos sowie als Treibgas in Sprühdosen. Propan wird zur Erzeugung von Propen (Propylen) benötigt, aus dem der Kunststoff Polypropylen (PP, ▶ Abschn. 22.2.2) hergestellt wird. Butan ist die Grundlage für Butadien, das zum Großteil für synthetischen Kautschuk benötigt wird.

Alkane mit fünf bis acht Kohlenstoffatomen (Pentan bis Octan) sind farblose, leichtflüchtige und hochentzündliche Flüssigkeiten mit einer Dichte von ca. 0,65 kg/l. Sie werden zum einen als Lösemittel, aber hauptsächlich als Benzin für Verbrennungsmotoren verwendet (Abb. 16.16). Allein in Deutschland werden ca. 20 Mio. Tonnen Benzin jährlich verbraucht. Entscheidend für die Qualität des Benzins ist die Oktanzahl. Generell gilt, dass verzweigte Alkane die Oktanzahl erhöhen und geradkettige diese erniedrigen. 2,2,4-Trimethylpentan weist als Referenzsubstanz eine Oktanzahl von 100 auf. Die Oktanzahl ist eine Kennziffer

Abb. 16.15 Propan/Butan-Campingbrenner (© full image/Fotolia)

Abb. 16.16 Zapfsäulen für Benzin (C_6–C_{10}) und Diesel (C_{14}–C_{20}) (© ARAL)

für die Klopffestigkeit eines Ottokraftstoffes (▶ Abschn. 16.6.5.4). Kraftstoffe mit hoher Oktanzahl verhindern eine vorzeitige Entzündung des Kraftstoff-/Luft-Gemisches bei der Verdichtung im Kolbenraum, was einen geringeren Wirkungsgrad des Motors zur Folge hätte.

Alkane von Nonan bis Hexadecan sind klare Flüssigkeiten mit zunehmender Viskosität und Hauptbestandteil von Kerosin und Diesel. Kerosin dient als Flugzeugtreibstoff (Abb. 16.17); es siedet bei 175–280 °C, Diesel bei 200–350 °C. Der Flammpunkt – die niedrigste Temperatur, bei der sich über einem Stoff ein entflammbares Gasgemisch bildet – steigt von Benzin (−25 °C) über Kerosin (50 °C) zu Diesel (80 °C) an. Während sich Benzin bei Zimmertemperatur leicht entzündet, ist Kerosin nur schwer und Diesel so gut wie gar nicht entzündbar.

Bei Dieselkraftstoffen wird zwischen Winterdiesel und Sommerdiesel unterschieden. Sommerdiesel beinhaltet einen relativ hohen Anteil langkettiger Alkane, die bereits bei −10 °C auskristallisieren, sodass bei tiefen Temperaturen der gesamte Dieseltreibstoff versulzt und Kraftstoffleitungen, -pumpe und -filter verstopfen. Ab Mitte November bis Ende Februar stellen dehalb in den deutschsprachigen Ländern die Tankstellen auf Winterdiesel um, das erst unter −22 °C versulzt. Winterdiesel enthält höhere Anteile an Alkanen im kurzkettigen Bereich (C_{10}–C_{12}) als Sommerdiesel.

Alkane ab 18 Kohlenstoffatome sind Feststoffe. Sie sind Bestandteile von Schmierölen und -fetten. Sie weisen eine antikorrosive Wirkung auf, da aufgrund ihrer hydrophoben Natur Metalle vor Wasserangriff geschützt werden. Paraffinöle und Paraffine – geradkettige Alkangemische mit 18–32 Kohlenstoffatomen – weisen je nach Anzahl an Kohlenstoffatomen flüssige oder feste Konsistenz auf. Von Weichparaffin über Tafelparaffin hin zum Hartparaffin steigt die Erweichungstemperatur von 40 auf 60 °C an. Sie finden in Haushaltsreinigern, Wachsmalstiften, Schuhcremes, Möbelpolituren und kosmetischen Produkten zur Verbesserung der Glanzbildung (Gloss, Abb. 16.18) und in Salben (Vaseline) Verwendung. Eine Paraffinschicht schützt Käsesorten wie z. B. Bonbel® vor dem Austrocknen. Die Hauptanwendung für Paraffine ist jedoch Kerzenwachs wie z. B. für Teelichter.

Bitumen ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, deren Moleküle aus mehr als 30 Kohlenstoffatomen bestehen. Bitumen verbleibt als Rückstand der Erdöldestillation. Es weist keinen definierten Schmelzpunkt auf und seine Viskosität ist stark temperaturabhängig. In Deutschland wurden 2010 ca. 3,4 Mio. Tonnen Bitumen produziert. Bitumen wird in großen Mengen im Straßenbau in Abmischungen mit Split und Kunststoff zum Asphaltieren von Straßen verwendet. In Wasser emulgiertes Bitumen lässt sich im Gegensatz zu Straßenbitumen kalt verarbeiten. Kunststoffmodifizierte Bitumenemulsionen werden beispielsweise zur Abdichtung von Kelleraußenwänden gegen Wassereintritt eingesetzt.

Abb. 16.17 Betanken eines Flugzeuges mit Kerosin (© chalabala/Fotolia)

Abb. 16.18 Paraffinöle verleihen Lippenstiften außergewöhnlichen Glanz (© sergeylay/Fotolia)

16.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxidation, Pyrolyse, Halogenierung

Aufgrund ihres unpolaren Charakters und der energiearmen Einfachbindungen sind Alkane reaktionsträge. Nicht umsonst leitet sich der Ausdruck Paraffine, den wir heute für C_{18} bis C_{32}-Alkane verwenden, von dem lateinischen Ausdruck *parum affinis* für wenig reaktionsfähig ab. Diesem Umstand haben wir es zu verdanken, dass sich Erdgas und Erdöl über zig Mio. Jahre im Erdinneren konserviert haben. Selbst mit starken Laugen, Säuren und Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat reagieren Alkane bei Raumtemperatur nicht. Erst bei höheren Temperaturen oder UV-Einstrahlung sind Oxidation und Halogenierung von Alkanen möglich. Generell gilt, dass verzweigte Alkane reaktionsfreudiger sind als geradkettige.

16.1.4.1 Oxidation

Alkane verbrennen mit Luftsauerstoff nach erfolgter Initialzündung unter starker Wärmeentwicklung. Die freigesetzte Energie wird zum Heizen von Gebäuden, zum Antrieb von Fahrzeugen und zur Erzeugung von elektrischer Energie in Erdgaskraftwerken genutzt.

Bei der vollständigen Verbrennung von Alkanen mit Luftsauerstoff werden stöchiometrische Mengen an Kohlendioxid und Wasser freigesetzt. So reagiert ein Molekül Methan mit zwei Molekülen Sauerstoff unter Freisetzung von 883 kJ/mol Verbrennungswärme zu zwei Molekülen Wasser und einem Molekül Kohlendioxid.

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O + 883\ \text{kJ/mol}$$

$$C_2H_6 + 3{,}5\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 6\ H_2O + 1.542\ \text{kJ/mol}$$

$$C_8H_{18} + 12{,}5\ O_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 9\ H_2O + 5.470\ \text{kJ/mol}$$

Pro Mol Ethan werden bei der vollständigen Verbrennung 1542 kJ freigesetzt. Generell gilt, dass pro Mol oxidierter CH_2-Gruppe

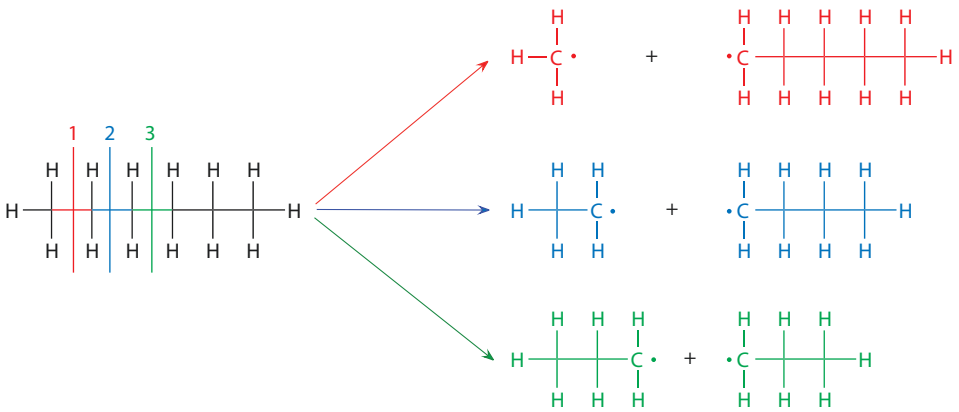


Abb. 16.19 Homolytische Spaltung von Hexan in unterschiedliche Radikale

ca. 650 kJ Wärme entstehen. Für die Oxidation der endständigen Wasserstoffatome sind nochmals 250 kJ/mol hinzuzuaddieren. So ergibt sich für Octan eine rechnerische Verbrennungswärme von $8 \cdot 650\ \text{kJ/mol} + 250\ \text{kJ/mol} = 5.450\ \text{kJ/mol}$, was nahezu identisch mit dem empirischen Wert von 5470 kJ/mol ist.

Die allgemeine Gleichung für die vollständige Verbrennung von Alkanen (C_nH_{2n+2}, n = Anzahl Kohlenstoffatome) lautet:

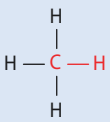
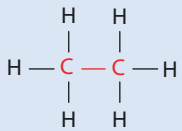
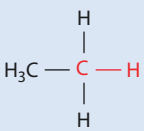
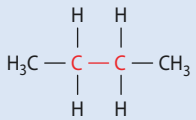
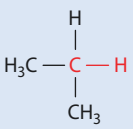
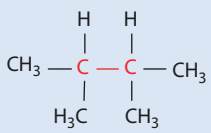
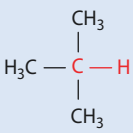
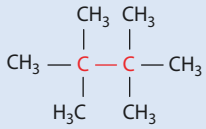
$$C_nH_{2n+2} + (1{,}5 \cdot n + 0{,}5)\ O_2 \rightarrow$$
$$n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O + (n \cdot 650 + 250)\ \text{kJ}$$

16.1.4.2 Pyrolyse

Pyrolyse ist die thermische Zersetzung von organischen Verbindungen unter Sauerstoffausschluss in kleinere Molekülfragmente. Durch Erwärmen beginnen C-C-Einfachbindungen zu schwingen. Bei etwa 500 °C werden die Vibrationen so stark, dass erste C-C-Einfachbindungen auseinanderbrechen oder cracken (engl. für spalten). Die Bindungsspaltung erfolgt symmetrisch, sodass je Spaltfragment ein Bindungselektron erhalten bleibt. Dieses ungepaarte Elektron wird am C-Atom mit einem Punkt symbolisiert. Der Energiebetrag, der für eine **homolytische** (symmetrische) Spaltung aufgebracht werden muss, wird als **Dissoziationsenergie** bezeichnet. n-Hexan kann an drei verschiedenen Stellen auseinanderbrechen (Abb. 16.19): An Stelle 1 erfolgt die Spaltung in ein Methyl- und ein Pentylradikal, an Stelle 2 in ein Ethyl- und ein Butylradikal; erfolgt der Bruch in der Molekülmitte (Stelle 3), werden zwei Propylradikale erhalten.

Intuitiv würde man eine Spaltung in der Molekülmitte (Stelle 3) erwarten. Nüchtern betrachtet, erfolgt der Pyrolysebruch bevorzugt an der Einfachbindung, für die die geringste Dissoziationsenergie aufzuwenden ist. Ein Blick in Tab. 16.6 zeigt, dass

Tab. 16.6 Dissoziationsenergien für C-H- und C-C-Einfachbindungen. Daten aus: S. J. Blanskby, G. B. Ellison, Bond Dissociation Energies of Organic Molecules, Acc. Chem. Res. 36 (4), S. 255–263.

Verbindung	Dissoziationsenergie	Verbindung	Dissoziationsenergie
	**439 kJ/mol**		**377 kJ/mol**
	**423 kJ/mol**		**368 kJ/mol**
	**413 kJ/mol**		**358 kJ/mol**
	**404 kJ/mol**		**329 kJ/mol**

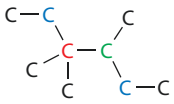


Abb. 16.20 Skelettformel von 3,3,4-Trimethylhexan. Schwarzes C: primäres Kohlenstoffatom, blaues C: sekundäres Kohlenstoffatom, grünes C: tertiäres Kohlenstoffatom, rotes C: quartäres Kohlenstoffatom

der Bruch einer C-C-Einfachbindung weniger energieaufwändig ist als der einer C-H-Einfachbindung. Außerdem ist erkennbar, dass mit zunehmendem Substitutionsgrad einer C-C-Einfachbindung die Dissoziationsenergie abnimmt. So müssen für einen Bindungsbruch der C-C-Einfachbindung zwischen den tertiären C-Atomen von 2,2,3,3-Tetramethylbutan lediglich 329 kJ/mol aufgebracht werden, während für den Bruch der primären Kohlenstoffatome in Ethan 377 kJ/mol erforderlich sind. Als **primär** wird ein Kohlenstoffatom bezeichnet, wenn von ihm lediglich eine C-C-Einfachbindung ausgeht (Abb. 16.20, schwarze C-Atome). **Sekundäre** Kohlenstoffatome (blaue C-Atome) sind mit zwei weiteren C-Atomen und **tertiäre** C-Atome (grünes C-Atom) mit drei weiteren C-Atomen verknüpft. Ein **quartäres** C-Atom (rotes C-Atom) ist Zentrum von vier C-C-Einfachbindungen.

Die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen im industriellen Maßstab wird **Cracken** genannt. Langkettige Alkane werden dabei in kleinere Kohlenwasserstoffe gespalten. Durch den Crack-Prozess werden hochsiedende Erdölfraktionen teilweise in Benzin und Diesel überführt (► Abschn. 16.6.5.2).

16.1.4.3 Stabilität und Reaktionen von Radikalen

Alkylradikale haben zwei Möglichkeiten zu reagieren: Sie können rekombinieren, wobei ein höheres Alkan entsteht oder aber Wasserstoff abspalten; dadurch entsteht ein Alken (Abb. 16.21). Wie lässt sich erklären, dass die Stabilität von primären über sekundäre zu tertiären Radikalen zunimmt, erkennbar an der abnehmenden Dissoziationsenergie der zugehörigen C-H-Bindung (Abb. 16.22)? Ein ungepaartes Elektron stellt einen energiereichen und somit unvorteilhaften Molekülzustand dar. Je stärker das ungepaarte Elektron auf ein Kohlenstoffatom lokalisiert ist,

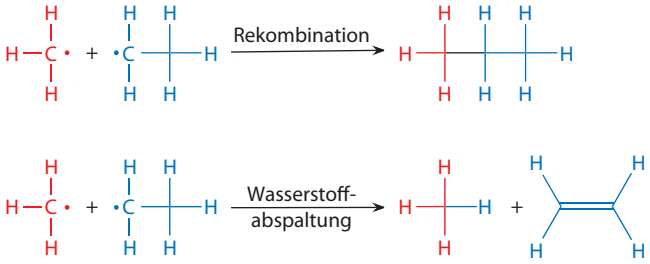


Abb. 16.21 Reaktionsmöglichkeiten von Alkylradikalen

umso energiereicher, reaktionsfreudiger und kurzlebiger ist ein solches Radikal; schließlich fehlt ja nur ein Elektron zum Elektronenoktett. Effekte, die die „Einsamkeit" des ungepaarten Elektrons abmildern, sorgen für eine Stabilisierung des Radikals.

Was kann die „Konzentration", d. h. die Elektronendichte des Radikalelektrons reduzieren? Dazu müssen wir die Molekülorbitalstruktur eines Alkylradikals betrachten. Nach allgemeiner Ansicht sind radikalische C-Atome sp^2-hybridisiert. In völliger Analogie zu Abb. 16.5 erfolgt eine Promotion des 2s-Elektrons des Kohlenstoffatoms in das leere $2p_z$-Orbital mit anschließender Hybridisierung. Da an der Hybridisierung nur zwei p-Orbitale ($2p_x$, $2p_y$) und das 2s-Orbital teilnehmen, entstehen lediglich drei sp^2-Hybridorbitale. Das p_z-Orbital bleibt unverändert und ist ebenfalls mit einem Elektron besetzt (Abb. 16.23).

Im Methylradikal (CH_3·) bilden die Elektronen der drei sp^2-Hybridorbitale des Kohlenstoffs mit den Elektronen der drei Wasserstoffatome kovalente Bindungen aus. Lediglich das Elektron des $2p_z$-Orbitals bleibt für sich. Das CH_3·-Radikal hat eine trigonal-planare Struktur, d. h. alle vier Atome liegen in der xy-Ebene (Abb. 16.24, links). Das Kohlenstoffatom befindet sich im Zentrum eines gleichseitigen Dreiecks von H-Atomen. Somit betragen alle H-C-H-Winkel 120°. Das mit einem einsamen Elektron besetzte p_z-Orbital steht senkrecht zu der von den Atomen aufgespannten Ebene. Dem ungepaarten Elektron steht nur der Aufenthaltsraum des p_z-Orbitals zur Verfügung; es ist völlig isoliert. Durch zunehmende Substitution des radikalischen Kohlenstoffatoms (Abb. 16.24, von links nach rechts) kann das $2p_z$-Orbital mit bis zu drei angrenzenden sp^3-C-H-Hybridorbitalen

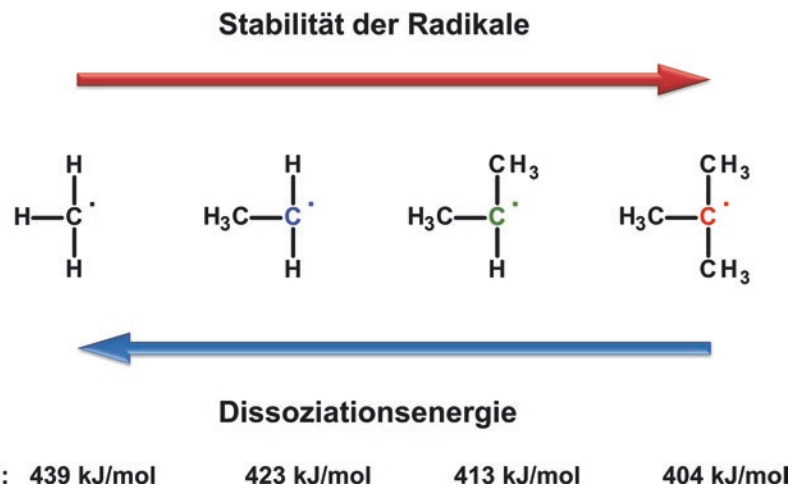


Abb. 16.22 Die Stabilität von Radikalen nimmt mit zunehmender Substitution zu

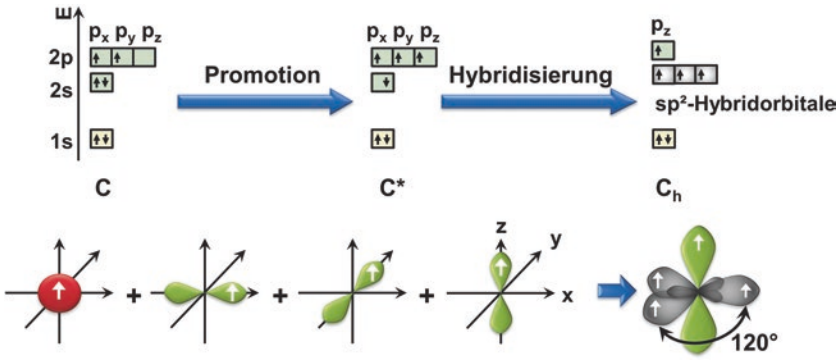


Abb. 16.23 sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffatom

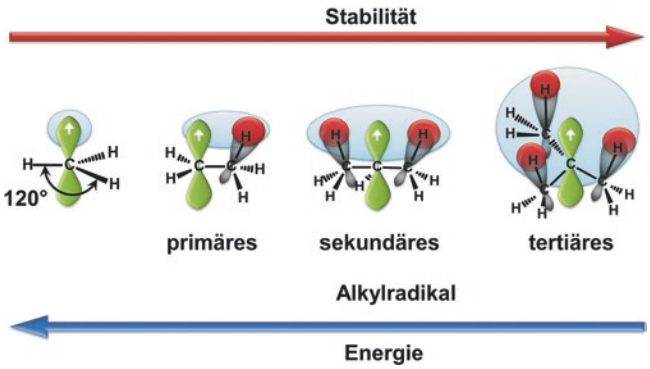


Abb. 16.24 Das Radikalelektron verschmiert (delokalisiert) zunehmend mit steigendem Substitutionsgrad des Radikals

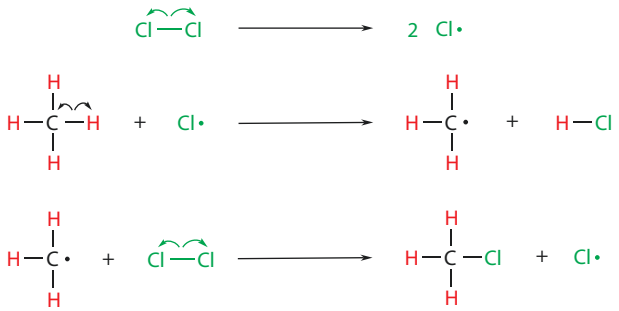


Abb. 16.26 Elementarschritte bei der radikalischen Chlorierung von Methan

überlappen, sodass das ungepaarte Elektron mehr und mehr wenigstens zum Teil delokalisiert wird. Durch zunehmende Delokalisation – erkennbar an der zunehmenden Größe der blauen Fläche in Abb. 16.24 – sind die Radikale energieärmer, stabiler und bilden sich leichter. Die Stabilisierung eines einfach besetzten p-Orbitals durch Wechselwirkung mit benachbarten sp^3-Hybridorbitalen, wird als **Hyperkonjugation** bezeichnet.

16.1.4.4 Halogenierung

Die Gase Methan und Chlor reagieren bei Raumtemperatur nicht. Wird dagegen mit UV-Licht bestrahlt oder auf 300 °C erhitzt, wird ein Wasserstoffatom des Methans durch ein Chloratom unter Bildung von Chlorwasserstoff substituiert (lat. für ersetzen). Die Reaktion läuft radikalisch ab. Da die Chlor-Chlor-Bindung am fragilsten ist (Dissoziationsenergie 242 kJ/mol), entstehen im ersten Elementarschritt durch homolytische Spaltung der Chlor-Chlor-Bindung zwei Chlorradikale (Abb. 16.26, oben). Die Halbpfeile symbolisieren, dass je ein Bindungselektron bei beiden Chloratomen verbleibt. Anschließend verbindet sich das Chlorradikal mit einem Wasserstoffatom des Methans unter Bildung von Chlorwasserstoff (HCl) und einem Methylradikal (CH_3·). Im nächsten Schritt reagiert das Methylradikal mit Chlor (Cl_2) unter Bildung von Chlormethan (CH_3Cl) und einem Chlorradikal (Cl·), wodurch der Kreislauf geschlossen wird (Abb. 16.26).

Wird entsprechend viel Chlor zugeführt, dann entstehen auch die mehrfach chlorierten Moleküle Methylenchlorid (CH_2Cl_2), Chloroform ($CHCl_3$) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4). Wenn sämtliche H-Atome eines Alkans durch Chlor substituiert wurden, spricht man von einem perchlorierten Alkan.

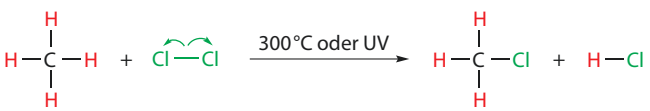


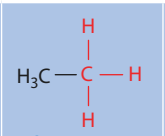
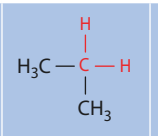
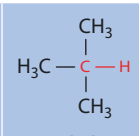
Abb. 16.25 Chlorierung von Methan zu Chlormethan

Halogenierung von Alkanen

Generell gelten für die Halogenierung von Alkanen folgende Zusammenhänge:

- Fluorierungen verlaufen wesentlich schneller als Chlorierungen und diese schneller als Bromierungen.
- Die Substitution tertiärer Wasserstoffatome erfolgt schneller als die von sekundären H-Atomen und die wiederum schneller als die von primären Wasserstoffatomen (**Regioselektivität**) (Tab. 16.7).
- Die Regioselektivität nimmt mit zunehmender Reaktivität des Halogens, also von Iod über Brom und Chlor zu Fluor hin ab.

Tab. 16.7 Relative Substitutionsgeschwindigkeiten bei der Halogenierung von primären, sekundären und tertiären H-Atomen- Daten aus R. T. Morrison, R. N. Boyd, Lehrbuch der Organischen Chemie, 2. Auflage (1978) Verlag Chemie, S. 111–112.

	 Ethan	 Propan	 2-Methylpropan
H-Typ	primär	sekundär	tertiär
Fluor	1	1,2	1,4
Chlor	1	3,8	5,0
Brom	1	250	6.300

Liegen in einem Molekül gleichzeitig primäre, sekundäre und tertiäre H-Atome vor, muss neben der Reaktivität des Halogens noch die Häufigkeit der einzelnen Wasserstoffarten berücksichtigt werden. So weist beispielsweise 2-Methylpropan ein tertiäres H-Atom, aber auch neun primäre H-Atome auf.

Beispiel – Halogenierung von 2-Methylpropan

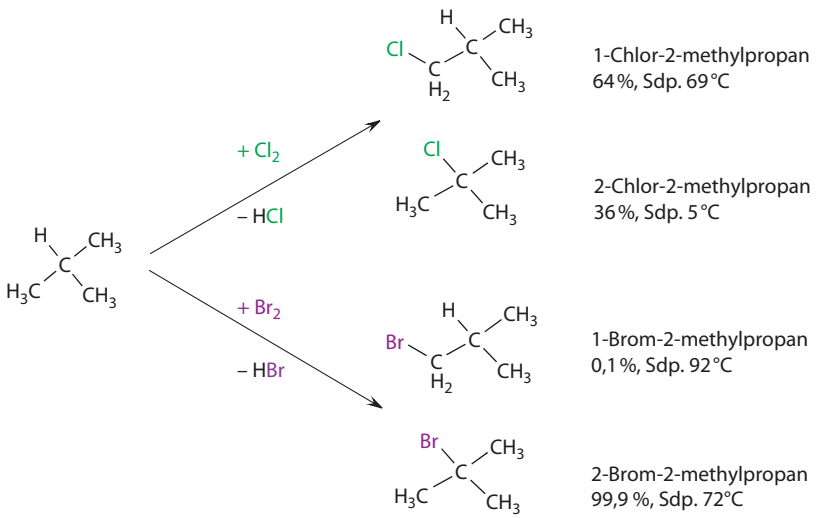
2-Methylpropan wird mit Chlor resp. Brom umgesetzt. Wie sind die zu erwartenden Mengen an 1-Halogen-2-mehylpropan und 2-Halogen-2-methylpropan (Abb. 16.27)? Das Verhältnis der Isomere ergibt sich aus dem Produkt der jeweiligen Wahrscheinlichkeiten (Anzahl H-Atome eines Typs) und den Regioselektivitäten. 2-Methylbutan verfügt über neun primäre H- und ein tertiäres H-Atom. Die Abschätzung der prozentualen Ausbeute der Halogenisomere erfolgt in Abb. 16.27.

Das Beispiel zeigt, dass die direkte Bromierung meist zu reinen Bromalkanen mit vorhersagbaren Ausbeuten führt. Die direkte Chlorierung liefert dagegen ein Isomerengemisch, das nur schwer auftrennbar ist, da die Siedepunkte der Isomeren nah beieinanderliegen. Da Chloralkane oft als Lösemittel eingesetzt werden, ist jedoch eine Auftrennung meist nicht erforderlich, da die einzelnen Isomere nahezu gleiche Löseeigenschaften aufweisen.

16.1.5 Halogenalkane

Halogenalkane sind wegen der hohen Elektronegativität der Halogene leicht polar und üben deshalb stärkere Wechselwirkungen untereinander aus als unsubstituierte Alkane. Die Siedepunkte der Halogenalkane sind dadurch höher als die der entsprechenden Alkane.

Generell sind Halogenalkane hervorragende Lösemittel für unpolare Stoffe wie Fette, Wachse und Öle. Seit den 1980er Jahren werden sie jedoch immer mehr durch andere Stoffe ersetzt, da einige Halogenalkane wie 1,2-Dichlorethan ($ClCH_2CH_2Cl$) Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Chloroform ($CHCl_3$) im Verdacht stehen, krebserregend und schädlich für Leber und Niere zu sein. Trotzdem sind Halogenkohlenwasserstoffe nach wie vor aufgrund ihrer Polarisierung und der damit einhergehenden Reaktivität unverzichtbare Intermediate (Zwischenstoffe) für die industrielle Chemie. Aus Halogenalkanen können gezielt Alkohole, Amine, Nitrile und Monomere für die Polymerisation hergestellt werden.



$$\frac{\text{1-Chlor-2-methylpropan}}{\text{2-Chlor-2-methylpropan}} = \frac{\text{Anzahl primärer H-Atome} \cdot \text{Regioselektivität primärer H-Atome}}{\text{Anzahl tertiärer H-Atome} \cdot \text{Regioselektivität tertiärer H-Atome}} = \frac{9 \cdot 1}{1 \cdot 5} = \frac{64\,\%}{36\,\%}$$

Abb. 16.27 Regioselektive Chlorierung resp. Bromierung von 2-Methylpropan

Abb. 16.28 Chloroform – eine farblose Flüssigkeit mit Sdp. 61 °C – wirkt anästhesierend (© Duncan Flockhart – Chloroform, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bottle_of_chloroform,_United_Kingdom,_1896-1945_Wellcome_L0058271.jpg)

16.1.5.1 Chloroform

Chloroform (IUPAC-Bezeichnung: Trichlormethan, Abb. 16.28) wurde erstmals 1848 von dem schottischen Arzt Simpson als Betäubungsmittel verwendet – ein Segen für die peingeplagten Patienten. Vorher mussten Operationen bei vollem Bewusstsein des Patienten durchgeführt werden. Wegen seiner organschädigenden Wirkung wurde Chloroform in den 1950er Jahren von Halothan (2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, $CF_3CHBrCl$) abgelöst.

16.1.5.2 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)

FCKW oder CFKW (Fluorchlor- bzw Chlorfluorkohlenwasserstoffe) sind Alkane, bei denen H-Atome durch Fluor- und Chloratome substituiert wurden. FCKW wie Trichlorfluormethan (CCl_3F, Frigen 11) oder Dichlordifluormethan (CCl_2F_2, Frigen 12) wurden in großen Mengen als Kühlmittel für Kühlschränke, Gefriertruhen, Klimaanlagen, Kältemaschinen zur Luftverflüssigung etc. verwendet. Da FCKW ungiftig, unbrennbar und geruchlos sind, eignen sie sich auch als Treibmittel in Sprühdosen für z. B. Deodorants, Parfüms, Rasierschaum, Farblacke etc.

FCKW sind zwar prinzipiell reaktionsträge, wurden aber in den 1980er Jahren als Ursache für den Ozonabbau (▶ Abschn. 12.6.1.1.5) in der Stratosphäre (15 bis 30 km Höhe) erkannt. Die Ozonschicht schützt das Leben auf der Erde insbesondere vor der energiereichen UV-B- (Wellenlängenbereich 280–320 nm) und UV-C-Strahlung (Wellenlängenbereich 100–280 nm). Unter Einwirkung harter UV-Höhenstrahlung zerfallen FCKW-Moleküle u. a. in Chlorradikale (▶ Abb. 12.112), die Ozon zu Sauerstoff abbauen. Heute ist die Herstellung und Anwendung von FCKW weltweit extrem stark eingeschränkt. Sie werden möglichst durch Kohlendioxid, Stickstoff, Luft, Propan oder Butan ersetzt.

16.1.6 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Organische Chemie, Kohlenwasserstoffe, Alkane, IUPAC-Nomenklatur, Hybridisierung, Konformation, Keilstrichformel, Skelettformel, Konstitutionsisomere, Substituenten, Alkylgruppe, Radikal, LNG, LPG, Kerosin, Diesel, Benzin, Winterdiesel, Sommerdiesel, Bitumen, Paraffin, Pyrolyse, Cracken, Dissoziationsenergie, homolytische Spaltung, Regioselektivität, FCKW

Verständnisfragen

Übung 1
Was versteht man unter organischer Chemie? Was sind Heteroatome?

Übung 2
Erklären Sie die Bindungsverhältnisse des Methans mithilfe des Hybridisierungmodells.

Übung 3
Was sind Konstitutions- und Konformationsisomere? Zeichnen Sie die Skelettformeln der Konstitutionsisomere des Hexans.

Übung 4
Was sind Substituenten? Was sind Alkylradikale?

Übung 5
Benennen Sie die Konstitutionsisomere des Hexans gemäß der IUPAC-Nomenklatur.

Übung 6
Erklären Sie den Unterschied von *Liquified Natural Gas* (LNG) *und Liquified Petroleum Gas* (LPG). Warum setzt sich Ihrer Meinung nach derzeit LPG als Autokraftsoff *nicht* durch, obwohl es wesentlich billiger ist als Benzin oder Diesel? Vergleichen Sie Preis und Verbrennungsenergie von 1 kg LPG, Benzin und Diesel. Warum erfolgt der Vergleich auf Kilogramm- und nicht auf Literbasis?

Übung 7
Zeichnen Sie die Skelettformeln von 2,2,4-Trimethylpentan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 2-Brom-2-chlor-5-ethyl-4-methylnonan.

Übung 8
2,2,4-Trimethylpentan weist eine Oktanzahl von 100 auf. Machen Sie eine Internetrecherche zur Bedeutung der Oktanzahl. Formulieren Sie die chemische Gleichung der vollständigen Verbrennung von 2,2,4-Trimethyloctan. Wie viel Verbrennungsenergie wird pro Mol 2,2,4-Trimethyloctan freigesetzt?

Übung 9
Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sind sehr reaktionsträge und wurden deshalb bis in die 1980er Jahre als Treibgase und Kältemittel eingesetzt. Heute sind FCKW verboten; weshalb?

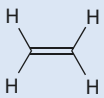
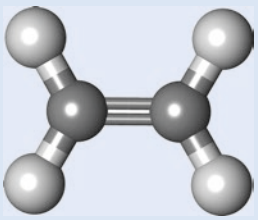
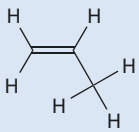
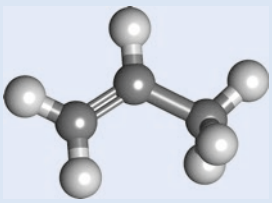
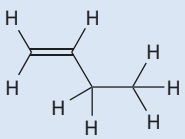
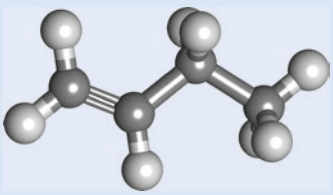
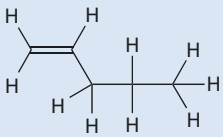
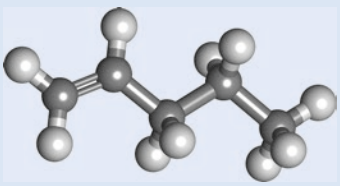
Übung 10
2-Methylbutan wird mit einem Mol Chlor resp. Brom halogeniert. Erklären Sie den Begriff Regioselektivität. Welche Isomere entstehen mit welcher Ausbeute?

16.2 Alkene – Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung

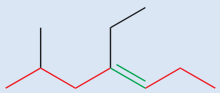
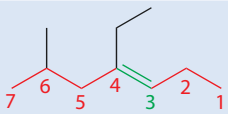
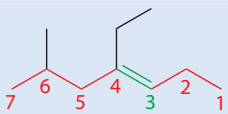
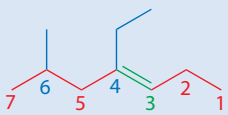
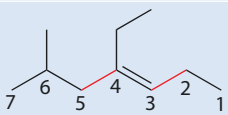
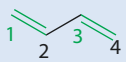
Während das Kohlenstoffgerüst von Alkanen ausschließlich aus C-C-Einfachbindungen besteht, verfügen Alkene über mindestens eine C=C-Doppelbindung. Alkene werden manchmal noch nach dem alten Namen für Ethen („Ölbildner", frz. *oléfiant*) als Olefine bezeichnet.

Das einfachste Alken ist Ethen mit der Summenformel C_2H_4. Da Kohlenstoffatome vierbindig sind und in Ethen mit je zwei Wasserstoffatomen Bindungen eingehen, muss zwischen den Kohlenstoffatomen des Ethens eine Doppelbindung vorhanden sein. Alkene gehören dadurch zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die nächsthöheren Alkene Propen, Buten, Penten etc. leiten sich von Ethen durch sukzessives Einschieben einer Methyleneinheit (-CH_2-) ab und formen somit eine homologe Reihe (Tab. 16.8). Die Doppelbindung des Alkens muss nicht endständig sein, sondern kann an jeder beliebigen Stelle des

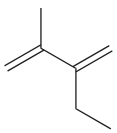
Tab. 16.8 Die homologe Reihe der Alkene. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

Alken (Trivialname)	Summenformel	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Zweidimensionale Strukturformel	Dreidimensionale Kugel-Stab-Struktur
Ethen (Ethylen)	C_2H_4	–169	–104		
Propen (Propylen)	C_3H_6	–185	–48		
But-1-en	C_4H_8	–185	–6		
Pent-1-en	C_5H_{10}	–165	30		

Tab. 16.9 Die wichtigsten IUPAC-Regeln zur Bezeichnung substituierter Alkene

Regel	Beispiel	IUPAC-Bezeichnung
Ermittle die längste Kohlenstoffkette im Molekül mit den meisten Doppelbindungen = Stamm + Suffix		**-hepten**
Nummerieren der Kohlenstoffkette, sodass die Position der Doppelbindung eine möglichst niedrige Ziffer erhält		
Die Positionsziffer des Kohlenstoffatoms, auf das die Doppelbindung folgt, wird direkt vor der Familienbezeichnung *en* angegeben		**-hept-3-en**
Benennung der Substituenten wie bei den Alkanen. Die Positionsnummern der Substituenten richten sich nach der Position der Doppelbindung		**4-Ethyl-6-methyl-hept-3-en**
Bei mehrfach substituierten Alkenen wird die absolute Position der Substituenten an der Doppelbindung als *cis-/trans-* oder *Z-/E*-Isomer angegeben (▶ Abschn. 16.2.2)		***(E)*-4-Ethyl-6-methyl-hept-3-en**
Alkene mit mehreren Doppelbindungen werden als Dien, Trien, etc. bezeichnet. Die Positionen der Doppelbindungen wird durch mehrere Positionsnummern vor dem Suffix -en angegeben.		**Buta-1,3-dien**

Kohlenstoffgerüstes lokalisiert sein. Die allgemeine Summenformel für Alkene lautet C_nH_{2n} mit n = Anzahl der C-Atome. Diene, Triene etc. sind mehrfach ungesättigte Alkene, weisen also mehrere Doppelbindungen auf.



2-Ethyl-3-methyl-buta-1,3-dien
Die Stammkette besteht aus vier C-Atomen, da diese die Doppelbindungen enthält. Die längste Kette besteht zwar aus fünf C-Atomen, verfügt jedoch nur über eine Doppelbindung und ist somit von geringerer Priorität. Die Positionsnummern der Substituenten richten sich nach den Positionen der Doppelbindungen und der alphabetischen Priorität der Alkylsubstituenten (Ethyl vor Methyl).

16.2.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse

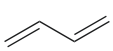
16

16.2.1.1 Nomenklatur

Die systematische IUPAC-Namensgebung erfolgt analog zu den Alkanen (Tab. 16.9). Die Stammnamen Eth-, Prop-, But- etc. sind identisch mit denen der Alkane. Die Doppelbindung als charakteristische Funktion der Alkene wird durch das Suffix -en ausgedrückt.

Benennung von Alkenen

Propen
Prop-1-en, Angabe der Positionsziffer nicht erforderlich, da es für Propen keine andere Möglichkeit der Doppelbindungspositionierung gibt.
Generell wird für terminale (endständige) Alkene die Positionsziffer 1 für die Doppelbindung nicht angegeben.



Buta-1,3-dien
Positionsnummern der Doppelbindungen sind wichtig, da es auch Buta-1,2-dien gibt. Das „Fugen-a" nach „But" wird aus sprachlichen Gründen eingefügt.

Polyene (Diene, Triene, …) sind Moleküle mit mehreren Doppelbindungen. Direkt benachbarte Doppelbindungen, werden als **kumulierte Doppelbindungen** bezeichnet. Das einfachste Molekül mit kumulierter Doppelbindung ist Propadien mit dem Trivialnamen **Allen** (Abb. 16.29a). Propadien hat die Summenformel C_3H_4. Die CH_2-Enden des Moleküls sind um 90° verdreht. Bei konjugierten Doppelbindungen wie z. B. in Buta-1,3-dien (Abb. 16.29b) oder Vitamin A (Abb. 16.41) liegen abwechselnd C=C-Doppelbindungen und C-C-Einfachbindungen vor. Befinden sich wie bei Penta-1,4-dien (Abb. 16.29c) mehrere C-C-Einfachbindungen zwischen den Doppelbindungen, sind diese isoliert voneinander zu betrachten, während kumulierte und konjugierte Doppelbindungen Wechselwirkungen eingehen.

16.2.1.2 Bindungsverhältnisse

Die beiden Kohlenstoffatome des Ethens haben in Summe acht Valenzen und gehen somit acht Bindungen ein. Aus der Summenformel C_2H_4 folgt, dass vier Bindungen zwischen C- und H-Atomen geformt werden. Die noch restlichen vier Elektronen ergeben

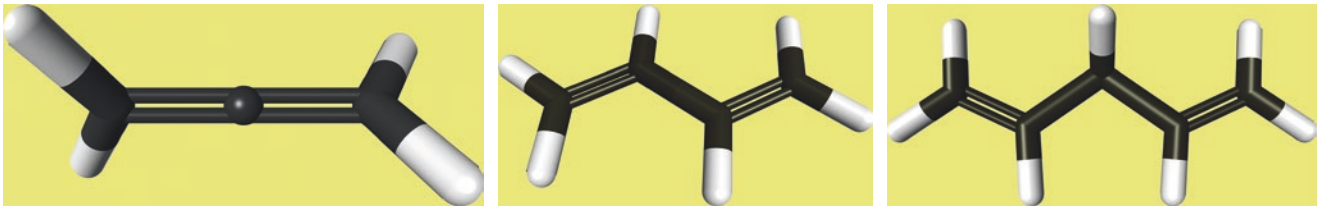


Abb. 16.29 Kumulierte (**a**), konjugierte (**b**) und isolierte Doppelbindungen (**c**)

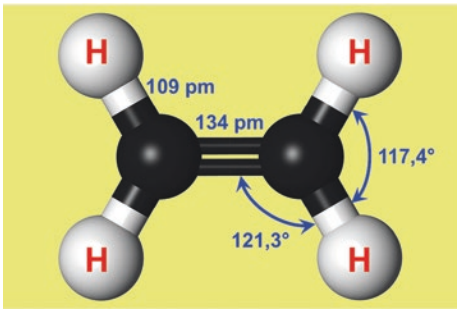


Abb. 16.30 Ethen – die wichtigsten Strukturparameter

Abb. 16.31 Hydrierung von ungesättigtem Ethen zu gesättigtem Ethan

eine Doppelbindung zwischen den beiden C-Atomen. Ein Alken verfügt somit über eine C=C-Doppelbindung und vier C-H-Einfachbindungen (Abb. 16.30). Jedes Atom des Ethenmoleküls weist somit Edelgaskonfiguration (C: Oktett, H: Dublett) auf.

Die Doppelbindung verleiht Alkenen einen ungesättigten Charakter. Alkene sind „hungrig" und haben „Appetit" auf Wasserstoff. Durch Addition (Aufnahme, Anlagerung) eines Moleküls Wasserstoff (H_2, Hydrierung) bildet sich aus dem ungesättigten Ethen (C_2H_4) gesättigtes Ethan (C_2H_6) (Abb. 16.31).

Neutronenbeugungsexperimente ergeben, dass alle vier C-H-Bindungen in Ethen 109 pm und die C=C-Doppelbindung 134 pm lang sind. Alle sechs Atome sind symmetrisch angeordnet und liegen in einer Ebene. Die H-C-H-Bindungswinkel betragen 117,4°, die C=C-H-Winkel 121,3°.

Die Befunde der Neutronenbeugungsanalyse lassen sich anschaulich mit dem Orbitalmodell erklären. Die beiden C-Atome der Alkendoppelbindung sind sp^2-hybridisiert. Das 2s-, $2p_x$- und $2p_y$-Orbital eines jeden C-Atoms verschmelzen zu drei gleichwertigen sp^2-Hybridorbitalen (Abb. 16.32, unten rechts). Das $2p_z$-Orbital nimmt an der Hybridisierung nicht teil. In allen vier Orbitalen befindet sich je ein ungepaartes Elektron (weißer Pfeil).

Abbildung 16.33 zeigt, wie sich aus den zwei sp^2-hybridisierten C-Atomen und vier H-Atomen ein Ethenmolekül bildet. Zwei sp^2-Hybridorbitale überlappen zu einer C-C-Einfachbindung. Entlang der Bindungsachse ist diese rotationssymmetrisch und wird als **σ-Bindung** bezeichnet. Je C-Atom überlappen zwei weitere sp^2-Hybridorbitale mit den halb gefüllten 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome zu insgesamt vier rotationssymmetrischen C-H-σ-Bindungen. Die sechs Atome (vier H- und zwei C-Atome) sind planar angeordnet, liegen also in der xy-Ebene. Senkrecht dazu stehen die beiden halb gefüllten nichthybridisierten p_z--Orbitale der C-Atome (Abb. 16.33, grüne Orbitale). Da durch die C-C-σ-Bindung eine räumliche Nähe der beiden p_z-Orbitale erzwungen wird, überlappen diese seitlich zu einer weiteren C-C-Bindung (Abb. 16.33, hellgrüne Fläche, Mitte). Diese Bindung ist nicht rotationssymmetrisch und wird als **π-Bindung** bezeichnet. Letztendlich verschmieren die Ladungsdichten der beiden p_z-Orbitale ober- und unterhalb der C-C-σ-Bindung. Somit setzt sich die C=C-Doppelbindung aus zwei verschiedenen C-C-Bindungen zusammen:

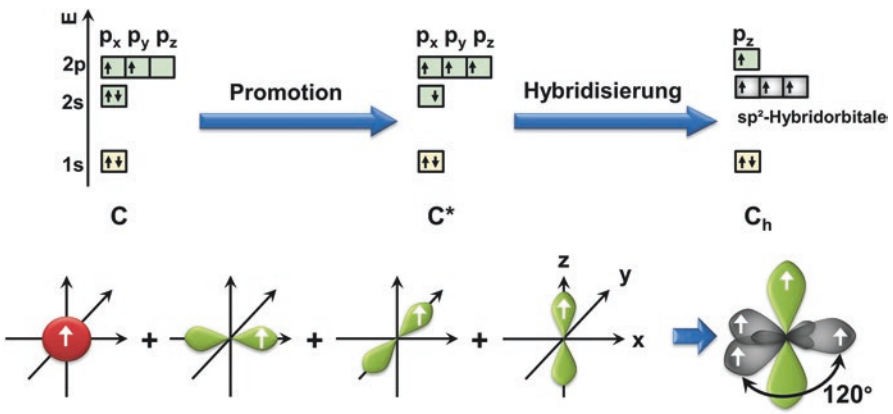


Abb. 16.32 Die Kohlenstoffatome von C=C-Doppelbindungen sind sp^2-hybridisiert

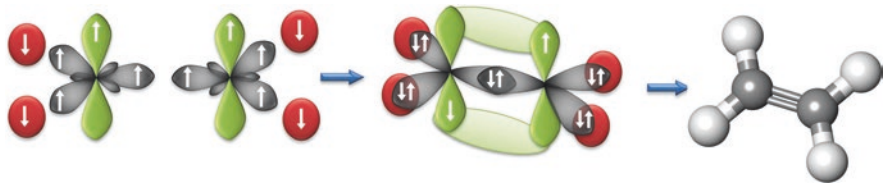


Abb. 16.33 C=C-π-Bindung durch seitliches Überlappen zweier p_z-Orbitale (grün)

- einer σ-Bindung, die durch Überlappen zweier sp^2-Hybridorbitale der C-Atome entsteht,
- einer π-Bindung, die durch Überlappen zweier $2p_z$-Orbitale der C-Atome entsteht.

Das Hybridmodell erklärt sogar, warum nicht alle Bindungswinkel des Ethens 120° betragen. Der höhere Raumbedarf der diffusen Doppelbindung im Vergleich zu einer fokussierten Einfachbindung drängt die Hybridorbitale der C-H-sp^2-Bindung etwas nach hinten, sodass die C=C-H-Winkel etwas größer sind als die H-C-H-Winkel.

Die Dissoziationsenergie der C=C-π-Bindung beträgt wegen der geringen seitlichen Überlappung lediglich 270 kJ/mol im Vergleich zu 345 kJ/mol der stärker überlappenden C-C-σ-Bindung bzw. 439 kJ/mol der σ-C-H-Bindung. Somit lässt sich die π-Bindung leichter öffnen als eine C-C-σ-Bindung, wodurch Alkene wesentlich reaktionsfreudiger sind als Alkane.

Computergestützte Molekülorbitalberechnungen zeigen anschaulich die π-Bindungsorbitallappen, die durch seitliches Überlappen der p_z-Orbitale der beiden Kohlenstoffatome entstehen (Abb. 16.34). Die unterschiedlichen Farben der beiden Molekülorbitallappen rühren von unterschiedlichen Vorzeichen der Molekülorbitalfunktionen her. Dieser Vorzeichenwechsel darf aber nicht als unterschiedliche elektrische Ladungen interpretiert werden. Sowohl in dem blauen als auch in dem roten Molekülorbitallappen hält sich je ein negativ geladenes Elektron auf. Durch die Wechselwirkung beider Lappen ergibt sich die π-Bindung.

Die Strukturelemente von Ethan und Ethen sind in Tab. 16.10 gegenübergestellt.

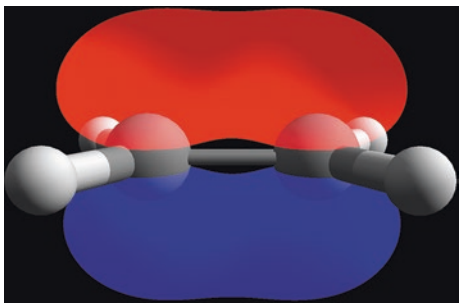


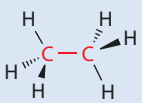
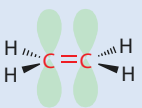
Abb. 16.34 Ethen – die C=C-Doppelbindung besteht aus einer σ-Bindung und einer π-Bindung senkrecht zur C-C-Bindungsachse

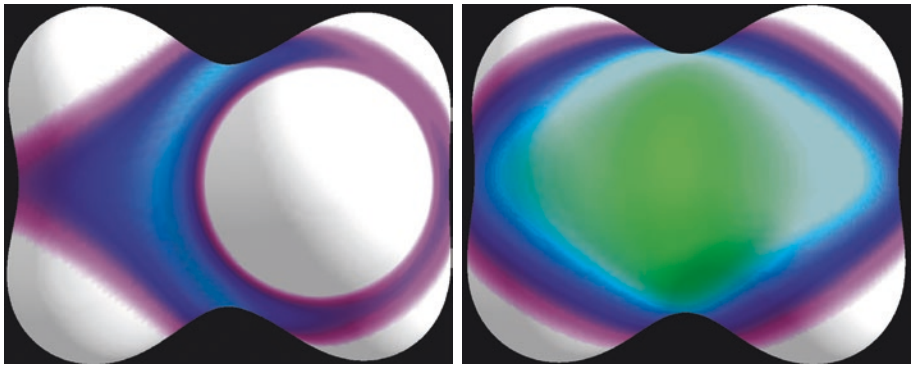
Interessante Ergebnisse ergibt die Berechnung der Elektronendichteverteilung von Ethen im Vergleich zu Ethan. In Abb. 16.35 nimmt diese von weiß (gering) über violett, dunkelblau, hellblau zu grün (hoch) hin zu. Ethen zeigt auf der C-C-Bindungsachse eine hohe Elektronendichte, erkennbar an der grünen Zone in Abb. 16.35b. Die H-Atome in den Ecken weisen aufgrund ihrer geringen Elektronegativität eine geringere Elektronendichte auf. Das Ethanmolekül (Abb. 16.35a) zeigt keine Anhäufung von negativer Ladungsdichte entlang der C-C-Verbindungsachse, ist also weit weniger polarisiert als das reaktivere Ethenmolekül.

16.2.2 Konfigurationsisomerie – *Z/E*- bzw. *cis/trans*-Isomerie

Durch die zusätzliche π-Bindung ist für Alkene bei Raumtemperatur eine freie Drehbarkeit um die C=C-Doppelbindungsachse

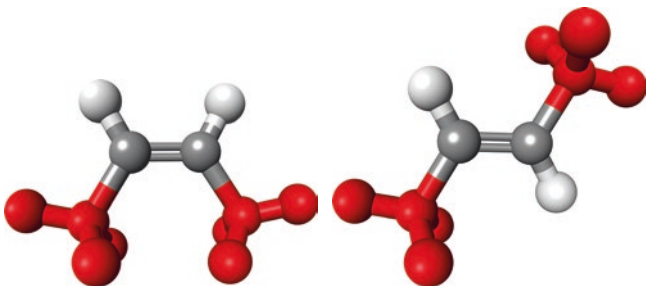
Tab. 16.10 Vergleich der Strukturelemente von Ethan und Ethen

	Alkan, C-C-Einfachbindung	Alken, C=C-Doppelbindung
Typischer Vertreter		
C-C-Bindungslänge	154 pm	134 pm
Bindungswinkel	C-C-H-Winkel = H-C-H-Winkel = 109,5°	C=C-H-Winkel = 121,3°; H-C-H-Winkel = 117,4°
Drehbarkeit der C-C-Bindung	frei drehbar	bis 200 °C nicht drehbar
Zahl der mit dem C-Atom verbundenen Atome	4	3
Hybridisierung der C-Atome	sp^3	sp^2
Geometrie an den C-Atomen	tetraedrisch	trigonal-planar



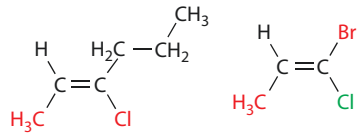
a b

Abb. 16.35 Elektronendichteverteilung von Ethan (**a**) und Ethen (**b**). Die Elektronendichte nimmt von den weißen Regionen (H) über die blauen (C) zu der grünen Region (π-Bindung) zu.



a b

Abb. 16.36 (*Z*)-But-2-en oder *cis*-But-2-en (**a**); (*E*)-But-2-en oder *trans*-But-2-en (**b**)



a b

Abb. 16.37 Die Ordnungszahl des Erstatoms der Substituenten entscheidet über *E/Z*-Isomerie: (**a**) (*Z*)- (oder *cis*)-3-Chlorhex-2-en, (**b**) (*E*)- (oder *trans*-)-1-Brom-1-chlorprop-1-en

nicht gegeben. Somit kann bei 1,2-disubstituierten Alkenen geometrische Isomerie auftreten. Diese spezielle Form der **Konfigurationsisomerie** wird *cis/trans*- bzw. nach IUPAC *Z/E*-Isomerie bezeichnet. Im *cis*- oder (*Z*)-But-2-en (*Z* für zusammen) sind die beiden Methylsubstituenten (rot markiert) auf der gleichen Seite der C=C-Bindungsachse lokalisiert (Abb. 16.36a). Im *trans*- oder (*E*)-But-2-en (*E* für entgegen) liegen die beiden Methylsubstituenten auf unterschiedlichen Seiten der C=C-Bindung (Abb. 16.36b).

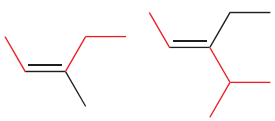
Die *Z/E*-Isomerie ist keine akademische Kuriosität, sondern hat weitreichende Bedeutung. Die Isomere weisen nicht nur unterschiedliche physikalische Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechungsindex, Dichte etc. auf; *cis/trans*-Isomere können aufgrund ihrer unterschiedlichen geometrischen Struktur verschiedene physiologische Wirkungen haben.

So erhöht beispielsweise der übermäßige Verzehr von *trans*-Fettsäuren (▶ Exkurs 20.4) den Gehalt an „bösem" LDL-Cholesterin bei gleichzeitiger Absenkung des Gehalts an „gutem" HDL-Cholesterin. Klinische Studien belegen, dass ein hohes Verhältnis von LDL- zu HDL-Cholesterin das Risiko von Herz-Kreislauf-Krankheiten erhöht.

Komplizierter ist die Isomerenfestlegung bei drei- und vierfach substituierten Alkenen. Für die *Z/E*- bzw. *cis/trans*-Zuordnung müssen die Substituenten an beiden C-Atomen priorisiert werden. Vorrang erhalten die mit der Doppelbindung direkt verbundenen Atome höherer Ordnungszahl. D. h. Brom (Ordnungszahl $Z = 35$) hat eine höhere Priorität als Chlor ($Z = 17$), dieses wiederum eine höhere als Kohlenstoff ($Z = 6$) und diesem ist der Vorrang vor Wasserstoff ($Z = 1$) zu geben.

Im Molekül in Abb. 16.37a ist am linken C-Atom der C=C-Doppelbindung dem Methylsubstituenten (rot) der Vorrang gegenüber Wasserstoff und am rechten C-Atom der Doppelbindung dem Chlorsubstituenten (rot) der Vorrang gegenüber Propyl zu geben. Die korrekte Bezeichnung ist somit (*Z*)-3-Chlorhex-2-en. In Abb. 16.37b ändert sich die Priorität am linken C-Atom der C=C-Doppelbindung nicht, dagegen verliert der Chlorsubstituent ($Z = 17$) am rechten C-Atom den Vorrang gegenüber dem Bromsubstituenten ($Z = 35$, rot), da Brom eine höhere Ordnungszahl als Chlor aufweist. Die IUPAC-Bezeichnung ist deshalb (*E*)-1-Brom-1-chlorprop-1-en.

Sind die Substituenten keine Heteroatome, sondern Alkylreste, dann ist die Priorität der Substituenten am ersten Atom identisch ($Z = 12$). In diesem Fall wird das zweite, dritte, etc. Atom der Substituentenkette zur Priorisierung herangezogen. Tertiäre C-Atome sind höherrangig als sekundäre und diese wiederum haben höhere Priorität als primäre C-Atome (Abb. 16.38).



a b

Abb. 16.38 (**a**) (*Z*)-3-Methylpent-2-en, (**b**) (*E*)-3-Ethyl-4-methylpent-2-en

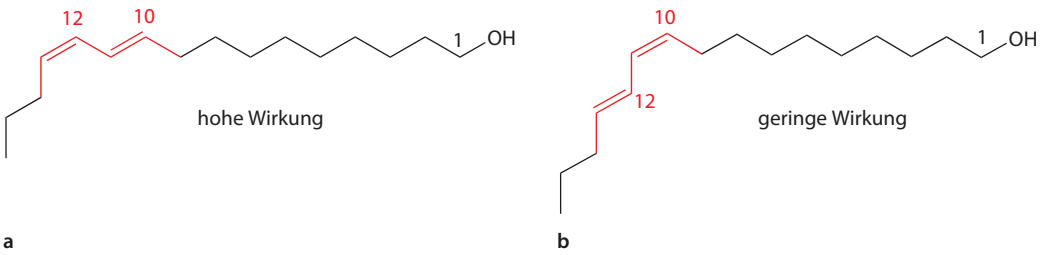


Abb. 16.39 Die Wirkung von Pheromonen ist strukturabhängig (**a**) Das 10-*trans*-12-*cis*-Isomer von Bombykol wirkt milliardenfach stärker als das 10-*cis*-12-*trans*-Isomer (**b**)

16.2.3 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften

16.2.3.1 Vorkommen

Alkene kommen nur in geringen Mengen in Erdöl vor. Da die Abtrennung zu mühsam und die Vorkommen zu gering sind, erfolgt die technische Herstellung im Großmaßstab in der Raffinerie durch katalytisches Cracken von Erdöl (▶ Abschn. 16.6.5.2).

In der Natur benutzen Insekten Alkohole mit Doppelbindungen, sog. Pheromone, zum Anlocken des Sexualpartners oder zum Markieren von Futterquellen. Labortests ergaben, dass die Wirkung eines Pheromons sehr stark von der *Z*/*E*-Isomerie der Doppelbindung bestimmt wird. So hat beispielsweise das Sexualpheromon Bombykol (10-*trans*-12-*cis*-Hexadecadien-1-ol, Abb. 16.39a) des männlichen Seidenspinners eine milliardenfach stärkere Wirkung als das 10-*cis*-12-*trans*-Isomer (Abb. 16.39b).

Zitrusfrüchte produzieren Limonen, den Aromastoff von Zitronen und Limetten, die nicht nur angenehm schmecken, sondern die Frucht auch vor Bakterienbefall schützen (Abb. 16.40).

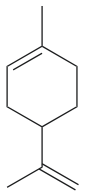


Abb. 16.40 Limonen – Aromastoff von Südfrüchten

β-Carotin kommt in Karotten vor. Es ist die Vorstufe von Retinol (Vitamin A), das für das Wachstum von Säugetieren und die Sehkraft des Menschen unentbehrlich ist. Trifft Licht auf das Auge, so wandelt sich die *cis*-Form des Vitamin A exotherm in die *trans*-Form um. Die dabei freigesetzte Energie verursacht einen elektrischen Impuls, der über den Sehnerv an das Gehirn weitergeleitet wird (Abb. 16.41).

16.2.3.2 Herstellung

Generell werden Alkene wie Ethen, Propen, Buten, Butadien etc. in großen Tonnagen durch katalytisches Cracken von Erdöl in Raffinerien hergestellt. Durch Erwärmen auf 500 °C bei 20 bar Druck in Gegenwart von Aluminiumoxidkatalysator zerfallen langkettige Alkane in zwei Radikalhälften, die anschließend in kurzkettige Alkane und Alkene abreagieren. Durch Steuerung der Reaktionsbedingungen und der Verweilzeit des Erdöls im Cracker wird die Reaktion in Richtung Ethen, Propen, Buten etc. gelenkt. Mittels Destillation können dann die Alkene isoliert und gereinigt werden.

Im Labor können Alkene gezielt durch Eliminierung (Abspaltung) von Halogenwasserstoff, Wasser oder Halogenen aus Halogenalkanen oder Alkoholen dargestellt werden (Abb. 16.42).

16.2.3.3 Eigenschaften

Alkene bis Buten sind gasförmig und ab Penten bis Pentadecen ($C_{15}H_{30}$) flüssig. Die Siedepunkte von Alkenen liegen generell unter den Siedepunkten der Alkane, da aufgrund der starren C=C-Doppelbindung die Kohlenstoffketten sich nicht so eng aneinanderschmiegen können wie die flexibleren Alkan-C-Ketten und die damit ausgeübten Van-der-Waals-Kräfte kleiner sind. Da die U-förmige Struktur von *cis*-Alkenen keine so dichte Packung zulässt wie die von *trans*-Alkenen, schmelzen *cis*-Alkene tiefer. So beträgt der Schmelzpunkt von *trans*-2-Buten –106 °C und der von *cis*-2-Buten –129 °C; der von trans-3-Hexen –115 °C und der von cis-3-Hexen –138 °C. Alkene sind geringfügig polarer als Alkane (▶ Abschn. 16.1), aber immer noch hydrophob und lipophil. Somit sind auch Alkene wie Alkane kaum wasserlöslich, aber sehr gut löslich in unpolaren Lösemitteln wie Benzin.

Generell sind Alkene reaktionsfreudiger als Alkane. Da der Kohlenstoffgehalt von Alkenen höher ist als der von Alkanen (C_{Hexen} = 85,6 %, C_{Hexan} = 83,6 %), rußen Alkene bei der Verbrennung stärker.

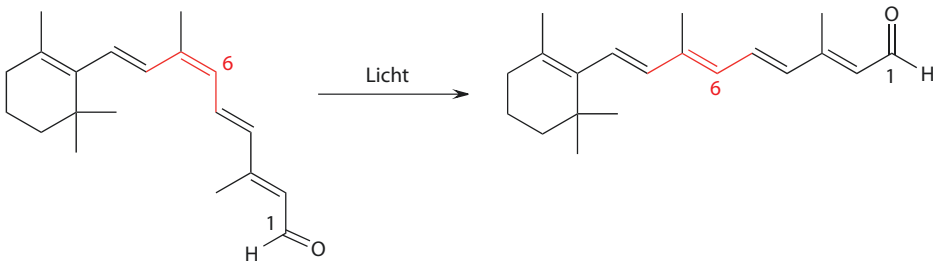


Abb. 16.41 Sehvorgang – Licht wandelt die *cis*-Form (links) des Vitamin A in die *trans*-Form (rechts) um

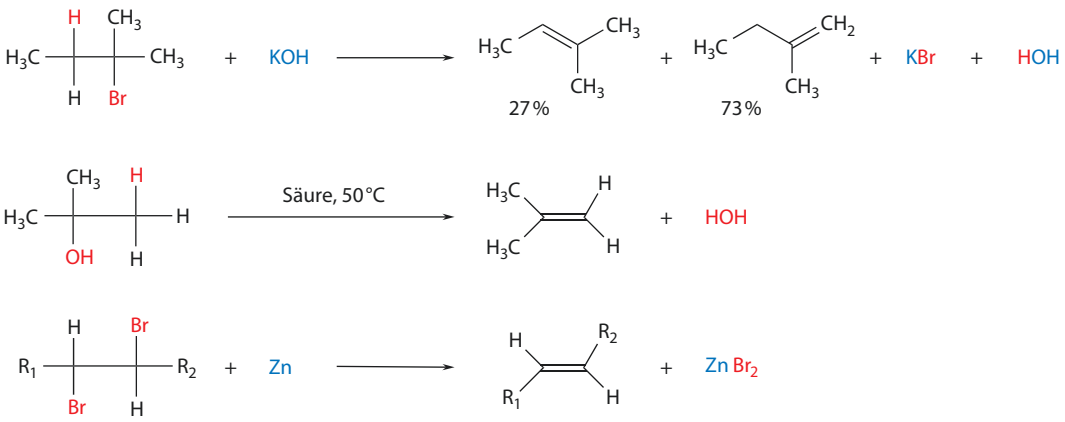


Abb. 16.42 Eliminierungsreaktionen an Halogenalkanen und Alkoholen ergeben Alkene

16.2.4 Wichtige Vertreter

16.2.4.1 Ethen

Die Alkene Ethen, Propen und Buten sind wichtige Primärchemikalien in der chemischen Industrie. Wegen der großen kommerziellen Bedeutung der Olefinchemie werden die einzelnen Repräsentanten näher beschrieben.

Ethen (Trivialname Ethylen) ist ein brennbares Gas mit süßlichem, aber unangenehmen Geruch. Pro Liter Wasser lösen sich etwa 0,12 Gramm Gas. Ethen schmilzt bei –169 °C und siedet bei –104 °C. Global werden jährlich über 160 Mio. Tonnen Ethen produziert, wovon die Hälfte für die Produktion von Polyethylen (PE) und weitere 25 % zur Herstellung anderer Polymere wie Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol etc. Verwendung finden. Ethen dient auch als Ausgangsstoff für Industriechemikalien wie Ethylenoxid, Ethanol, Acetaldehyd und Halogenethane.

Ethen ist auch ein Pflanzenhormon, das die Fruchtreife stimuliert. Dies wird in der Lebensmitteltechnologie weithin genutzt (▶ Exkurs 16.2).

Exkurs 16.2

Bananen und Ethen

Unsere Großeltern haben uns beigebracht, dass ein fauler Apfel den ganzen Korb verderben kann. Der tiefere Grund dafür ist, dass reife und überreife Zitronen, Tomaten und insbesondere Äpfel Ethen abgeben, was den Reifeprozess der umgebenden Früchte erheblich beschleunigt. Einmal verstanden, kann dieser Effekt auch kommerziell genutzt werden. Die 1,0 Mio. Tonnen Bananen, die in Deutschland jährlich verzehrt werden, haben eine lange Reise hinter sich. Zweimal pro Woche löscht ein Bananenkühlschiff aus Kolumbien oder Ecuador nach drei Wochen auf hoher See seine Ladung im Hamburger Hafen. Die Früchte wurden grün geerntet; damit sie auf dem Transportweg nicht vorzeitig reifen, werden sie auf 10 °C abgekühlt und quasi in Winterschlaf versetzt. Der Reifeprozess setzt erst ab 13 °C ein. In der Bananenreiferei werden die Früchte dann bei 16 °C in einer Stickstoffatmosphäre mit 4 % Ethen gelagert. Das Pflanzenhormon Ethen bewirkt, dass die grünen Bananen innerhalb von fünf Tagen zu gelben Früchten mit grünen Spitzen reifen (Abb. 16.43). Dann geht's ab in den Supermarkt. Durch Variation der Lagertemperatur und des Ethengehalts der Lageratmosphäre lässt sich der Reifeprozess dem Bedarf anpassen.

Abb. 16.43 Perfekt mithilfe von Ethen gereifte Bananen der Reifestufe 4 (gelbe Früchte mit grünen Spitzen, © Hyrma/Fotolia)

Abb. 16.44 Polypropylen-Kunststoffgranulat wird aus Propen hergestellt (© lowtech24/Fotolia)

16.2.4.2 Propen

Propen (Propylen) ist ebenfalls ein brennbares, aber geruchloses Gas. Es schmilzt bei –185 °C und siedet bei –48 °C. Propen ist gut löslich in Ethanol und Ether. Weltweit werden jährlich ca. 80 Mio. Tonnen hergestellt. Der Großteil des Propens wird zu Polypropylen (PP) polymerisiert (Abb. 16.44). Industriechemikalien, die aus Propen hergestellt werden, sind z. B. Propanol, Acrylsäure, Acrylnitril oder Aceton.

16.2.4.3 Butenisomere

Die Isomere But-1-en, *cis*-But-2-en, *trans*-But-2-en und 2-Methylpropen weisen wie Propen eine größere Dichte als Luft auf. Sie fallen als Nebenprodukte bei der Herstellung von Ethen an. Da die Siedepunkte der vier Isomere im Bereich von –7 bis +4 °C liegen, können sie nur mit erheblichem Aufwand sortenrein aufgetrennt werden. Butenisomere dienen als Ausgangsstoffe für Butanol, Butanon, Buta-1,3-dien und zur Herstellung von Synthesekautschuk.

16.2.5 Chemisches Reaktionsverhalten – Hydrierung, Halogenierung, Polymerisation

Die erhöhte Elektronendichte an der C=C-Doppelbindung und die leicht zu öffnende π-Bindung sind verantwortlich für die hohe Reaktivität von Alkenen. Abbildung 16.45 zeigt typische Reaktionen von Alkenen am Beispiel von Ethen. Zu den klassischen Reaktionen von Alkenen zählen Additionsreaktionen und die radikalische Polymerisation.

16.2.5.1 Addition von Wasserstoff

Die Addition von Wasserstoff (Hydrogenierung) bedarf eines Katalysators zur Aktivierung des Wasserstoffs. Metalle wie Platin,

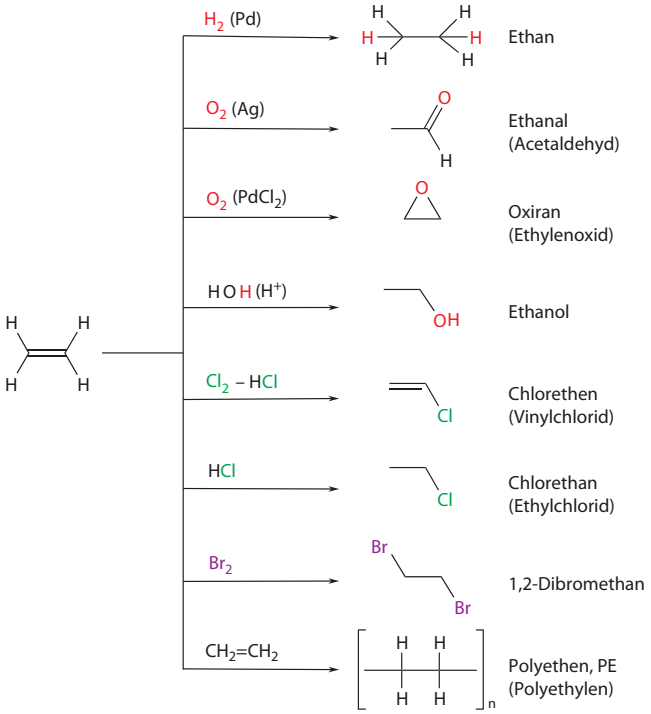


Abb. 16.45 Typische Reaktionen von Alkenen am Beispiel von Ethen

Palladium und Nickel katalysieren die Spaltung von Wasserstoffmolekülen zu Atomen und deren stufenweise Addition an die Doppelbindung des Alkens. Die Reaktion verläuft unter geringem Wasserstoffdruck quantitativ und kann über das verbrauchte Volumen Wasserstoff verfolgt werden. Die Reaktion verläuft exotherm, da die Bindungsenergie der beiden entstehenden C-H-σ-Bindungen größer (2·439 kJ/mol) ist als die der zu spaltenden H-H-σ-Bindung (436 kJ/mol) und der zu öffnenden C=C-π-Bindung (260 kJ/mol).

16.2.5.2 Addition von Halogenwasserstoff

Wird gasförmiger Halogenwasserstoff (HCl, HBr, HI) in die Lösung eines Alkens eingeleitet, erfolgt elektrophile Addition von Halogenwasserstoff an die C=C-Doppelbindung. Im ersten Schritt addiert sich das elektrophile (elektronenliebende) positiv polarisierte Wasserstoffatom an ein C-Atom der Doppelbindung unter Bildung eines positiv geladenen Carbeniumions. Im zweiten Schritt addiert sich das nucleophile (kernliebende, positive Ladung liebende) Anion (Cl^-, Br^-, I^-) aus räumlichen Gründen von der Rückseite an das Carbeniumion. Die elektrophile Addition von Bromwasserstoff an Ethen ist in Abb. 16.46 gezeigt.

Erfolgt die Addition von Halogenwasserstoffen oder Wasser an ein unsymmetrisches Alken, dann addiert sich das elektrophile Proton (H^+) an das Doppelbindung-C-Atom, dass die größere Anzahl von H-Substituenten aufweist. Dieser Zusammenhang wurde erstmals 1869 von dem russischen Chemiker Markownikow formuliert (**Markownikow-Regel**). Im Falle von Propen entsteht somit bei der Reaktion mit Bromwasserstoff ausschließlich 2-Brompropan (Abb. 16.47, grün hinterlegt) und kein 1-Brompropan.

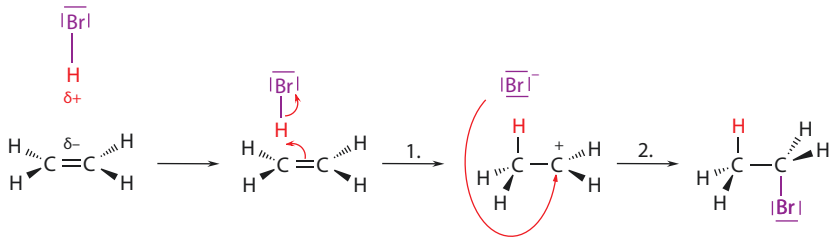


Abb. 16.46 Elektrophile Addition von Bromwasserstoff an Ethen

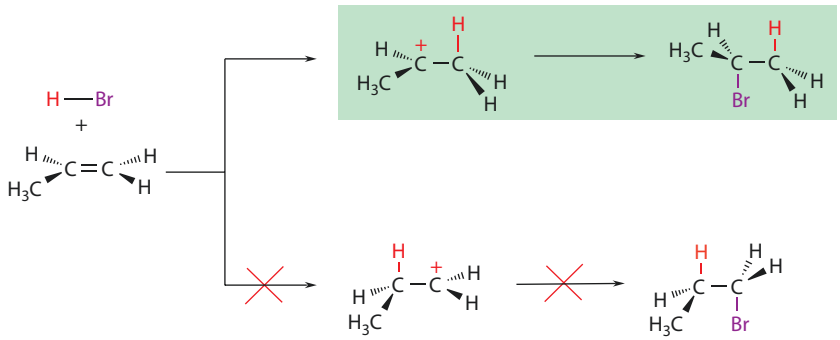


Abb. 16.47 Addition von Bromwasserstoff an Propen ergibt 2-Brompropan (Markownikow-Regel)

Der tiefere Grund der regioselektiven Addition von unsymmetrischen Molekülen an unsymmetrisch substituierte Alkene nach Markownikow ist die Stabilität des intermediär auftretenden Carbeniumions. Carbeniumionen sind positiv geladen, enthalten ein Kohlenstoffatom mit sechs Elektronen und sind deshalb hochreaktiv. Das positiv geladene C-Atom des Carbeniumions ist sp^2-hybridisiert und geht somit drei Bindungen mit planarer Struktur ein. Das nichthybridisierte p_z-Orbital ist leer, weist also kein Elektron auf. Generell gilt, dass die Stabilität von Carbeniumionen mit der Anzahl an Alkylgruppen am Carbenium-C-Atom zunimmt. Durch den im Vergleich zu H-Atomen elektronendrückenden Effekt **(positiver induktiver Effekt, +I-Effekt)** von Alkylgruppen, schieben Alkylgruppen dem positiv geladenem Carbenium-C-Atom Elektronendichte zu und stabilisieren dadurch das Carbenium-C-Atom.

Die kleinen Pfeilspitzen in Abb. 16.48 geben an, in welche Richtung Elektronendichte verschoben wird. Je mehr Alkylgruppen am Carbenium-C-Atom vorhanden sind, desto stärker ist der stabilisierende induktive Effekt. Somit nimmt die Stabilität vom Methylkation über das primäre (Abb. 16.48 links, eine blaue Bindung) über das sekundäre zum tertiären Carbeniumion (Abb. 16.48 rechts, drei blaue Bindungen) zu. Die Stabilisierung durch den +I-Effekt erfolgt wie beim Alkylradikal (▶ Abschn. 16.1.4.3) durch Überlappen (Hyperkonjugation) des $2p_z$-Orbitals mit den angrenzenden sp^3-C-H-Hybridorbitalen, wodurch Elektronendichte in das leere p_z-Orbital gelangt und die positive Ladung des Carbenium-C-Atoms abgeschwächt wird (Abb. 16.24).

Die Markownikow-Regel besagt letztendlich, dass die Addition eines unsymmetrischen Reagenz an unsymmetrische Alkene über den Übergangszustand des stabileren, weniger energiereichen Carbeniumions verläuft.

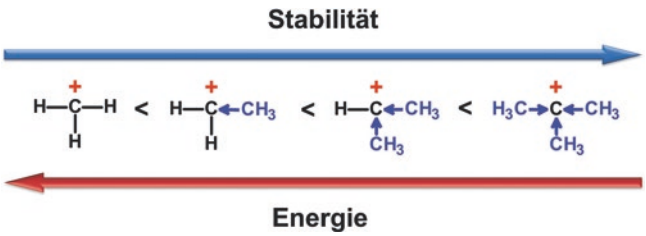


Abb. 16.48 Alkylsubstituenten stabilisieren Carbeniumionen durch den +I-Effekt

16.2.5.3 Addition von Halogenen

Die Anlagerung von Halogenen (Cl_2, Br_2) an Alkene erfolgt analog dem Mechanismus der elektrophilen Addition. Die Elektronenwolke der π-Bindung schiebt die freien Elektronenpaare des zugewandten Bromatoms in Richtung des abgewandten Bromatoms. Das positiv polarisierte Bromatom bildet dann im ersten Schritt mit der π-Bindung der Doppelbindung ein Carbeniumion (Abb. 16.49). Das freigesetzte Bromidanion nähert sich

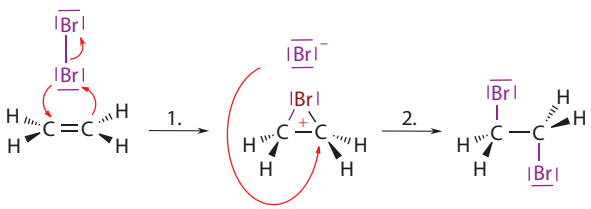


Abb. 16.49 Elektrophile Addition von Brom an Ethen

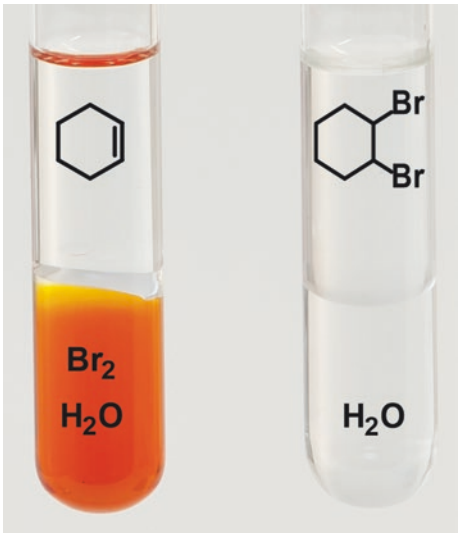


Abb. 16.50 Cyclohexen (links) entfärbt Brom durch Addition zu farblosem 1,2-Dibromcyclohexan (rechts)

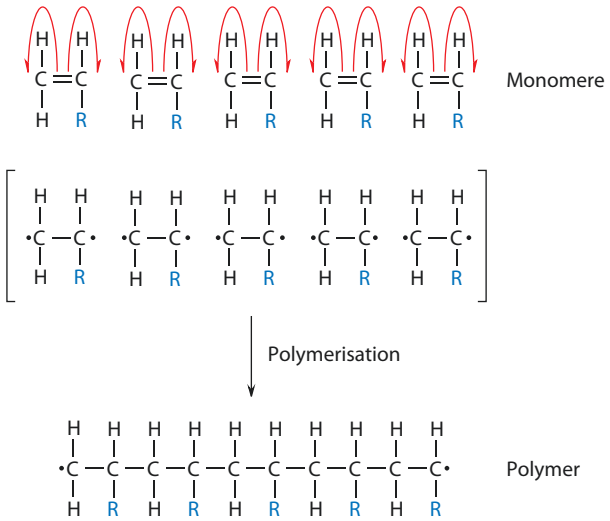


Abb. 16.51 Polymerisation – viele Monomermoleküle verknüpfen sich zu einer langen Polymerkette

aus sterischen (raumgeometrischen) Gründen von der Rückseite und reagiert zum Dihalogenalkan.

Im Labor werden die Edukte Alken und Halogen in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Addition erfolgt zügig bei Raumtemperatur und erfordert keine Lichteinwirkung. Da elementares Brom eine rotbraune Farbe aufweist und sich durch die Addition von Brom an Doppelbindungen entfärbt, dient diese Reaktion als Nachweis für Alkene (Abb. 16.50).

16.2.5.4 Addition von Wasser

Die Anlagerung von Wasser an unsymmetrische Alkene erfolgt ebenfalls nach der Markownikow-Regel. Da Wasser zu schwach sauer ist, also zu wenig H^+-Ionen für den ersten Additionsschritt zur Verfügung stellt, ist eine Säure als Katalysator erforderlich. Zur industriellen Herstellung von Ethanol werden Ethen und Wasser in der Gasphase bei 300 °C und 70 bar Druck in Gegenwart eines sauren Feststoffkatalysators zu Ethanol umgesetzt.

16.2.5.5 Bildung von Polymeren

Alkene können sich zu langen Kettenmolekülen, sog. Polymeren (*poly*, griech für viel und *méros*, griech. für Teilchen) verknüpfen. Da der Start dieser Reaktion mit Radikalbildnern erfolgt, wird diese Reaktion radikalische Polymerisation genannt (▶ Abschn. 22.1.1).

Formal wird dabei die π-Bindung der C=C-Doppelbindung homolytisch aufgespalten (Abb. 16.51, rote Halbpfeile), sodass die C-Atome der vormaligen C=C-Doppelbindungen je ein radikalisches Elektron tragen. Zur Verkettung verbindet sich ein Elektron eines Monomers (▶ Abschn. 21.2.1) mit einem einsamen Elektron eines anderen Monomers zu einer C-C-σ-Bindung. Da eine C-C-σ-Bindung stabiler ist als eine C=C-π-Bindung, verlaufen radikalische Polymerisationen exotherm. Nach erfolgter Polymerisation sind die endständigen C-Atome der Polymerkette noch radikalisch und können weitere Monomermoleküle anlagern. Die genaue Startreaktion und die diversen Abbruchmechanismen der Reaktion werden in ▶ Abschn. 22.1.1 näher beschrieben.

Durch Variation des R-Substituenten des Monomeren können unterschiedliche Polymere wie Polyethylen (R = H), Polypropylen ($R = CH_3$) oder PVC (R = Cl) hergestellt werden.

16.2.6 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Alken, Olefin, Doppelbindung, ungesättigter Kohlenwasserstoff, sp^2-Hybridisierung, *cis/trans*-Isomerie, *E/Z*-Isomerie, isolierte, konjugierte und kumulierte Doppelbindung, Hydrierung, Halogenierung, Eliminierungsreaktion, Markownikow-Regel, elektrophile Addition, Carbeniumion, induktiver Effekt, Monomer, Polymer, radikalische Polymerisation

Verständnisfragen

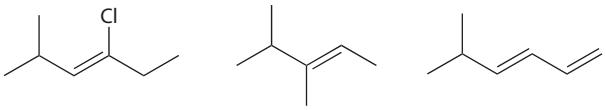
Übung 1
Beschreiben Sie den wesentlichen Unterschied von Alkenen und Alkanen.

Übung 2
Warum werden Alkene auch als ungesättigte Verbindungen bezeichnet?

Übung 3
Beschreiben Sie die Doppelbindung von Alkenen mit dem Hybridisierungsmodell.

Übung 4
Zeichnen Sie die Strukturformeln von 2,4–Dimethylhept-1-en, *trans*- 3,4-Dimethylpent-2-en, *Z*-2-Brombut-2-en.

Übung 5
Benennen Sie gemäß den IUPAC-Regeln folgende Strukturformeln:



Übung 6
Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Synthese von Propen aus 2-Chlorpropan und 1,2-Dibrompropan.

Übung 7
Wird eine rote Bromlösung zu einer Lösung von But-2-en getropft, dann entfärbt sich anfänglich die Bromlösung, bis sämtliches But-2-en aufgebraucht wird. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

Übung 8
Was versteht man unter dem induktiven Effekt (I-Effekt)? Welchen Einfluss hat ein positiver induktiver Effekt (+I-Effekt) bzw. ein negativer induktiver Effekt (–I-Effekt) auf die positive Ladung des Carbenium-C-Atoms?

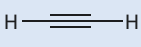
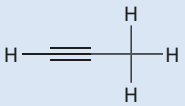
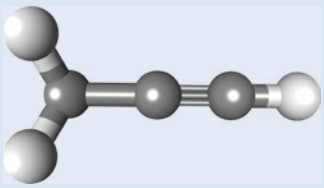
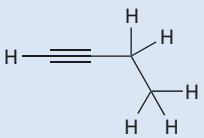
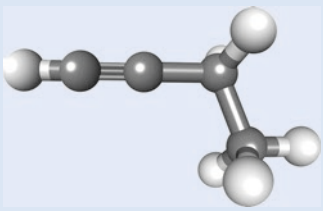
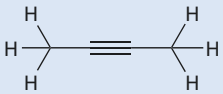
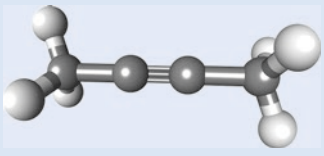
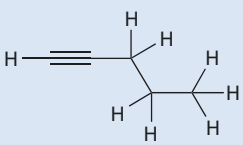
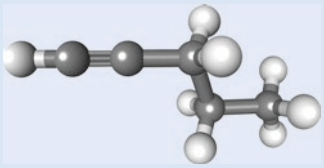
Übung 9
Was sind Carbeniumionen? Erklären Sie, warum die Stabilität vom primären über sekundärem hin zum tertiären Carbeniumion ansteigt? Benutzen Sie hierfür das Hyperkonjugationsmodell.

Übung 10
Was besagt die Markownikow-Regel? Welches Produkt entsteht bei der Addition von Chlorwasserstoff (HCl) an 2-Methylpropen?

16.3 Alkine – Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung

Alkine sind Kohlenwasserstoffe, die mindestens eine C≡C-Dreifachbindung enthalten. Die Alkinfunktion, d. h. die C≡C-Dreifachbindung, kann im Molekül endständig oder innenständig sein. Generell weisen Alkine die Summenformel C_nH_{2n-2} auf mit n = Anzahl der C-Atome. Das einfachste Alkin ist Ethin mit dem Trivialnamen Acetylen und der Summenformel

Tab. 16.11 Die homologe Reihe der Alkine. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

Alkin (Trivialname)	Summenformel-formel	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Zweidimensionale Strukturformel	Dreidimensionale Kugel-Stab-Struktur
Ethin (Acetylen)	C_2H_2	–81	–75		
Propin (Propylen)	C_3H_4	–103	–23		
But-1-in	C_4H_6	–126	+8		
But-2-in	C_4H_6	–32	+27		
Pent-1-in	C_5H_8	–95	+40		

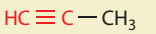
C_2H_2 (n = 2). Die höheren Alkine Propin, Butin, Pentin etc. leiten sich von Ethin durch sukzessives Einschieben einer Methyleneinheit (-CH_2-) ab und formen die homologe Reihe der Alkine (Tab. 16.11). Polyine (Diine, Triine, …) sind Moleküle mit mehreren Dreifachbindungen.

16.3.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse

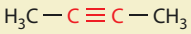
16.3.1.1 Nomenklatur

Die systematische IUPAC-Namensgebung erfolgt analog zu den Alkanen und Alkenen (▶ Abschn. 16.1.1 und 16.2.1). Die Stammnamen Eth-, Prop-, But- etc. sind identisch. Die Dreifachbindung als charakteristische Funktion der Alkine wird durch das Suffix –in ausgedrückt.

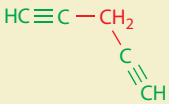
Einige Beispiele zeigt die folgende Übersicht.



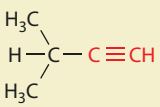
Propin
Prop-1-in; die Angabe der Positionsziffer ist nicht erforderlich, da es für Propin keine weitere Möglichkeit der Dreifachbindungspositionierung gibt. Generell wird bei terminalen (endständigen) Alkinen die Positionsziffer 1 für die Dreifachbindung meist weggelassen.



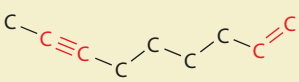
But-2-in
Internes Alkin mit einer Kettenlänge von vier C-Atomen. Die Dreifachbindung beginnt am zweiten C-Atom.



Penta-1,4-diin
Die Positionsnummern der Dreifachbindungen sind wichtig, da es auch Penta-1,3-diin gibt. Das Fugen-a nach „Pent" wird wieder aus sprachlichen Gründen eingefügt.



3-Methylbut-1-in
Die Stammkette besteht aus vier C-Atomen. Die Positionsnummer des Substituenten richtet sich nach der Position der Dreifachbindung.



Non-1-en-7-in
Die Stammkette besteht aus neun C-Atomen und enthält sowohl eine Alken- als auch eine Alkinfunktion. Beide Funktionen sind nach IUPAC gleichrangig. Die Positionsnummer richtet sich nach der Mehrfachbindung, die am nächsten zum Kettenende ist, also in diesem Fall nach der Doppelbindung. Die Funktionen -en und –in werden alphabetisch mit den Positionsnummern aufgelistet.

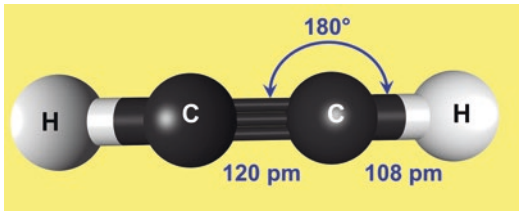


Abb. 16.52 Ethin – die wichtigsten Strukturparameter

16.3.1.2 Bindungsverhältnisse

Alkine weisen eine lineare Geometrie auf. Im Falle von Ethin als einfachstem Vertreter der Alkinreihe befinden sich alle vier Atome auf einer Geraden, d. h. der Bindungswinkel C≡C-H beträgt 180° (Abb. 16.52).

Die beiden Kohlenstoffatome des Ethins weisen in Summe acht Valenzen (Außenelektronen) auf und gehen somit acht Bindungen ein. Aus der Summenformel C_2H_2 folgt, dass zwei Bindungen zwischen C- und H-Atomen bestehen. Die noch restlichen sechs Elektronen ergeben eine Dreifachbindung zwischen den beiden C-Atomen. Ein Alkin verfügt somit über eine C≡C-Dreifachbindung und zwei C-H-Einfachbindungen. Jedes Atom des Ethinmoleküls weist dadurch Edelgaskonfiguration (C: Oktett, H: Dublett) auf.

Die Dreifachbindung verleiht Alkinen einen quasi doppelt ungesättigten Charakter. Addition von zwei Molekülen Wasserstoff (Hydrierung) ergibt die entsprechenden Alkane (Abb. 16.53).

Die Struktur der linearen Dreifachbindung der Alkine lässt sich wieder anschaulich mit dem Orbitalmodell erklären. Die beiden C-Atome der Alkin-Dreifachbindung sind sp-hybridisiert. Das 2s- und $2p_x$-Orbital der beiden C-Atome verschmelzen zu je zwei gleichwertigen sp-Hybridorbitalen (Abb. 16.54, rechts). Die wechselseitige Abstoßung der sp-Orbitale ergibt die lineare Konfiguration der Alkine. Das $2p_x$- und $2p_z$-Orbital nehmen an der Hybridisierung nicht teil. In allen vier Orbitalen befindet sich je ein ungepaartes Elektron (weißer Pfeil, Abb. 16.54, rechts).

Abbildung 16.55 zeigt, wie sich aus den zwei sp-hybridisierten C-Atomen und zwei H-Atomen ein Ethinmolekül formt. Je ein sp-Hybridorbital der beiden C-Atome überlappt mit dem anderen zu einer C-C-Einfachbindung. Entlang der Bindungsachse ist diese rotationssymmetrisch und wird deshalb als σ-Bindung bezeichnet. Außerdem überlappen die restlichen zwei sp-Hybridorbitale und die s-Orbitale der beiden Wasserstoffatome zu zwei rotationssymmetrischen C-H-σ-Bindungen. Dadurch liegen alle vier Atome des Ethins auf der x-Koordinate. Je C-Atom sind noch die beiden nichthybridisierten, orthogonal (senkrecht) zueinander angeordneten, halb besetzten p_y- und p_z-Orbitale vorhanden (Abb. 16.55, grüne Orbitale). Da durch die C-C-σ-Bindung eine räumliche Nähe der p_y- und p_z-Orbitale der beiden C-Atome erzwungen wird (Abb. 16.55, Mitte), überlappen diese seitlich

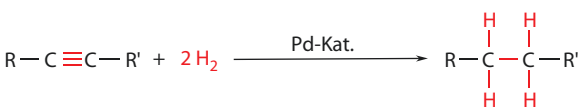


Abb. 16.53 Hydrierung eines ungesättigten Alkins zum Alkan

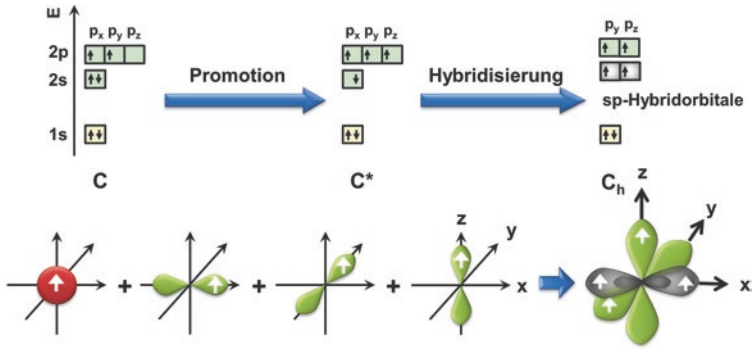


Abb. 16.54 Die Kohlenstoffatome von C≡C-Dreifachbindungen sind sp-hybridisiert

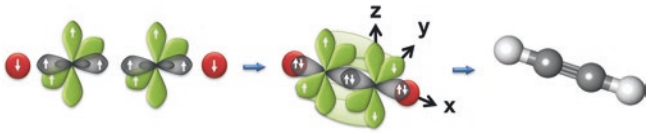


Abb. 16.55 Ethin – zwei σ-Bindungen durch seitliches Überlappen benachbarter p_y- und p_z-Orbitale

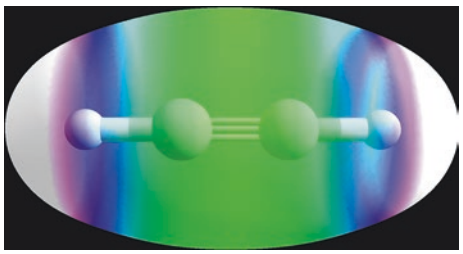


Abb. 16.56 Ethin – Die Elektronendichte ist im gelbgrünen Bereich der zylindersymmetrischen π-Bindungen am höchsten

zu zwei C-C-π-Bindungen (Abb. 16.55, hellgrüne Flächen). Die beiden π-Bindungen „verschmelzen" letztendlich zu einer zylinderförmigen, rotationssymmetrischen Elektronenwolke um die C-C-σ-Bindungsachse. Trotz der rotationssymmetrischen π-Elektronenwolke ist die C≡C-Dreifachbindung nicht frei drehbar, da eine solche Drehung zur Verdrillung der drei Bindungen führen würde, was mit extrem hohem Energieaufwand verbunden wäre.

Somit setzt sich die C≡C-Dreifachbindung aus zwei verschiedenen C-C-Bindungstypen zusammen:

- einer σ-Bindung, die durch Überlappen zweier sp-Hybridorbitale der C-Atome entsteht,
- zwei π-Bindungen, die durch Überlappen je zweier $2p_y$- und $2p_z$-Orbitale von benachbarten C-Atomen entstehen und zu einer rotationssymmetrischen, zylinderförmigen Ladungsverteilung um die C≡C-Binungsachse verschmieren.

Aufgrund der linearen Struktur (C≡C-H-Winkel = 180°) ist keine räumliche Isomerie an der C≡C-Dreifachbindung möglich. Die Dissoziationsenergie der C≡C-Dreifachbindung beträgt insgesamt 811 kJ/mol und ist somit stärker als eine C-C-Einfach- (345 kJ/mol) oder eine C=C-Doppelbindung (615 kJ/mol). Allerdings ist der Zuwachs an Bindungsenergie von einer Doppel- zur Dreifachbindung mit 196 kJ/mol kleiner als die Zunahme der Bindungsstärke von einer Einfach- zur Doppelbindung (270 kJ/mol). Somit lässt sich die erste π-Bindung eines Alkins leichter öffnen als die π-Bindung eines Alkens oder eine C-C-σ-Bindung, wodurch Alkine generell reaktionsfreudiger sind als Alkene oder Alkane.

Computergestützte Molekülorbitalberechnungen zeigen anschaulich die Elektronendichteverteilung des Ethins. Im Bereich der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung (Abb. 16.56, gelbgrüner Gürtel) – also dort, wo die vier unhybridisierten p-Orbitale durch seitliche Überlappung zu einer gürtelförmigen Elektronenwolke verschmelzen – ist die Elektronendichte am höchsten. Die Elektronendichte im Bereich der H-Atome ist dagegen gering (weiße Kappen).

In Tab. 16.12 sind die typischen Strukturelemente von Alkanen, Alkenen und Alkinen nochmals vergleichend zusammengestellt.

16.3.2 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften

16.3.2.1 Vorkommen

Alkine kommen nur in sehr geringen Mengen in Erdöl vor. Manche Pflanzen und Tiere schützen sich vor Feinden mit Giften, deren Moleküle Alkinfunktionen enthalten. So sondern bei Bedrohung die Hautdrüsen der in Kolumbien vorkommenden, wenige Zentimeter großen Baumsteigerfrösche das Nervengift Histrionicotoxin ab (Abb. 16.57a). Der Kontakt des Nervengiftes mit Schleimhäuten eines Feindes kann zu verlängerter Muskelkontraktion bis hin zum Herzstillstand führen.

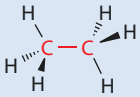
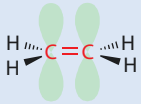
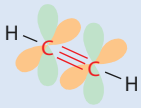
16.3.2.2 Herstellung

Da bei Alkinen nicht auf natürliche Vorkommen zurückgegriffen werden kann, müssen diese gezielt hergestellt werden.

Ethin (Trivialname Acetylen) ist das Alkin mit der größten kommerziellen Bedeutung. Da Ethin eine energiereiche endotherme Verbindung ist, muss zur Synthese sehr viel Energie aufgebracht werden. Heute wird es bevorzugt aus Methan durch Hochtemperaturpyrolyse bei 2000 °C hergestellt. Das dabei entstehende Ethin/Ethen/Wasserstoff-Gemisch kann durch Destillation getrennt werden (Abb. 16.58).

Die Herstellung von Ethin aus Calciumcarbid (Calciumacetylid, CaC_2) wurde früher im industriellen Maßstab durchgeführt.

Tab. 16.12 Vergleich der Strukturelemente von Alkanen, Alkenen und Alkinen

	Alkan C-C-Einfachbindung	Alken C=C-Doppelbindung	Alkin C≡C-Dreifachbindung
Typischer Vertreter			
C-C-Bindungslänge	154 pm	134 pm	120 pm
C-H-Bindungslänge	110 pm	109 pm	108 pm
Bindungsstärke	345 kJ/mol	615 kJ/mol	811 kJ/mol
Bindungswinkel	C-C-H-Winkel = 111°, H-C-H-Winkel = 109°	C=C-H-Winkel = 121°, H-C-H-Winkel = 118°	C≡C-H-Winkel = 180°
Drehbarkeit der C-C-Bindung	frei drehbar	nicht frei drehbar	nicht frei drehbar
Zahl der mit C-Atom verbundenen Atome	4	3	2
Hybridisierung der C-Atome	sp^3	sp^2	sp
Geometrie an den C-Atomen	tetraedrisch	trigonal-planar	linear

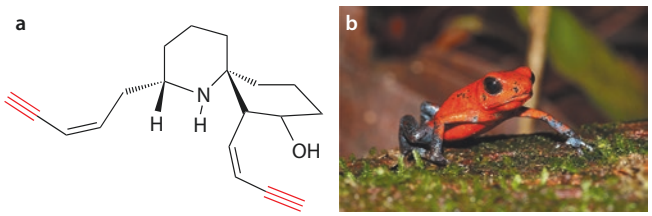


Abb. 16.57 Histrionicotoxin – eine der Verteidigungswaffen von Pfeilgiftfröschen (© Michael Stifter/Fotolia)

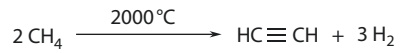


Abb. 16.58 Industrielle Herstellung von Ethin durch Hochtemperaturpyrolyse von Erdgas

Calciumcarbid, ein grauer Feststoff, reagiert heftig mit Wasser unter Freisetzung von Ethin und stöchiometrischer Menge Calciumhydroxid als Nebenprodukt (Abb. 16.59).

In Carbidlampen (Abb. 16.60), die zur Arbeit unter Tage und als Fahrzeuglampen eingesetzt wurden, tropft Wasser auf Calciumcarbid. Das entstehende Ethin wird gezündet und brennt mit hoher Temperatur, wodurch sehr helles, weißes Licht erzeugt wird.

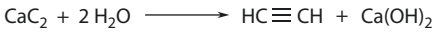


Abb. 16.59 Calciumcarbid reagiert mit Wasser zu Ethin und Calciumhydroxid

Eine gängige Methode zur Herstellung von höheren Alkinen ist die Eliminierung von zwei Molekülen Bromwasserstoff aus Dibromalkanen mit vicinalen (benachbarten) Bromatomen (Abb. 16.61). Im ersten Schritt des Verfahrens erfolgt die Addition von Brom an wohlfeil erhältliche Alkene unter Bildung von Dibromalkanen. Im zweiten Schritt wird ein Molekül Bromwasserstoff mit der Base Kaliumhydroxid eliminiert. Die resultierenden Vinylhalogenide sind sehr reaktionsträge und reagieren mit Kaliumhydroxid nicht weiter zum gewünschten Alkin. Deshalb wird zur Eliminierung des zweiten Moleküls Bromwasserstoff eine noch stärkere Base als KOH wie z. B. Natriumamid ($NaNH_2$) benötigt. Als Lösemittel dient flüssiges Ammoniak.

Abb. 16.60 Carbidlampe an einem Fahrrad (© dieter76/Fotolia)

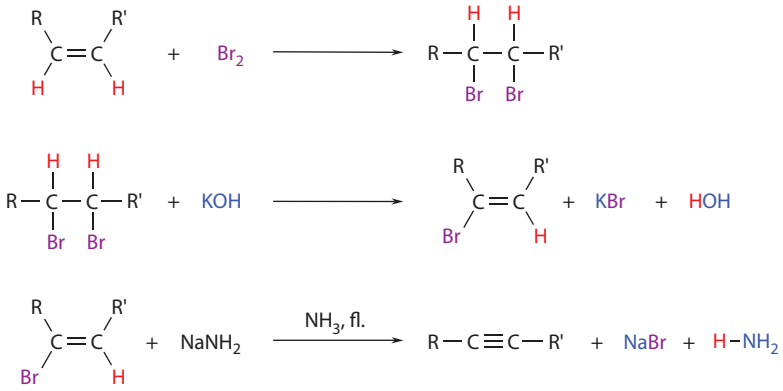


Abb. 16.61 Synthese von Alkinen durch zweifache Eliminierung von Bromwasserstoff aus vicinalen Dibromalkanen

16.3.2.3 Eigenschaften

Alkine sind wie Alkene und Alkane wenig polare Kohlenwasserstoffe. Sie sind in Wasser nahezu unlöslich, dagegen in organischen Lösemitteln wie Hexan, Ether, Toluol etc. sehr gut löslich. Ethin, Propin und Butin sind bei Normalbedingungen gasförmig. Generell gilt, dass Siedepunkte, Schmelzpunkte, Dichten und Löslichkeiten denen von Alkenen entsprechen. Von wirtschaftlicher Bedeutung ist insbesondere Ethin.

16.3.2.4 Ethin als wichtigster Vertreter der Alkine

Im Vergleich zu elementarem Kohlenstoff und Wasserstoff ist Ethin eine endotherme (▶ Abschn. 8.1), also energiereiche Verbindung. Ethin ist ein farbloses, brennbares, angenehm riechendes Gas mit narkotisierender Wirkung. Ethin kann bei Normaldruck nicht verflüssigt werden, sondern sublimiert bei –84 °C. Es bildet mit Luft und Sauerstoff Gemische, die zu heftigsten Explosionen führen können.

Ethin wird in kastanienbraunen Druckgasflaschen („Acetylenflaschen“) angeliefert. Da aus Sicherheitsgründen Ethin nicht unter hohen Druck gesetzt werden darf, sind die Druckgasflaschen mit porösem Kieselgur und Aceton gefüllt, worin sich Ethin hervorragend löst. Der Fülldruck von Acetylenflaschen beträgt 18 bar. Wird das Druckventil der Acetylenflasche geöffnet, gast Ethin aus dem Aceton aus, wobei die Druckgasflasche abkühlt. Deshalb ist die Entnahmegeschwindigkeit an Ethin im Sommer höher als im Winter. Ethin darf unter keinen Umständen durch Armaturen oder Rohrleitungen mit einem Kupferanteil größer 70 % strömen, da sonst Kupfer(I)-acetylid (Cu_2C_2) mit sprengstoffähnlichen Eigenschaften entsteht. Rohrleitungen für Ethin bestehen bevorzugt aus Edelstahl.

Ethin mit reinem Sauerstoff im Verhältnis von 50:50 ergibt Flammentemperaturen von 3.150 °C, weshalb es zum autogenen Schneiden und Schweißen eingesetzt wird (Abb. 16.62). Da der Flammkegel sich scharf abzeichnet, können saubere Schweißnähte und Trennkannten erzielt werden.

Abb. 16.62 Acetylen-Sauerstoff-Schneidbrenner zerteilen zentimeterdicke Stahlplatten (© arhendrix/Fotolia)

Aus Ethin, das aus Calciumcarbid produziert werden kann (Abb. 16.59), können wichtige industrielle Chemikalien wie Ethen, Vinylchlorid, Acrylnitril, Acrylsäure, Acrylsäureester etc. hergestellt werden. Die Substanz spielte deshalb im Autarkiebestreben des Deutschen Reichs in den 1930er Jahren eine wichtige Rolle für die organische industrielle Chemie. Damit die Reaktionen kommerziell wettbewerbsfähig sind, müssen sie bei 200 °C und 25 bar Druck durchgeführt werden. Ethin kann sich aber unter Druck spontan und explosionsartig zu Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzen. Bis in die 1930er Jahre durfte gemäß der damals gültigen Sicherheitsrichtlinien und gewerbeaufsichtlichen Vorgaben Ethin nur unter einen Druck von 1,5 bar gesetzt werden. Erst seit den bahnbrechenden Pionierarbeiten des BASF-Chemikers Reppe können Ethinreaktionen bei höheren Drucken durchgeführt werden (Abb. 16.63). Tatsächlich wurden Reppe-Reaktionen in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts im großindustriellen Maßstab durchgeführt. Mittlerweile sind jedoch fast alle großtechnischen ethinbasierten Synthesen auf sichere Verfahren, d. h. auf Ethen und somit auf Erdölbasis umgestellt worden.

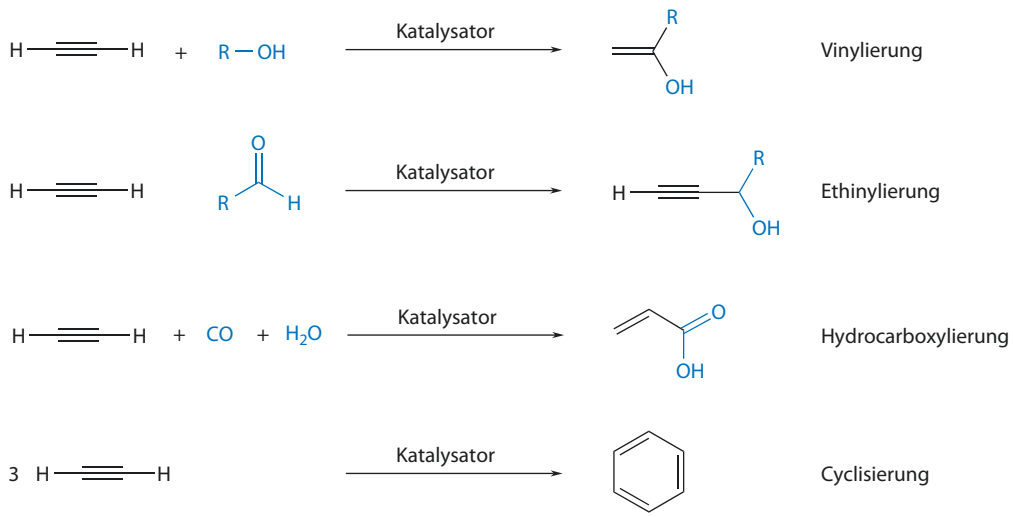


Abb. 16.63 Grundlegende Reppe-Reaktionen mit Ethin in der Übersicht

16.3.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Reppe-Chemie und Additionsreaktionen

Abbildung 16.63 zeigt grundlegende Reppe-Reaktionen mit Ethin.

Alkine gehen wie Alkene elektrophile Additionsreaktionen an den π-Bindungen ein. Allerdings verlaufen sie langsamer als bei Alkenen, da die entstehenden Carbeniumionen weniger reaktiv sind als im Falle der Alkene.

Abbildung 16.64 zeigt typische Reaktionen von Ethin.

16.3.3.1 Hydrierung (Addition von Wasserstoff)

Hydrierung zu Alkanen

Die Hydrierung oder Hydrogenierung von Alkinen ergibt mit Pd-, Pt-, Rh- oder Ni-dotierten Festkörperkatalysatoren Alkane. Dabei werden Wasserstoff und Ethin an der katalytischen Oberfläche

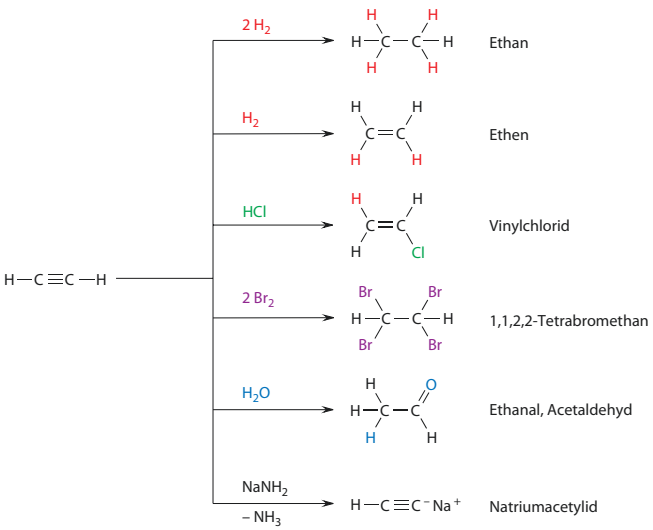


Abb. 16.64 Typische Reaktionen von Ethin

des Katalysators kurzzeitig fixiert. Die Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung wird gelockert und die mobilen Wasserstoffatome gehen dann mit dem Alkin die Additionsreaktion ein. Erst wenn beide π-Bindungen des Alkins mit Wasserstoff abreagiert haben, wird das Alkan von der Katalysatoroberfläche freigesetzt (Abb. 16.66).

Stereoselektive Hydrierung zu *cis*-Alkenen

Da die zweite π-Bindung reaktionsträger ist als die erste, ist auch eine partielle, stereoselektive Hydrierung des Alkins zum *cis*-Alken möglich. Um die Stereoselektivität zu steuern, werden weniger aktive Katalysatoren als Ni, Pd oder Rh benötigt. Lindlar-Katalysator (Abb. 16.65) besteht aus Calciumcarbonat als Trägermaterial und Palladium als katalytische Komponente. Zur Verminderung der Aktivität wird der Katalysator mit Bleiacetat und Chinolin gezielt „vergiftet". Nach Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an dieselbe Seite des Alkinmoleküls setzt der „vergiftete" Katalysator *cis*-Alken frei (Abb. 16.66).

Im ersten Schritt wird das Alkin über die Dreifachbindung an den katalytischen Zentren des Lindlar-Katalysators fixiert und das Wasserstoffmolekül aktiviert, d. h. in H-Atome gespalten. Danach lagert sich eines der auf der Katalysatoroberfläche mobilen H-Atome an eine π-Bindung des Acetylens unter Bildung einer noch fixierten Vinylgruppe (-CH=CH_2) an. Im dritten Schritt addiert das zweite H-Atom in *cis*-Position an die Vinylstruktur und das resultierende *cis*-Alken wird von der Katalysatoroberfläche freigesetzt.

Stereoselektive Hydrierung zu *trans*-Alkenen

Wird die Reduktion von But-2-in mit Wasserstoff im flüssigen Ammoniak und darin gelöstem Natrium durchgeführt, dann entsteht stereoselektiv *trans*-But-2-en (Abb. 16.67). Das in

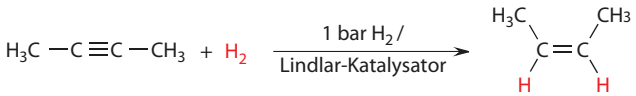


Abb. 16.65 *cis*-Hydrierung von But-2-in zu *cis*-But-2-en mit Lindlar-Katalysator

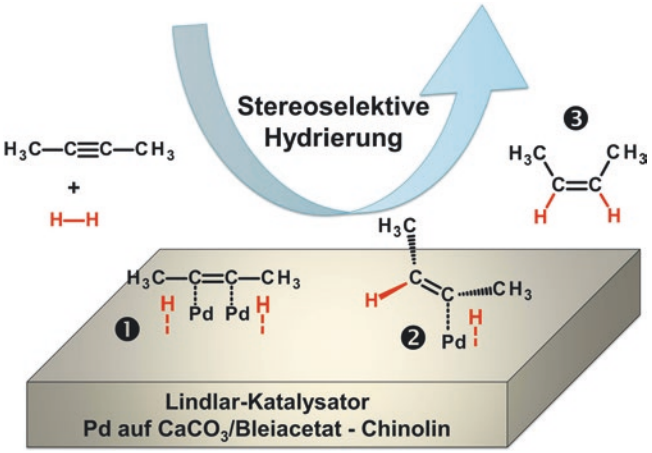


Abb. 16.66 Stereoselektive Hydrierung von Alkinen zu *cis*-Alkenen

Abb. 16.67 *trans*-Hydrierung von But-2-in zu *trans*-But-2-en mit in Ammoniak gelöstem Natrium

Ammoniak gelöste solvatisierte Elektron wirkt als starkes Reduktionsmittel, so dass sich über stufenweise Wasserstoffübertragung von Ammoniak ein Alken entsteht. Aus Platzgründen sind die raumerfüllenden Substituenten des intermediär entstehenden Vinylanions trans angeordnet.

16.3.3.2 Halogenierung (Addition von Halogenen)

Die Addition von Halogenen verläuft völlig analog zum Mechanismus der Alkene (▶ Abschn. 16.2.5.3). Halogenüberschuss führt zu Tetrahalogenalkanen. Unter milden Bedingungen kann die Reaktion auf der *trans*-Dihalogenalkenstufe abgefangen werden.

16.3.3.3 Hydrohalogenierung (Addition von Halogenwasserstoff)

Im ersten Schritt der elektrophilen Addition von Chlorwasserstoff an Alkine nähert sich das elektrophile H-Atom an der partiell positiv geladenen Seite des Chlorwasserstoffs an die elektronenreiche Dreifachbindung und bildet durch Addition von H^+ ein Carbeniumion (Abb. 16.68). Anschließend addiert sich das

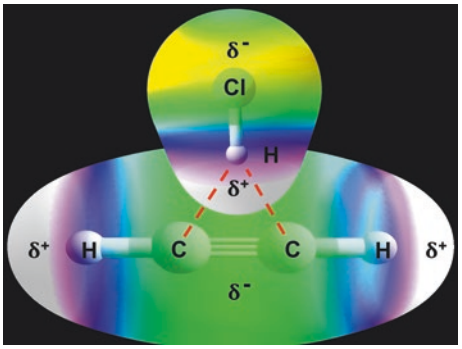


Abb. 16.68 Primärschritt bei der Addition von Chlorwasserstoff an die Dreifachbindung des Ethins

nucleophile, negative geladene Chloridanion in *trans*-Position an das positiv geladene C-Atom der ehemaligen Dreifachbindung, Abb. 16.69). Im Unterschied zu Alkenen können Alkine zwei Moleküle H-Hal addieren. Durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen kann die Reaktion auf der ersten Additionsstufe abgefangen werden. Die Addition verläuft nach der Markownikow-Regel (▶ Abschn. 16.2.5.2). Bei terminalen Alkinen addieren sich somit bis zu zwei H-Atome an das endständige C-Atom.

16.3.3.4 Hydratation (Addition von Wasser)

Die säurekatalysierte elektrophile Addition von Wasser an Ethin ergibt im ersten Schritt Vinylalkohol (Abb. 16.70). Vinylalkohol ist nicht beständig und lagert sich schnell zu Ethanal (Trivialname Acetaldehyd) um. Die **Enolverbindung** (C=C-OH) spaltet wegen der hohen Polarität der OH-Funktion sehr leicht ein H^+-Ion (Proton) ab, das sich elektrophil ans benachbarte C-Atom addiert. Durch Umlagerung eines freien Elektrons des O-Atoms entsteht eine Ketoverbindung, d. h. eine Verbindung mit einer C=O-Funktion. Das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolstruktur wird als **Keto-Enol-Tautomerie** bezeichnet. Da die C-H-Bindung aufgrund der geringeren Polarität im sauren Milieu wesentlich stabiler ist als die O-H-Bindung, liegt das Gleichgewicht stark auf Seite der Ketostruktur, also des Acetaldehyds.

16.3.3.5 Acidität (saure Wirkung)

Kohlenwasserstoffe enthalten zwar Wasserstoff, zeigen aber keine saure Wirkung. So färben sie Lackmuspapier nicht rot, geben also keine Protonen (H^+-Ionen) an Wasser ab. Der Grund liegt in der geringen Polarisierung der C-H-Bindung. Dennoch

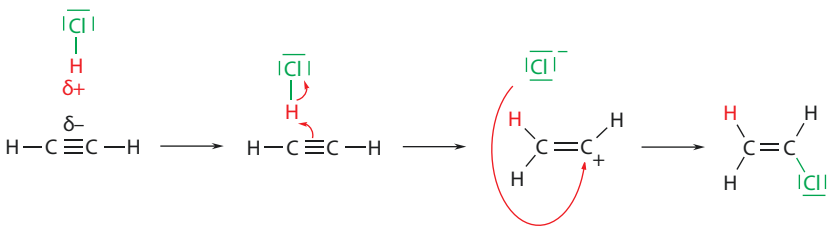


Abb. 16.69 Elektrophile Addition von Chlorwasserstoff an Ethin zu Vinylchlorid

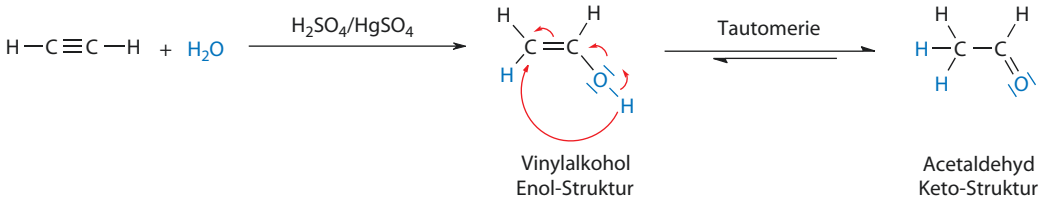


Abb. 16.70 Hydratation von Ethin zu Ethanal (Acetaldehyd)

ist auch die C-H-Bindung leicht polarisiert. Wasserstoff (EN = 2,2) trägt eine geringe positive und Kohlenstoff (EN = 2,6) eine geringe negative Partialladung. Insbesondere terminalen (endständigen) Alkinen wird in etherischer Lösung das terminale H-Atom als H^+ von starken Basen wie Natriumamid ($Na^+NH_2^-$) entrissen (Abb. 16.71). Terminale Alkine weisen somit acide Eigenschaften auf. Ein Maß für die Säurestärke ist der pK_S-Wert (▶ Abschn. 10.4.2). Je kleiner der pK_S-Wert, desto saurer ist eine Verbindung. Wasser hat einen pK_S-Wert von 16, Ammoniak von 35. Die pK_S-Werte für Alkane, Alkene und Alkine betragen 60, 44 und 25. Somit ist Wasser saurer als Ethin und dieses wiederum saurer als Ammoniak. Oder anders ausgedrückt: Die starke Base NH_2^- hält ein Proton stärker fest als die etwas schwächere Base, das Acetylidanion ($H\text{-}C{\equiv}C^-$).

Acetylidanionen sind nützliche Synthesebausteine und können z. B. Bromidionen in Bromalkanen nucleophil verdrängen, wodurch langkettige interne Alkine aufgebaut werden können (Abb. 16.72).

16.3.3.6 Polymerisation

Ethin lässt sich bei −78 °C in Toluol mithilfe von Katalysatoren zu Polyethin polymerisieren. Polyethin weist eine Kettenstruktur mit konjugierten Doppelbindungen auf (Abb. 16.73). Die Substanz selbst ist trotz der konjugierten Doppelbindungen ein elektrischer Isolator von geringer Leitfähigkeit von 10^{-10} S/m. Nach partieller Oxidation des Polyethins mit Halogenen oder partieller Reduktion mit Natrium nimmt die elektrische Leitfähigkeit auf 10^5 S/m – vergleichbar mit Metallen – zu.

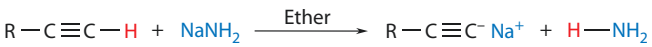


Abb. 16.71 Terminale Alkine reagieren mit starken Basen sauer

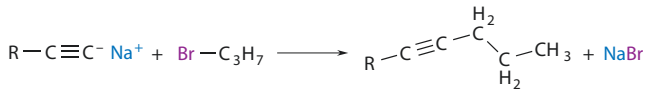


Abb. 16.72 Nucleophile Substitution eines Bromidions durch ein Acetylidion

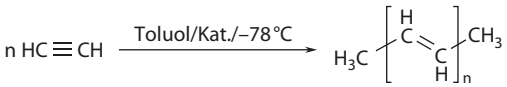


Abb. 16.73 Polymerisation von Ethin zu Polyethin mit konjugierten Doppelbindungen

Allerdings reagieren die Vinylprotonen des Polyethins an Luft mit Sauerstoff unter Ausbildung von Peroxiden und Carbonylen, so dass die Anordnung der konjugierten Doppelbindungen und die elektrische Leitfähigkeit verloren gehen, wodurch dotiertes Polyethin als elektrischer Leiter keine kommerzielle Bedeutung hat.

16.3.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Alkin, Dreifachbindung, sp-Hybridisierung, vicinal, Vinylhalogenid, Ethin (Acetylen), stereoselektive Hydrierung, Hydratation, Hydrogenierung, Keto-Enol-Tautomerie, autogenes Schweißen, Calciumcarbid

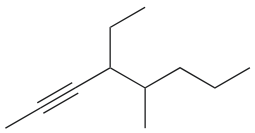
Verständnisfragen

Übung 1
Was sind die wesentlichen Strukturmerkmale von Alkinen?

Übung 2
Beschreiben Sie die Dreifachbindung von Alkinen mithilfe des Hybridisierungsmodells.

Übung 3
Warum gibt es an der Dreifachbindung keine geometrische Isomerie?

Übung 4
Benennen Sie nach den IUPAC-Regeln folgende Strukturformel.



Übung 5
Berechnen Sie die Elementarzusammensetzungen von Ethin, Ethen und Ethan. Bringen Sie den Begriff „ungesättigt" damit in Zusammenhang.

Übung 6
Was versteht man unter autogenem Schweißen? Erklären Sie insbesondere den Begriff autogen in diesem Zusammenhang. Formulieren Sie die chemische Gleichung für das autogene Schweißen. Führen Sie dazu eine Internetrecherche durch.

Übung 7
Erklären Sie den Unterschied zwischen Hydrierung und Hydratation und zwischen Halogenierung und Hydrohalogenierung.

Übung 8
Erklären Sie den Begriff Stereoselektivität. Warum bleibt bei der stereoselektiven Hydrierung von Alkinen die Reaktion auf der Alkenstufe stehen, ohne weitere Wasserstoffaddition bis zum Alkan?

Übung 9
Lesen Sie nach, wie Calciumcarbid großindustriell gefertigt wird. Warum war Calciumcarbid eine Schlüsselsubstanz im Dritten Reich?

Übung 10
Warum kann Ethin nicht unter sehr hohe Drucke gesetzt werden? Hat dies evtl. damit zu tun, dass es eine endotherme Verbindung ist? Was bewirkt die Druckerhöhung hinsichtlich der Aktivierungsenergie?

16.4 Cyclische Kohlenwasserstoffe – Polygone aus Kohlenstoffatomen

Bisher haben wir ausschließlich offenkettige Kohlenwasserstoffverbindungen besprochen. Kohlenwasserstoffe besitzen aber auch die Möglichkeit, ringförmige Strukturen, sog. Carbocyclen zu bilden. Zur Unterscheidung von kettenförmigen Strukturen wird

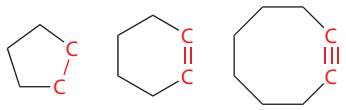


Abb. 16.74 Cyclische Kohlenwasserstoffe – Cyclopentan (*links*), Cyclohexen (*Mitte*) und Cyclooctin (*rechts*)

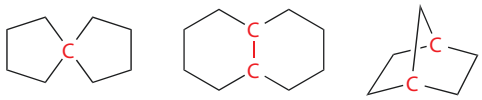


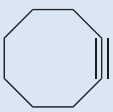
Abb. 16.75 Bicyclische Verbindungen – Spiro-[4,4]-nonan (*links*), Decalin (*Mitte*), Norbornan (*rechts*)

ringförmigen Kohlenwasserstoffen die Vorsilbe Cyclo- vorangestellt. Je nachdem, ob der Ring ausschließlich aus C-C-Einfachbindungen besteht oder auch Doppel- oder Dreifachbindungen enthält, werden die Verbindungen als Cycloalkane, Cycloalkene oder Cycloalkine bezeichnet (Abb. 16.74).

In bicyclischen Verbindungen können mehrere Ringe sich C-Atome teilen. Spiroverbindungen oder Spirane (*spira*, lat. für Brezel) verfügen über ein gemeinsames C-Atom (Abb. 16.75, links). Anellierte oder kondensierte Verbindungen wie Decalin (Abb. 16.75, Mitte) weisen zwei gemeinsame C-Atome auf. Im verbrückten Kohlenwasserstoff Norbornan (Abb. 16.75, rechts) verfügen die beiden Ringe über gemeinsame C-Brückenköpfe.

Tabelle 16.13 fasst die Eigenschaften wichtiger cyclischer Kohlenwasserstoffe zusammen.

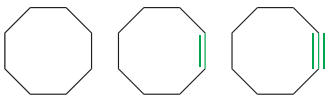
Tab. 16.13 Eigenschaften cyclischer Kohlenwasserstoffe. Daten aus PubChem – Open Chemistry Database:

Cyclischer KW	Summenformelrmel	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Dichte [g/ml]	Zweidimensionale Strukturformel	Verwendung
Cyclopropan	C_3H_6	–128	–33	1,87 g/l		wurde früher als Anästhetikum (Narkosemittel) eingesetzt
Cyclobutan	C_4H_8	–80	13	2,50 g/l		keine kommerzielle Bedeutung
Cyclopentan	C_5H_{10}	–94	49	0,75		Treibmittel in der Produktion von Kunststoffschäumen
Cyclohexan	C_6H_{12}	7	81	0,78		Lösemittel, Ausgangsstoff für Caprolactam, das zur Produktion von Nylon® benötigt wird
Cyclopropen	C_3H_4	k. D. v.	–36	1,78 g/l		keine kommerzielle Bedeutung
Cyclopenten	C_5H_8	–135	44	0,77		Monomer für Spezialpolymere
Cyclopentadien	C_5H_6	–96	41	0,80		Ausgangsstoff für Cyclopenten, Synthesebaustein für organische Verbindungen
Cyclooctin	C_8H_{12}	k. D. v.	155	0,90		keine kommerzielle Bedeutung

16.4.1 Nomenklatur, Bindungsverhältnisse

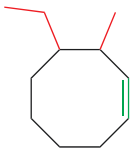
16.4.1.1 Nomenklatur

Die systematische IUPAC-Bezeichnung monocyclischer Kohlenwasserstoffe erfolgt analog zu offenkettigen Alkanen, Alkenen und Alkinen. Zur Unterscheidung wird lediglich die Vorsilbe Cyclo- vorangesetzt.



Cyclooctan, Cycloocten, Cyclooctin

Eine Angabe der Positionsziffer für die Mehrfachbindung ist nicht erforderlich, da diese definitionsgemäß die Position 1 zugeordnet wird.



4-Ethyl-3-methyl-cycloocten

Die Positionsnummer der Substituenten richtet sich nach der Position der Doppelbindung. Die Positionsziffern werden so vergeben, dass möglichst kleine Ziffern erhalten werden. Im vorliegenden Fall werden die Ringglieder von der Doppelbindung aus gegen den Uhrzeigersinn nummeriert. Die Substituenten werden alphabetisch aufgelistet.

16.4.1.2 Bindungsverhältnisse

Offenkettige Alkane in gestaffelter Konformation sind spannungsfrei; die Bindungswinkel der sp^3-hybridisierten C-Atome entsprechen dem spannungsfreien Tetraederwinkel von 109,5° (▶ Abschn. 16.1.1.2). Für den Ringschluss der Kohlenstoffkette in Carbocyclen muss Energie aufgebracht werden. Anders ausgedrückt: Die meisten Ringverbindungen stehen unter Spannung. Die Ringspannung in Carbocyclen kann drei Ursachen haben:

- Winkelspannung (Baeyer-Spannung) durch Abweichung der C-C-C-Bindungswinkel vom Tetraederwinkel
- Konformationsspannung (Pitzer-Spannung) durch Wechselwirkung benachbarter H-Atome
- Transannulare Spannung (Prelog-Spannung) durch Wechselwirkung im Ring gegenüberliegender H-Atome

Je nach Ringspannung und strukturgeometrischer Eigenschaften werden Cycloalkane in kleine Ringe (C_3–C_4), normale Ringe (C_5–C_7), mittlere Ringe (C_8–C_{13}) und große Ringe (C_{14} und größer) eingeteilt.

16.4.1.3 Kleine Carbocyclen Cyclopropan, Cyclobutan

In kleinen Ringen treten erhebliche Abweichungen der C-C-C-Bindungswinkel vom idealen sp^3-Tetraederwinkel von 109,5° auf. So beträgt der C-C-C-Bindungswinkel in Cyclopropan lediglich 60°, weicht also um 49° vom Tetraederwinkel ab. Das Molekül steht unter starker Spannung und ist deshalb reaktiver als offenkettiges Propan.

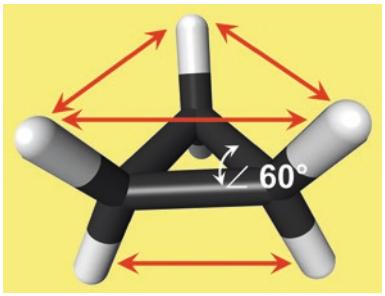


Abb. 16.76 Cyclopropan – Wechselwirkung der ekliptischen H-Atome

Darüber hinaus sind durch das rigide Kohlenstoffdreieck zwangsweise alle benachbarten Wasserstoffatome ekliptisch, also auf Deckung angeordnet (Abb. 16.76). Die ekliptische Konformation führt zu weiterem Spannungsaufbau, da sich die Elektronenwolken der H-Atome wechselseitig abstoßen.

In Cyclobutan ist die Ringspannung aufgrund des größeren C-C-C-Bindungswinkels kleiner als in Cyclopropan. Darüber hinaus minimiert das Cyclobutanmolekül durch „Abknicken" einer C-Ecke um 26° die Konformationsspannung. Die im Vergleich zu *n*-Butan vorhandene Ringspannung beträgt 109 kJ pro Molekül oder 27,3 kJ pro Methyleneinheit.

16.4.1.4 Normale Carbocyclen – Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan

Cyclopentan, -hexan und Cycloheptan weisen keine Winkelspannung auf. Der Cyclohexanring kommt in vielen Naturstoffen, z. B. Kohlenhydraten (▶ Abschn. 20.3) vor und hat in der organischen Chemie generell eine hohe Bedeutung. Bei einer planaren Anordnung des Sechserrings würde der C-C-C-Bindungswinkel 120° betragen und 12 ekliptische H-H-Wechselwirkungen aufweisen. Aufgrund der Ringgröße und der freien Drehbarkeit der C-C-Einfachbindungen kann Cyclohexan seine Struktur durch Verdrehen energetisch optimieren, sodass letztendlich alle C-C-C Bindungswinkel 109,5° betragen. Diese spannungsfreie Anordnung des Sechserrings wird als **Sesselkonformation** bezeichnet (Abb. 16.77). In der Sesselkonformation sind alle H-Atome gestaffelt angeordnet, sodass keine Pitzer-Spannung auftritt. Das Molekül ist völlig spannungsfrei.

Aus der Sesselkonformation und der tetraedrischen Geometrie der C-Atome resultieren zwei Arten von Wasserstoffatomen in Cyclohexan: axiale Wasserstoffatome, die senkrecht zur Ringebene stehen (Abb. 16.77, rote H-Atome) und äquatoriale

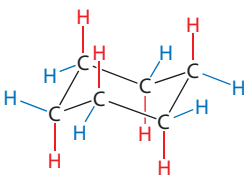


Abb. 16.77 Sesselkonformation von Cyclohexan mit axialen (rot) und äquatorialen (blau) H-Atomen

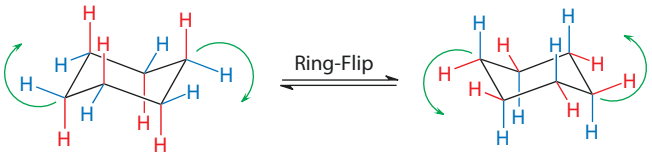


Abb. 16.78 Ring-Flip der Sesselkonformation von Cyclohexan

Wasserstoffatome, die mehr oder weniger in der Ringebene liegen (blaue H-Atome).

Durch Umklappen (Ring-Flip, Abb. 16.78, grüne Pfeile) der endständigen C-Atome des Sessels wandelt sich die Sesselform in eine weitere Sesselkonformation um. Dadurch werden aus axialen Substituenten äquatoriale und *vice versa*. Wenn die axialen und äquatorialen Positionen ausschließlich mit H-Atomen besetzt sind wie in Cyclohexan, besteht zwischen den zwei Sesselkonformationen kein energetischer Unterschied. Es ergibt sich somit ein 50:50-Gleichgewicht der beiden Konformeren. Die Aktivierungsenergie für das „Durchlaufen" des planaren Sechserring-Übergangszustands beträgt ca. 45 kJ/mol.

Die Häufigkeit der Ring-Flips ist von der Temperatur und der zu überwindenden Aktivierungsenergie abhängig:

$$k = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \cdot e^{-E_A / R \cdot T}$$

k: Ring-Flip-Frequenz, 1/s
R: allgemeine Gaskonstante, Naturkonstante, J/(K · mol)
T: absolute Temperatur, K
h: Plancksches Wirkungsquantum, Naturkonstante, J · s
N_A: Avogadrozahl, Naturkonstante, 1/mol
E_A: Aktivierungsbarriere des Ring-Flips, J/mol

Abbildung 16.79 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Ring-Flips in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Raumtemperatur flippt die Sesselkonformation ca. 100.000-mal hin und her. Bei einer Temperatur von −90 °C (Abb. 16.79, gestrichelte Linie) friert diese Klappbewegung quasi ein, sie erfolgt dann weniger als einmal pro Sekunde (graublauer Bereich).

In substituierten Cyclohexanen wie Methylcyclohexan bevorzugt der Substituent aus energetischen Gründen die äquatoriale Konformation (Abb. 16.80, links). Die innere Energie des Moleküls ist dann geringer, da der sterisch anspruchsvolle (raumbeanspruchende) Methylsubstituent vom Molekül weg zeigt und nicht wie in der axialen Konformation in Wechselwirkung mit axialständigen H-Atomen gerät (Abb. 16.80, rechts, grüne Fläche). Je größer die Substituenten, desto bevorzugter ist die äquatoriale Konformation.

Im Falle des Methylsubstituenten ist der Energieunterschied ΔG zwischen äquatorialer und axialer Anordnung 7,1 kJ/mol. Das prozentuale Verhältnis von äquatorialer zu axialer Anordnung bei 25 °C für Methylcyclohexan 94,3:5,7 %, errechnet wie folgt:

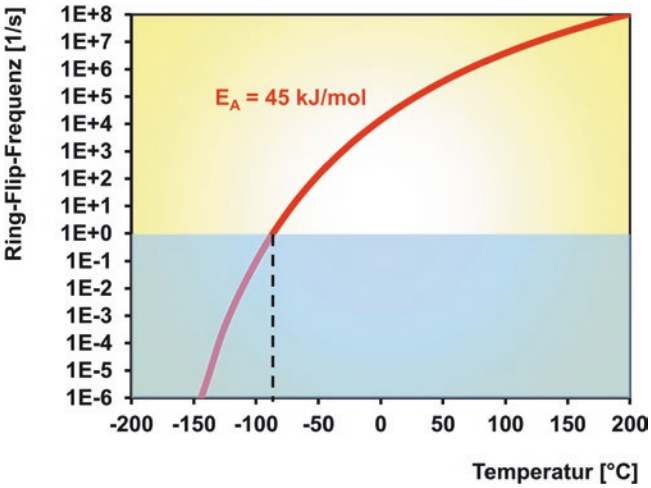


Abb. 16.79 Anzahl der Ring-Flips von Cyclohexan pro Sekunde als Funktion der Temperatur

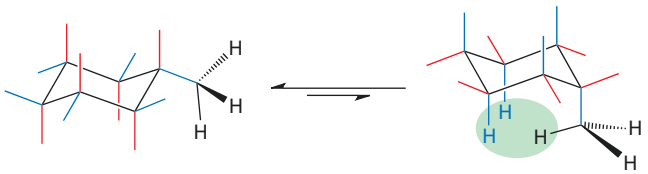


Abb. 16.80 Methylcyclohexan – in axialer Konformation (*rechts*) treten ungünstige Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und axialen H-Atomen auf (grün hinterlegt)

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \rightarrow \quad K = e^{-\Delta G / R \cdot T}$$

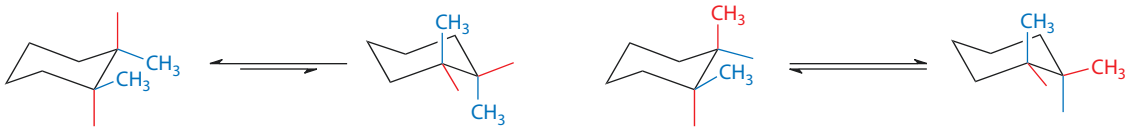
$$K = e^{-7.100\ \text{J/mol} \,/\, 8{,}314\ \text{J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298\ \text{K}} = 0{,}057 \equiv 5{,}7\ \%$$

ΔG: Enthalpieunterschied der Konformere, J/mol
R: allgemeine Gaskonstante, Naturkonstante, J/(K · mol)
T: absolute Temperatur, K
K: Gleichgewichtskonstante

Doppelsubstituierte Cyclohexane können in *cis*- oder *trans*-Konformation zur Cyclohexanringebene vorliegen. Energetisch bevorzugt ist die *trans*-Anordnung (Abb. 16.81a), da durch Ring-Flip der Sesselkonformation beide Substituenten in der energetisch günstigeren äquatorialen Lage zu liegen kommen. Bei der *cis*-Anordnung (Abb. 16.81b) liegt stets ein Substituent in der ungünstigen axialen Position vor.

16.4.1.5 Mittlere Carbocyclen (C_8–C_{13})

Mittlere Ringe weisen keine Winkel- und Konformationsspannungen auf. Allerdings treten sogenannte **transannulare Wechselwirkungen** auf, da sich H-Atome im Ring „gegenüberliegender" C-Atome in die Quere kommen. Wie im Fall der substituierten Cyclohexane tritt eine abstoßende Wechselwirkung axialer H-Atome auf (Abb. 16.82).



a b

Abb. 16.81 *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan (**a**) ist energetisch stabiler als *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan (**b**)

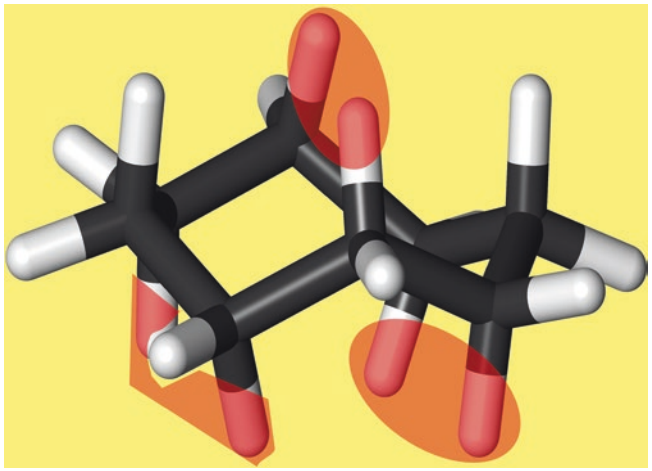


Abb. 16.82 Transannulare Wechselwirkungen von H-Atomen in Cyclooctan (rot hinterlegt)

16.4.1.6 Große Carbocyclen (C_{14} und größer)

Große Ringe ab C_{14} sind spannungsfrei, d. h. alle C-C-C-Winkel entsprechen Tetraederwinkeln, alle H-Atome liegen in gestaffelter Form vor und es gibt keine transannularen Störungen zwischen H-Atomen.

Tabelle 16.14 fasst für die einzelnen Carbocyclen die wesentlichen Beiträge zur Ringspannung zusammen. Empirisch ergibt sich der Gesamtbetrag an Ringspannung aus dem Überschuss an Verbrennungsenthalpie im Vergleich zu spannungsfreien *n*-Alkanen. Die Ringspannung pro Methyleneinheit relativ zum spannungsfreien Cyclohexan als Funktion der Ringgröße ist in Abb. 16.83 visualisiert.

16.4.1.7 Cycloalkene und Cycloalkine

Cyclopropen ist naturgemäß das kleinste isolierbare Cycloalken. Aufgrund seiner hohen Ringspannung polymerisiert es bereits bei −80 °C langsam unter Ringöffnung.

Aufgrund der rigiden C-C≡C-Struktur mit einem Bindungswinkel von 180° in Alkinen sind cyclische Alkine erst ab einer Ringgröße von C_8 (Cyclooctin) stabil. Cyclopentin, -hexin und -heptin werden als Zwischenstufen chemischer Reaktionen postuliert, sind aber offensichtlich so kurzlebig, dass sie experimentell bis jetzt nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten.

16.4.2 Vorkommen, physikalische Eigenschaften, Herstellung

16.4.2.1 Vorkommen

Die Erdölfraktion, die einen hohen Anteil Cycloalkane enthält, wird als Naphtha bezeichnet. Die darin am häufigsten vorkommenden cyclischen Verbindungen sind Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan und 1,2-Dimethylcyclopentan.

Unterschiedlichste Ringstrukturen sind Bestandteile von Naturstoffen. So enthält z. B. Menthol einen Cyclohexanring mit drei Substituenten in äquatorialer Stellung. Menthol ist natürlicher Bestandteil von Pfefferminze und kristallisiert in farblosen Nadeln aus (Abb. 16.84a, links). Da Menthol kühlend wirkt, wird

Tab. 16.14 Ringspannung in Cycloalkanen. Daten aus: Skript Cycloalkane von Roland Micura, http://rna.micura.at/teaching/OC_Pharm/Unterlagen/ocphkap6.pdf

Cycloalkan	Cyclopropan	Cyclobutan	Cyclopentan	Cyclohexan	Cycloheptan	Cyclooctan
Bindungswinkel bei ebener Geometrie	60°	90°	108°	120°	129°	135°
Reale Abweichung vom Tetraederwinkel	49,5°	19,5°	0°	0°	0°	0°
Winkelspannung (Baeyer-Spannung) [kJ/mol]	78	71	0	0	0	0
Empirische Ringspannung pro Molekül [kJ/mol]	115	110	27	0,4	27	42
CH_2-Gruppen im Molekül	3	4	5	6	7	8
Ringspannung pro CH_2-Gruppe [kJ/mol]	38,3	27,5	5,4	0,1	3,9	5,2

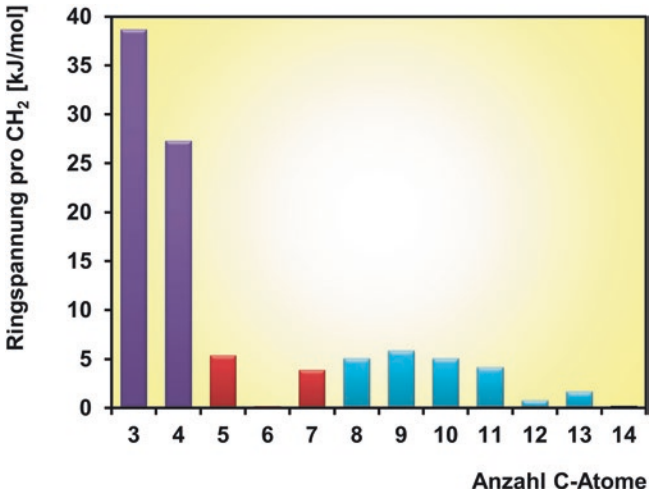


Abb. 16.83 Ringspannung pro Methyleneinheit als Funktion der Ringgröße

es Tabak zugegeben, um dem Rauch die Schärfe zu nehmen. Cholesterin, auch Cholesterol genannt (Abb. 16.84b), besteht aus drei anellierten Sechsringen und einem Cyclopentanring. Cholesterin wird für die Stabilisierung der Zellwände benötigt und ist darüber hinaus eine wichtige Komponente für die Vitamin-D-Synthese. Erhöhte Cholesterinspiegel können durch Ablagerung zur Verengung von Arterien (Arteriosklerose) führen. Campher ist ein Beispiel für ein verbrücktes bicyclisches Ringsystem. Der Bestandteil des in Asien beheimateten Kampferbaums wirkt schleimlösend und fördert die Durchblutung (Abb. 16.84c).

Cyclopentan ist Bestandteil des Naphthas. Es ist eine leicht entzündliche, farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 49 °C und einer Dichte von 0,75 g/ml. Cyclopentan findet Anwendung als Lösemittel organischer Stoffe und als Treibmittel zur Herstellung von Polyurethan- und Polystyrolhartschäumen.

Cyclohexan ist ebenfalls Bestandteil des Erdöls. Es ist mit Abstand das kommerziell bedeutendste Cycloalkan. Cyclohexan ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 81 °C und einer Dichte von 0,78 g/ml und hat einen benzinartigen Geruch. 90 % des Cyclohexans wird zur Herstellung der Kunstfaser Nylon® eingesetzt. Außerdem findet es als Lösemittel in Lacken und Harzen Verwendung.

16.4.2.2 Eigenschaften

Cycloalkane weisen höhere Dichten, Schmelz- und Siedepunkte auf als die offenkettigen Alkane mit gleicher Kohlenstoffzahl. Als Kohlenwasserstoffe sind sie gute Lösemittel für organische Substanzen und hydrophob. Mit Sauerstoff verbrennen sie zu Kohlendioxid und Wasser.

Im Vergleich zu *n*-Alkanen reagieren Cycloalkane aufgrund der vorhandenen Ringspannung heftiger und setzen beispielsweise bei der vollständigen Verbrennung mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser pro Methylengruppe ($-CH_2-$) mehr Energie frei als offenkettige Alkane.

16.4.2.3 Herstellung

Weltweit werden in Großanlagen durch Hydrierung von Benzol über drei Millionen Tonnen Cyclohexan in hoher Ausbeute und Reinheit hergestellt (Abb. 16.85).

Im Labor lässt sich Cyclopropan gezielt durch Reaktion von 1,3-Dichlorpropan mit Zink herstellen (Abb. 16.86).

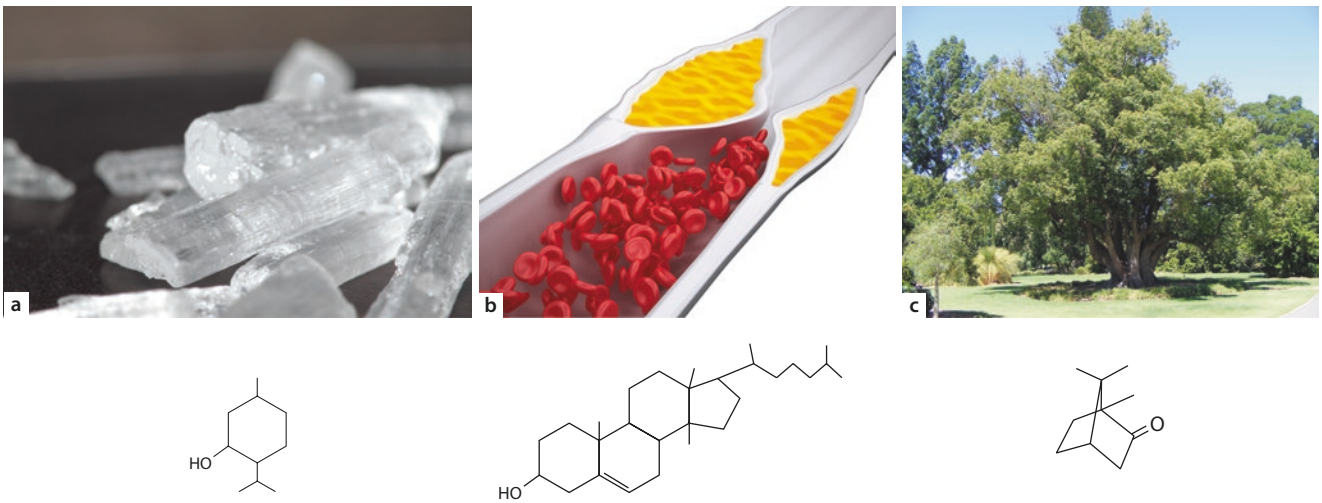


Abb. 16.84 Naturstoffe mit Ringstrukturen – Mentholkristalle und Struktur (**a**), Cholesterin mit Modell eines verstopften Blutgefäßes (**b**) und Kampferbaum und Campherstruktur (**c**) (© Debeo Morium-Menthol Crystals, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Menthol_Crystals_close_up.jpg, decade3d – anatomy online/Shutterstock, Periptus – Cinnamomum camphora, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cinnamomum_camphora_-_Botanic_Gardens.jpg)

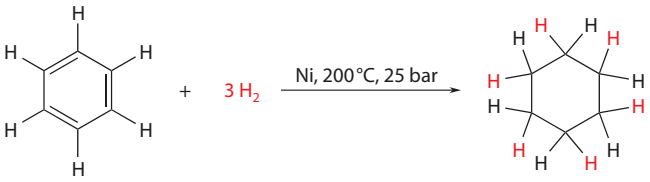


Abb. 16.85 Großtechnische Darstellung von Cyclohexan durch Hydrierung von Benzol

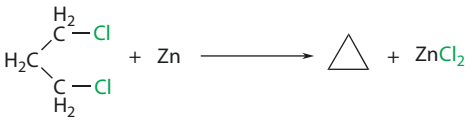


Abb. 16.86 Synthese von Cyclopropan aus 1,3-Dichlorpropan

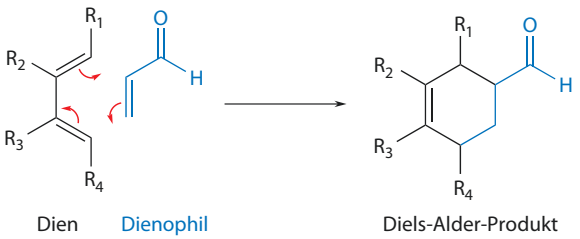


Abb. 16.87 Diels-Alder-Reaktion – ein eleganter Syntheseweg zum Aufbau von Ringverbindungen

▪ Diels-Alder-Cycloaddition

Eine elegante und einfache Ringbildungsreaktion ist die **Cycloaddition** nach **Diels-Alder**. Dabei reagieren konjugierte, elektronenreiche 1,3-Diene wie 1,3-Butadien mit einem elektronenarmen Alken mit elektronenziehendem Substituenten wie Carbonylfunktionen in Nachbarstellung (Dienophil). Formal klappen die Doppelbindungen des Diens und Dienophils um (Abb. 16.87, rote Pfeile), wodurch sich ein Sechsring bildet. Durch Variation der Substituenten am Dien und am Dienophil können zahlreiche modifizierte Cyclohexene synthetisiert werden. Zur Synthese werden Dien und Dienophil in Benzol oder Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. Das Diels-Alder-Produkt fällt oft in quantitativer Ausbeute an.

16.4.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Ringöffnung durch Additionsreaktionen

Die spannungsfreien oder nur unter geringer Ringspannung stehenden cyclischen Kohlenwasserstoffe verhalten sich wie die analogen offenkettigen Alkane, Alkene und Alkine. Cycloalkane reagieren mit Halogenen in radikalischer Substitution (▶ Abschn. 16.1.4.4). Cycloalkene und -alkine gehen die für Mehrfachbindungen typischen Additionsreaktionen ▶ Abschn. 16.2.5) ein.

Die kleinen cyclischen Kohlenwasserstoffe mit hoher Ringspannung reagieren gerne unter Ringöffnung, d. h. unter Spaltung einer eigentlich stabilen C-C-Einfachbindung. So reicht

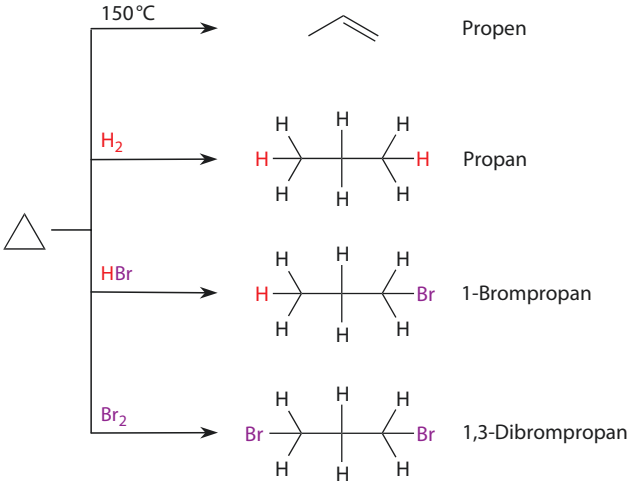


Abb. 16.88 Typische Reaktionen gespannter Ringverbindungen am Beispiel von Cyclopropan

Erhitzen auf 150 °C aus, damit Cyclopropan zu Propen isomerisiert. Werden Reaktionspartner wie Wasserstoff, Brom oder Bromwasserstoff angeboten, erfolgt die Ringöffnung unter Addition zu Propanderivaten (Abb. 16.88).

16.4.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Cyclische Kohlenwasserstoffe, bicyclische Verbindungen, Spirane, kondensierte Ringverbindungen, Ringspannung, Winkelspannung, Konformationsspannung, transannulare Spannung, Sesselkonformation, Ring-Flip, Diels-Alder-Reaktion

Verständnisfragen

Übung 1
Was sind cyclische Kohlenwasserstoffe? Warum weisen sie zwei Wasserstoffatome weniger auf als die entsprechenden offenkettigen Kohlenwasserstoffe?

Übung 2
Was sind kondensierte Kohlenwasserstoffe?

Übung 3
Erklären sie den Begriff Ringspannung. Welche drei Komponenten können zur Ringspannung beitragen?

Übung 4
Was versteht man unter gestaffelter und ekliptischer Anordnung von H-Atomen? Warum ist die Newman-Projektion gut geeignet, um diesen Sachverhalt zu erklären?

Übung 5
Sowohl bei der Konformationsspannung als auch bei der transannularen Spannung kommt es zur Wechselwirkung

zwischen H-Atomen. Worin unterscheiden sich Konformationsspannung und transannulare Spannung?

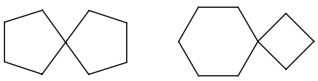
Übung 6
Warum ist Cyclohexan spannungsfrei, obwohl in ebener Anordnung der C-C-C-Bindungswinkel 120° beträgt, also deutlich vom Tetraederwinkel abweicht?

Übung 7
Erklären Sie die Sesselkonformation von Cyclohexan. Unterscheiden Sie zwischen äquatorialen und axialen Substituenten. Veranschaulichen Sie sich, warum durch den Ring-Flip äquatoriale in axiale Positionen übergehen und *vice versa*.

Übung 8
Die Diels-Alder-Reaktion dient zum Aufbau von Ringmolekülen. Machen Sie zu diesem Reaktionstyp eine Literatur-Recherche.

Übung 9
Der Enthalpieunterschied zwischen axialer und äquatorialer Anordnung von *tert*-Butylcyclohexan beträgt 22,8 kJ/mol. Berechnen Sie das Isomerenverhältnis bei Raumtemperatur.

Übung 10
Folgende Strukturformeln haben die IUPAC-Namen Spiro-[4,4]-nonan und Spiro-[3,5]-nonan (rechtes Molekül). Stellen Sie eine allgemeine Regel für die Bezeichnung von Spiranen auf.



16.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe – Benzolring als Grundeinheit

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind eine weitere wichtige Verbindungsklasse der organischen Chemie. Die Stammverbindung aller aromatischen Verbindungen ist Benzol (IUPAC-Name Benzen), das im 18. Jahrhundert bei der Verkokung (Erwärmung unter Sauerstoffausschluss) von Steinkohlenteer entdeckt wurde. Der charakteristische süßlich-aromatische Geruch der farblosen Flüssigkeit war ausschlaggebend für die Bezeichnung Aromat (*aroma*, griech. für Wohlgeruch). Heute steht der Begriff Aromat unabhängig vom Geruch für eine große Verbindungsklasse von Kohlenwasserstoffen, die sich von Benzol ableitet.

Exkurs 16.2

1834 bestimmte Mitscherlich die richtige C/H-und Summenformel (C_6H_6) von Benzol. Das Lösen der Strukturformel bereitete jedoch lange Zeit Probleme, bis 1865 der deutsche Chemiker Friedrich August Kekulé eine ringförmige Anordnung der sechs C-Atome mit konjugierten C=C-Doppelbindungen vorschlug (Abb. 16.89). Angeblich kam Kekulé dieser Gedanke, als er eines Abends vor dem

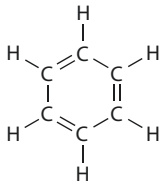


Abb. 16.89 Kekulé-Strukturformel für Benzol

Kaminfeuer eingenickt war. *„Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. … Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfasste den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich und verbrachte den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten."* (Aus: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23** (1890), 1306). So gab der begnadete Rhetoriker Kekulé es wenigstens 1890 auf einem zu seinen Ehren abgehaltenen Symposium der Deutschen Chemischen Gesellschaft zum Besten. Wahrheit oder Fiktion? Niemand weiß es.

Die Strukturformel von Kekulé warf aber auch Fragen auf:

- Warum ist Benzol so reaktionsträge? Obwohl das Molekül drei Doppelbindungen aufweist, spricht der klassische Nachweis auf Alkene – die Entfärbung von Bromwasser (Abb. 16.50) – nicht an!
- Warum sind alle sechs C-C-Bindungen (139 ppm) des Benzols gleich lang, obwohl C=C-Doppelbindungen (134 pm) kürzer sind als C-C-Einfachbindungen (154 pm)?
- Warum existiert nur eine Form von 1,2-Dibrombenzol, obwohl zwei Isomere denkbar sind, je nachdem, ob sich die Bromatome an einer kürzeren Doppelbindung oder an einer längeren Einfachbindung befinden?

Kekulé schlug deshalb oszillierende Benzolstrukturen vor, d. h einen schnellen, ständigen Wechsel von Einfach- und Doppelbindungen. Die beiden Kekulé-Formeln (Abb. 16.90) werden heute als eingefrorene mesomere Grenzstrukturen betrachtet. **Mesomerie** oder Resonanz ist das Phänomen, dass manche Moleküle nicht durch eine *einzige* Valenzstrichformel eindeutig dargestellt werden können. Das reale Molekül nimmt einen energetisch stabileren Zwischenzustand ein. Die Delokalisation der Doppelbindungen wird im Falle von Benzol mit der Formelschreibweise nach Robinson mit einem innenliegenden Kreis wiedergegeben (Abb. 16.90, rechts). Rein mathematisch betrachtet liegen dann zwischen den C-Atomen des Benzols „Eineinhalb-Bindungen" vor. Da jedem C-Atom acht Elektronen (2 · 3 + 2) zugeordnet werden können, ist somit auch für Benzol die Oktettregel erfüllt.

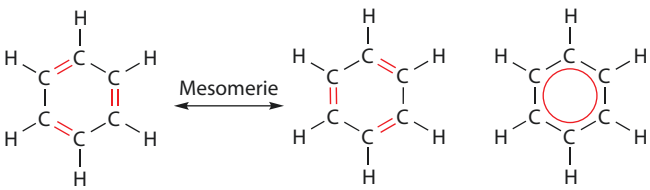


Abb. 16.90 Mesomeriegleichgewicht der Kekulé-Formeln (*links* und *Mitte*); Robinson-Formel (*rechts*)

16.5.1 Definition, Struktur, Nomenklatur

16.5.1.1 Definition

Es gibt vier Anforderungen an ein Molekül, damit es aromatischen Charakter aufweist.

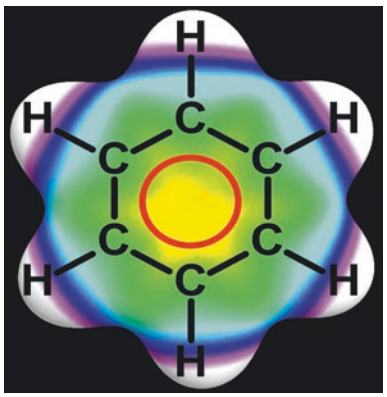
Voraussetzungen für aromatischen Charakter:
- Ringförmiges Kohlenstoffatomgerüst,
- planare Geometrie des Kohlenstoff-Wasserstoff-Ringsystems,
- konjugierte C=C-Doppelbindungen,
- die Anzahl der delokalisierten π-Elektronen stimmt mit der Hückel-Formel ($4 \cdot n + 2$, $n = 1,2,...$) überein.

16.5.1.2 Bindungsverhältnisse

Benzol besteht aus einem ringförmigen Kohlenstoffgerüst. Jedes der sechs Kohlenstoffatome formt zwei C-C-σ-Bindungen zu benachbarten Kohlenstoffatomen und eine σ-Bindung zu einem Wasserstoffatom. So ist jedes C-Atom sp^2-hybridisiert (▶ Abschn. 16.2.1). Jedes Kohlenstoffatom besitzt außerdem noch ein senkrecht zur Ringebene stehendes p_z-Orbital (■ Abb. 16.91). Aufgrund der ringförmigen und planaren Struktur des Benzols überlappt jedes der sechs p_z-Orbitale mit den benachbarten p_z-Orbitalen zu einer kreisförmigen Elektronenwolke ober- und unterhalb der Ringebene des planaren Kohlenstoffgerüsts.

Somit verschmelzen die sechs senkrechten p_z-Orbitale zu einem gemeinsamen Molekülorbital, das sich über den kompletten Ring erstreckt (■ Abb. 16.92). Der Aufenthalt der sechs π-Elektronen kann nun nicht mehr konkreten Atomen zugeordnet werden, sie sind delokalisiert. Rein rechnerisch befindet sich somit zwischen zwei C-Atomen jeweils ein π-Elektron. Mit der C-C-σ-Bindung ergibt das formal eine Eineinhalb-Bindung. Somit liegt die Bindungslänge von aromatischen C-Atomen mit 139 pm zwischen den Werten für eine C-C-Einfach- (154 pm) und einer C=C-Doppelbindung (134 pm). Die Delokalisation der π-Bindungen führt zu einem stabilen Molekül mit geringem Energieinhalt.

Benzol erfüllt mit sechs π-Elektronen die Aromatizitätsbedingung nach Hückel ($6 = 4 \cdot 1 + 2$, $n = 1$). Die Stabilität zeigt sich



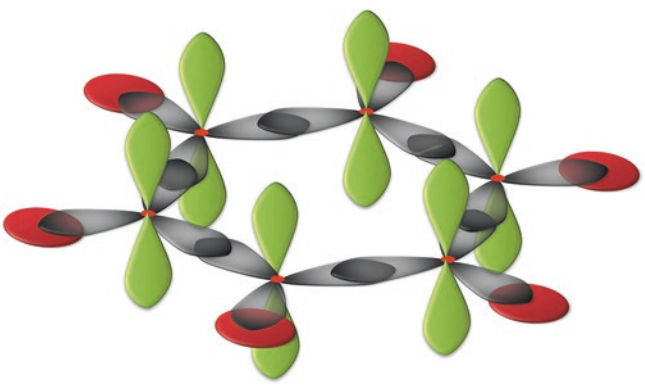
■ **Abb. 16.92** Der Benzolring weist eine hohe Elektronendichte (gelbgrüne Region) auf

u. a. in der geringen Reaktivität des Benzols. So werden bei der Hydrierung von Cyclohexa-1,3-dien oder Cyclohexen zu Cyclohexan 232 kJ/mol resp. 120 kJ/mol Reaktionswärme freigesetzt. Benzol als fiktives Cyclohexatrien sollte in etwa 360 kJ/mol Reaktionswärme bei der Hydrierung freisetzen. Tatsächlich werden bei der Umsetzung von Benzol mit Wasserstoff aber nur 208 kJ/mol gemessen. Somit ist Benzol mit den sechs delokalisierten π-Elektronen um ca. 152 kJ/mol (ca. 50 kJ pro Doppelbindung) stabiler als das fiktive Cyclohexa-1,3,5-trien (■ Abb. 16.93 und 16.94). Damit ist Benzol deutlich stabiler als Alkene. Die Stabilisierung des Benzols um 152 kJ/mol im Vergleich zum fiktiven Cyclohexatrien wird als Resonanzenergie bezeichnet.

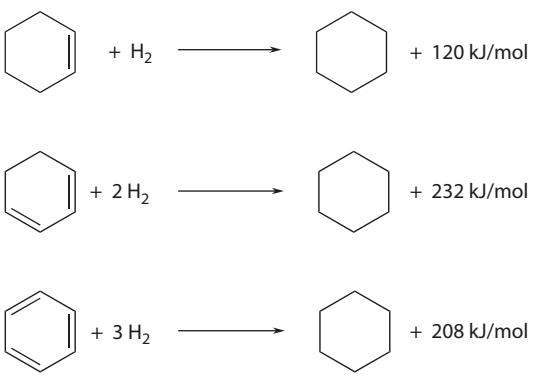
16.5.1.3 Nomenklatur

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden allgemein als **Arene** bezeichnet und mit Ar abgekürzt. Benzol als Trivialname im deutschsprachigen Raum für die Stammverbindung aller aromatischer Kohlenwasserstoffe ist äußerst unglücklich, da nach der IUPAC-Nomenklatur die Endung -ol der Verbindungsklasse der Alkohole vorbehalten ist (▶ Abschn. 17.1.1). Gemäß IUPAC-Nomenklatur wäre deshalb der Name „Benzen" zu bevorzugen.

Der Name eines Benzolderivats setzt sich aus den Positionen der Substituenten, den Namen der Substituenten und der Familienbezeichnung -benzen bzw. -benzol zusammen. So gibt es beispielsweise für Dimethylbenzol drei Isomere: 1,2-Dimethylbenzol (Trivialname *ortho*-Xylol, *o*-Xylol), 1,3-Dimethylbenzol (*meta*-Xylol,

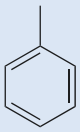
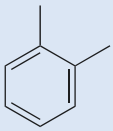
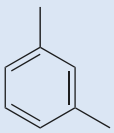
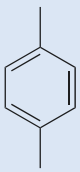
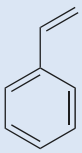
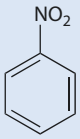
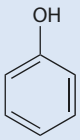
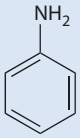
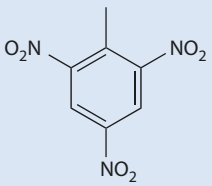


■ **Abb. 16.91** σ- Gerüst (grau) und p_z-Orbitale (grün) des Benzolrings, H-Atome (rot)

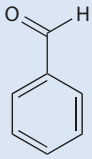
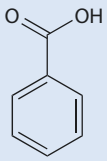


■ **Abb. 16.93** Reaktionswärmen für die Hydrierung von Cyclohexen, Cyclohexa-1,3-dien und Benzol

Tab. 16.15 IUPAC-Namen, Trivialnamen, Strukturformeln und Eigenschaften wichtiger aromatischer Verbindungen. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

IUPAC-Name	Trivialname	Struktur	Eigenschaften
Benzen	Benzol		farblose Flüssigkeit Sdp.: 80 °C Smp.: 5 °C ρ: 0,88 g/ml n_{D20}: 1,501
Methylbenzen	Toluol		farblose Flüssigkeit Sdp.: 111 °C Smp.: –95 °C ρ: 0,87 g/ml n_{D20}: 1,497
1,2-Dimethylbenzen	*o*-Xylol (*o* = *ortho*)		farblose Flüssigkeit Sdp.: 144 °C Smp.: –25 °C ρ: 0,88 g/ml n_{D20}: 1,505
1,3-Dimethylbenzen	*m*-Xylol (*m* = *meta*)		farblose Flüssigkeit Sdp.: 139 °C Smp.: –48 °C ρ: 0,86 g/ml n_{D20}: 1,497
1,4-Dimethylbenzen	*p*-Xylol (*p* = *para*)		farblose Flüssigkeit Sdp.: 138 °C Smp.: 13 °C ρ: 0,86 g/ml n_{D20}: 1,495
Phenylethen	Styrol, Vinylbenzol		farblose Flüssigkeit Sdp.: 145 °C Smp.: –31 °C ρ: 0,91 g/ml n_{D20}: 1,546
Nitrobenzen	Nitrobenzol		blassgelbe Flüssigkeit Sdp.: 211 °C Smp.: 6 °C ρ: 1,20 g/ml n_{D20}: 1,553
Benzenol	Phenol		farblose Kristallnadeln Sdp.: 182 °C Smp.: 41 °C ρ: 1,07 g/cm^3
Phenylamin	Anilin, Aminobenzen		hellbraunes Öl Sdp.: 184 °C Smp.: –6 °C ρ: 1,02 g/ml n_{D20}: 1,586
2-Methyl-1,3,5-trinitro-benzen	2,4,6-Trinitrotoluol (TNT)		gelbliche Kristallnadeln Sdp.: 212 °C (16 hPa) Smp.: 80 °C ρ: 1,64 g/cm^3

Tab. 16.15 Fortsetzung

IUPAC-Name	Trivialname	Struktur	Eigenschaften
Benzencarbaldehyd	Benzaldehyd		farblose Flüssigkeit Sdp.: 179 °C Smp.: –26 °C ρ: 1,05 g/cm^3 n_{D20}: 1,545
Benzencarbonsäure	Benzoesäure		farbloser Feststoff Sdp.: 250 °C Smp.: 122 °C ρ: 1,27 g/cm^3

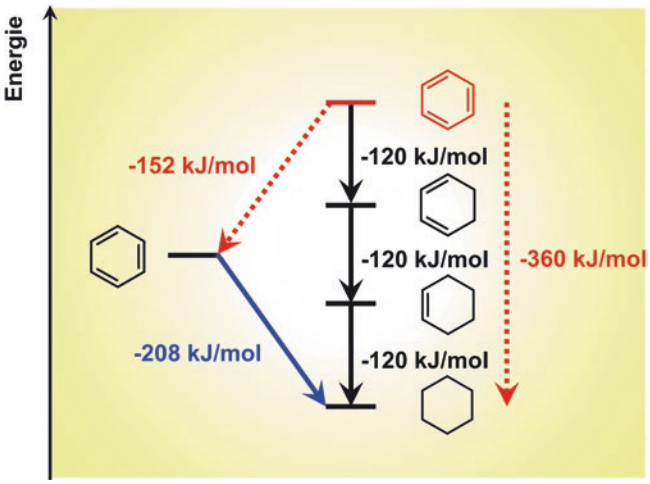


Abb. 16.94 Benzol ist um ca. 152 kJ/mol stabiler als erwartet

16

m-Xylol) und 1,4-Dimethylbenzol (*para*-Xylol, *p*-Xylol). Es gibt auch viele weitere Trivialnamen wie Toluol und Xylol, die nach IUPAC weiterhin benutzt werden können (Tab. 16.15).

Aromatische Verbindungen können auch als Substituenten in organischen Molekülen auftreten. Generell werden Arylsubstituenten mit Ar, resp. Ar* abgekürzt. Der Stern bzw. Punkt in Abb. 16.95 steht für das ungepaarte Elektron des Kohlenstoffatoms. Zwei Spezialfälle und häufige Beispiele aromatischer Substituenten sind Phenyl (C_6H_5·) und Benzyl ($C_6H_5CH_2$·).

So ist beispielsweise der IUPAC-Name für Styrol Phenylethen. Da Ethen reaktiver ist als Benzol, bildet es den Stammnamen und Phenyl wird als Substituent betrachtet.

16.5.2 Vorkommen, Herstellung, physikalische Eigenschaften, Verwendung

16.5.2.1 Vorkommen und Herstellung

Aromatische Verbindungen sind Bestandteil von Erdöl. Insbesondere indonesisches Erdöl weist einen hohen Anteil aromatischer Verbindungen auf. Da die natürlichen Vorkommen nicht ausreichen, wird der Großteil aromatischer Verbindungen aus Erdöl durch katalytisches Reforming in Raffinerien hergestellt (▶ Abschn. 16.6.5.4). Außerdem fallen bedeutende Mengen an aromatischen Verbindungen bei der Steinkohle-Verkokung (Erhitzung von Steinkohle auf 1000 °C unter Luftabschluss) an. Das Kokerei-Rohgas enthält einen hohen Anteil an Benzol, Toluol und Xylol, abgekürzt BTX. 70 Mio. Tonnen BTX werden jährlich weltweit verbraucht.

Viele Naturstoffe enthalten aromatische Strukturen, sind also Derivate des Benzols. So kann aus dem Orchideengewächs *Vanilla planifolia* nach Fermentation bis zu 4 % natürliches Vanillin gewonnen werden. Es ist nach Safran das zweitteuerste Gewürz, sodass nur teures Konfekt damit verfeinert wird. Künstliches Vanillin kann jedoch sehr viel günstiger aus Sulfitabfällen der Papierherstellung hergestellt werden – weltweit 12.000 Tonnen pro Jahr. Es wird als Aromastoff in Schokolade, Speiseeis, Backwaren, Milchprodukten oder als Geruchstoff in Parfüms verwendet (Abb. 16.96a).

Adrenalin (Abb. 16.96b) ist ein Hormon, das von der Nebenniere in Stresssituationen ausgeschüttet wird und insbesondere Stoffwechsel und Herz-Kreislauf-System der veränderten Situation anpasst. Es bereitet den Körper auf Verletzung, Kampf oder

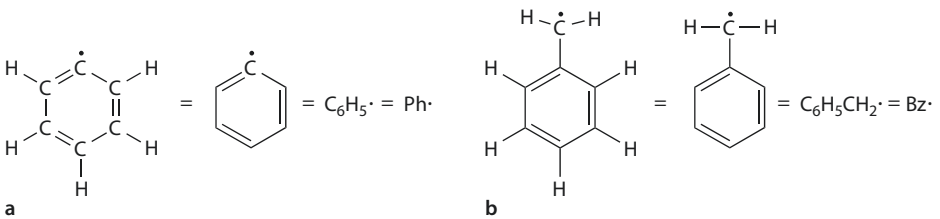


Abb. 16.95 Phenyl- (**a**) und Benzylradikal (**b**) als Beispiele aromatischer Substituenten

Abb. 16.96 Naturstoffe mit aromatischer Struktur – Vanillin (**a**), Adrenalin (**b**) und Indigo (**c**) (© Valentina R./Fotolia, freefly/Fotolia, David Stroe – Indigo cake, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Indigo_cake.jpg)

Flucht vor. Atemfrequenz, Puls, Blutdruck, Durchblutung, Fett- und Zuckerverbrennung erhöhen sich, sodass dem Körper die benötigte Energie zur Verfügung steht. Adrenalin wird in der Notfallmedizin z. B. bei Kreislaufschocks intravenös verabreicht.

Indigo, ein tiefblauer Farbstoff, wurde schon von den Ägyptern vor 4.000 Jahren aus der Indigopflanze gewonnen. Die Strukturformel (Abb. 16.96c) konnte erstmals 1868 von Adolf von Baeyer (deutscher Chemiker, Nobelpreis 1905) aufgeklärt werden. Nach intensiven Forschungsarbeiten wurde 1897 erstmals synthetischer Indigo hergestellt. Indigo bildet dunkelblaue Kristalle und sublimiert bei 391 °C. Indigo legt sich wie Lack auf Fasern, sodass es leicht abgescheuert werden kann, was zu dem bekannten Jeans-Look führt. Weltweit werden ca. 25.000 Tonnen Indigo verarbeitet. 95 % davon werden zum Färben von Jeans verwendet. Pro Jeans werden ca. 10 Gramm benötigt, sodass pro Jahr etwa 2 Mrd. Jeans mit Indigo blau eingefärbt werden.

16.5.2.2 Eigenschaften und Verwendung

Benzol, Toluol und Xylol sind unpolare Kohlenwasserstoffe, die sich nicht in Wasser lösen, aber umso besser in organischen Lösemittel wie Hexan, Benzin, Diethylether, Methylenchlorid etc. löslich sind.

Benzol

Benzol, eine stark lichtbrechende Flüssigkeit geringer Viskosität, bildet bereits bei Raumtemperatur entzündliche Dämpfe, die mit stark rußender Flamme brennen. Benzoldämpfe riechen süßlich und sind giftig, da sie über Haut und Lunge aufgenommen werden und Knochenmark, Leber und Blutbildung schädigen. Benzol ist in die Kategorie A1 der krebserzeugenden Stoffe eingruppiert – d. h. es gibt hinreichende Anhaltspunkte, dass Benzol beim Menschen Krebs auslöst.

Toluol

Toluol weist einen höheren Siedepunkt (Tab. 16.15) und somit geringeren Dampfdruck (29 hPa bei 20 °C) als Benzol (100 hPa bei 20 °C) auf. Es ist wie Benzol eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch Obwohl es weitaus weniger giftig ist als Benzol, dürfen Toluoldämpfe nicht eingeatmet werden. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) darf 50 Vol.-ppm nicht übersteigen. Der MAK-Wert ist die maximale Arbeitsplatzkonzentration eines Stoffes, bei der nach dem heutigen Kenntnisstand auch bei langfristiger Einwirkung (8 Stunden pro Tag, 40 Wochen pro Jahr) keine gesundheitliche Beeinträchtigung des Arbeitnehmers zu erwarten ist.

Xylol

Die drei isomeren Xylole werden nur für synthetische Zwecke isomerenrein verwendet. Aufgrund der sehr ähnlichen Siedepunkte können sie nur mit großem Aufwand aufgetrennt werden, was die reinen Isomere sehr teuer macht. Für Lösemittelzwecke reichen Xylolgemische aus, da das Lösungsverhalten der einzelnen Isomere nahezu identisch ist. Die Xylole sind vom Gesundheitsaspekt (Dampfdruck 8 hPa bei 20 °C) weitaus unbedenklicher als Toluol oder Benzol. Die MAK-Werte betragen 100 Vol.-ppm.

Verwendung

BTX (Abkürzung für Benzol, Toluol, Xylol) finden als Lösemittel in der chemischen Industrie Verwendung. Das krebserregende Benzol mit immer noch 40 Mio. Tonnen globaler Jahresproduktion wurde in den letzten Jahrzehnten nach Möglichkeit durch die weniger flüchtigen Toluol und Xylol ersetzt. Benzol wird als Ausgansstoff für substituierte Aromaten wie Nitrobenzol, Anilin, Phenol und Styrol benötigt. Daraus können dann Phenolharze (Bakelit®), Farbstoffe, Arzneimittel, Kunststoffe und Riechstoffe

hergestellt werden. Außerdem wird es trotz seiner Giftigkeit (Totenkopf-Kennzeichnung) bis zu 1 % Ottokraftstoffen zur Verbesserung der Klopffestigkeit zugesetzt (▶ Abschn. 16.6.5.4).

Toluol wird nicht nur als Lösemittel, sondern auch als Ausgangsstoff für die Herstellung von Benzaldehyd, Benzoesäure und Trinitrotoluol (TNT) eingesetzt.

Xylole dienen als großindustrielle Rohstoffe für Terephthalsäure und Phthalsäure, die als Monomere für Polyester (▶ Abschn. 22.2.8) und Weichmacher große wirtschaftliche Bedeutung haben.

Ein anderer Aromat, das Insektizid DDT, hat vor einigen Jahrzehnten die öffentliche Diskussion beherrscht (▶ Exkurs 16.3).

Exkurs 16.3

DDT (4,4′-Dichlordiphenyltrichlorethan)

Die insektizide Wirkung von DDT (■ Abb. 16.97) wurde erstmals von dem Schweizer Chemiker Paul Müller 1939 erkannt, wofür er 1948 den Nobelpreis für Medizin verliehen bekam. DDT entwickelte sich schnell zum „Wunderpestizid", das z. B. während des zweiten Weltkriegs völlig bedenkenlos zum Entlausen von Soldaten und Zivilisten eingesetzt wurde.

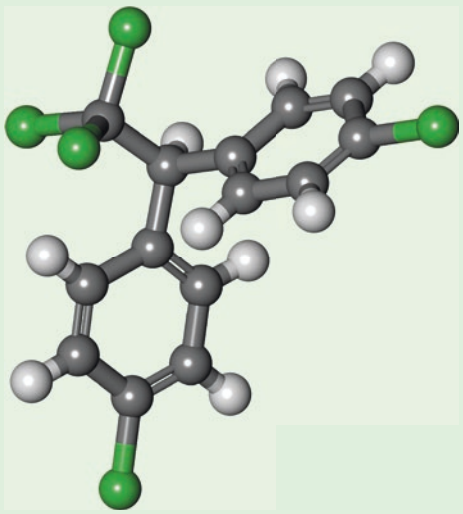
Nach dem zweiten Weltkrieg wurde es zur Bekämpfung der *Anopheles*-Mücke (Erreger von Malaria und Gelbfieber) und der Tse-Tse-Fliege (Erreger der Schlafkrankheit) insbesondere in tropischen Ländern großflächig versprüht. Dadurch konnten die Insekten, die die Erreger übertragen, fast völlig eingedämmt werden. Starben in Ceylon (heute Sri Lanka) vor dem Einsatz von DDT jährlich über 2 Mio. Menschen an Malaria, waren es Anfang der 1960er Jahre nur noch ein paar Dutzend.

Die Situation änderte sich grundlegend, als 1962 die amerikanische Biologin Rachel Carson in ihrem Roman *Silent Spring* (Stummer Frühling) die Risiken des DDT-Einsatzes thematisierte. DDT reduzierte den Bestand der Singvögel; der Chor der Vogelstimmen im Frühling (*silent spring*) blieb aus. Anstelle des Begriffs Pestizid verwendete Carson die Bezeichnung *Biozid*, was in breiten Bevölkerungsschichten die Furcht schürte, dass DDT alles Lebende abtöte.

Als DDT aus ökologischen Gründen abgesetzt wurde, nahmen in Ceylon innerhalb weniger Jahre die Malariatodesfälle wieder auf über 2 Mio. jährlich zu. Mittlerweile wird DDT in tropischen Ländern wieder zur Bekämpfung der Malaria verwendet. In den Industriestaaten ist der Einsatz seit Anfang der 1970er Jahre verboten.

DDT (*M* 354,5 g/mol), ein weißes Pulver mit Schmelzpunkt 109 °C, ist für Haustiere und Mensch relativ harmlos. So schaden 0,5 g DDT dem Menschen bei oraler Einnahme nicht. Akute Vergiftungserscheinungen (Krämpfe, Verwirrtheit, Gleichgewichtsstörungen) treten ab Mengen von zwei Gramm auf. Über chronische Vergiftungen beim Menschen ist in der Literatur nichts bekannt.

Die fettlöslichen Eigenschaften des DDT führen jedoch zu einer Anreicherung in der Nahrungskette **Plankton → Fisch → Vogel.** Bei Vögeln greift DDT in den Kalkhaushalt ein, sodass die Eierschalen dünn und zerbrechlich werden und die Brut nicht mehr aufgezogen werden kann. Heute gibt es Hinweise, dass nicht 4,4′-DDT, sondern 2,4′-DDT (an einem Phenylring ist der Chlorsubstituent nicht in *para*-, sondern in *ortho*-Position) dafür verantwortlich ist. Es entsteht bei der Herstellung von 4,4′-DDT zu 20 % als Nebenprodukt und weist keine insektizide Wirkung auf.



■ **Abb. 16.97** Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) – ein hochwirksames Antimalariamittel mit ernsten ökologischen Folgen

16.5.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Elektrophile aromatische Substitution

Aufgrund der Stabilisierung des Benzolrings durch Delokalisation der formal drei Doppelbindungen entfärbt z.B. Toluol Bromwasser nicht. Es erfolgt keine elektrophile Addition (▶ Abschn. 16.4.5) von Halogenen an das π-System des Benzolrings bei Raumtemperatur. Bei der Addition von Brom an Toluol würde nämlich Dibrommethylcyclohexadien entstehen, sodass das energiearme aromatische Ringsystem verloren ginge.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht oder Erwärmung einer braunen Toluol/Brom-Lösung erfolgt stattdessen Substitution

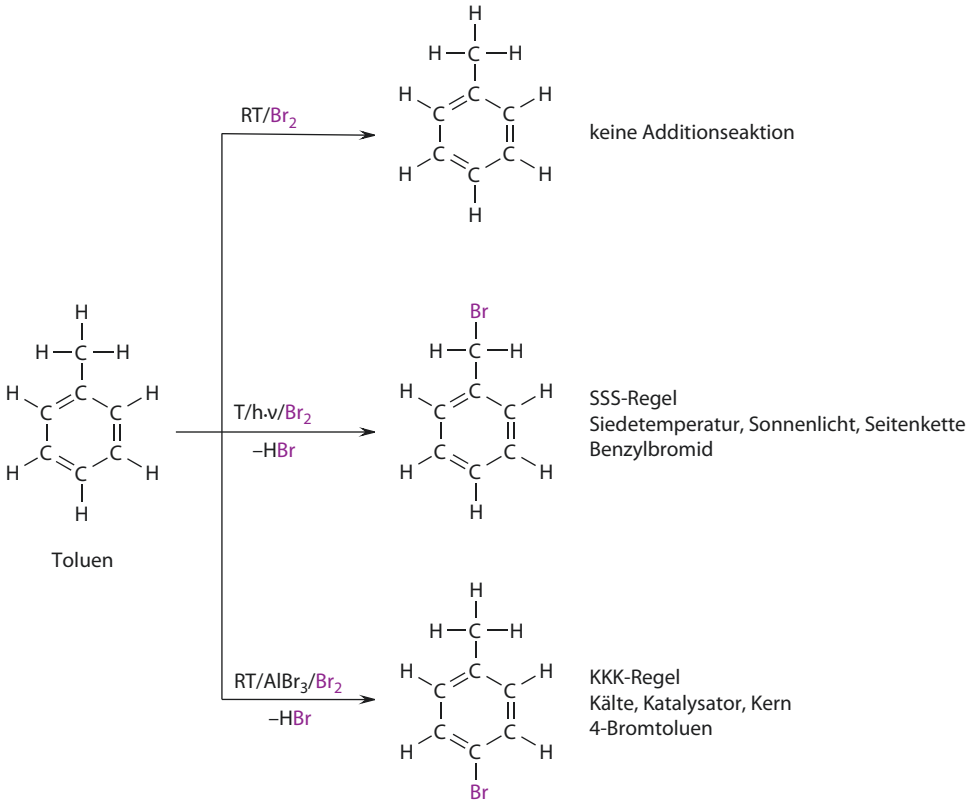


Abb. 16.98 Bromierung von Toluol – Seitenketten- vs. Kernsubstitution

am Methylsubstituenten zu Benzylbromid (Abb. 16.98). Addition von Brom an den aromatischen Ring wird nicht beobachtet. Als Eselsbrücke dient die **SSS-Regel**, d. h. Halogensubstitution an der **S**eitenkette von Aromaten erfolgt unter **S**iedetemperatur oder **S**onnenlicht.

Der Mechanismus verläuft analog zur radikalischen Substitution von Alkanen (▶ Abschn. 16.1.4.4).

Die Substitution von H-Atomen durch Halogene am **K**ern des Aromaten erfolgt in Gegenwart eines **K**atalysators bereits bei **K**älte, wobei die Seitenkette nicht angegriffen wird (**KKK-Regel**). So tritt bei Raumtemperatur Entfärbung der braunen Toluol/Brom-Lösung unter Bildung von 4-Bromtoluol ein, wenn Aluminiumbromid als Katalysator zugesetzt wird.

Die elektrophile Substitution am Kern ist die wichtigste und häufige Reaktion von Aromaten. Der Mechanismus dieser elektrophilen aromatischen Substitution (S_E) besteht aus drei Einzelschritten und wird für die Bromierung von Benzol explizit erklärt.

16.5.3.1 Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution

Schritt 1: Addition des Elektrophils an den Aromatenkern unter Bildung eines π-Komplexes

Im ersten Schritt wird die Brom-Brom-Bindung durch die π-Elektronenwolke des Aromaten polarisiert, sodass ein

Abb. 16.99 Polarisierung von Brom und Bildung eines Benzol-Brom-π-Komplexes

Bromatom partiell positiv und das andere Bromatom partiell negativ polarisiert wird (Abb. 16.99). Als Folge resultiert zwischen dem positiv polarisierten Bromatom und dem elektronenreichen Benzolring eine Wechselwirkung, die als **π-Komplex** bezeichnet wird.

Schritt 2: Heterolytische Spaltung des Elektrophils und Formung eines σ-Komplexes

Im zweiten Schritt erhöht der Katalysator Aluminiumbromid ($AlBr_3$) die Polarisierung der Brom-Brom-Bindung. Durch heterolytische Spaltung entsteht ein stark elektronenliebendes (elektrophiles) Bromkation (Br^+), das sich elektrophil an ein C-Atom des Benzolrings addiert unter Bildung eines positiv geladenen Carbeniumions, das **σ-Komplex** genannt wird (Abb. 16.100). Ferner entsteht ein Tetrabromaluminat-Anion.

Schritt 3: Deprotonierung des σ-Komplexes

Im dritten Schritt bildet sich durch Abspaltung eines Protons (H^+) aus dem σ-Komplex ein stabiler aromatischer Kern zurück (Abb. 16.101). Das Proton neutralisiert sich mit einem Bromidanion (Base) des Tetrabromaluminat-Anions unter Bildung von

Abb. 16.100 Elektrophile Addition von Br^+ an Benzol unter Bildung eines σ-Komplexes

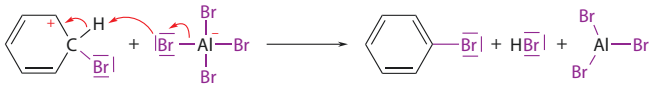
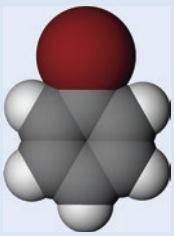
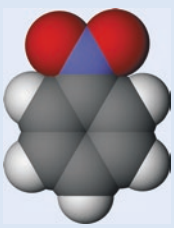
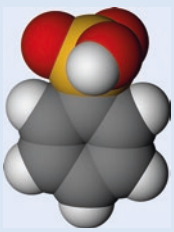
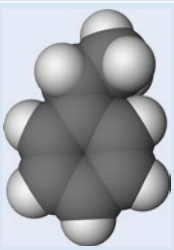
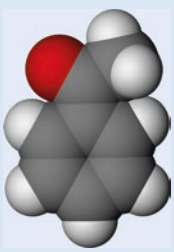


Abb. 16.101 Stabilisierung des σ-Komplexes durch Umwandlung in einen Aromaten

Aluminiumbromid und Bromwasserstoff. Der Katalysator Aluminiumbromid geht somit unverändert aus der Reaktion hervor. *Summa summarum* bildet sich aus Benzol und Brom Brombenzol und Bromwasserstoff.

Die Reaktivität der Halogene bei der elektrophilen aromatischen Substitution nimmt von Fluor zu Iod ab, da die Bindungsenergie der resultierenden C-Hal-Bindung in dieser Reihenfolge ebenfalls abnimmt. Tabelle 16.16 zählt Reaktionstyp, elektrophiles Reagenz, Katalysator, Elektrophil und Reaktionsprodukt wichtiger elektrophiler aromatischer Substitutionen an Benzol auf.

Tab. 16.16 Elektrophile Substitutionsprodukte des Benzols

Reaktion	Elektrophiles Reagenz	Katalysator	Elektrophil	Reaktionsprodukt (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot, S – goldbraun, Br – braun)	
Halogenierung	Hal_2 Hal = Cl, Br	$FeHal_3$ oder $AlHal_3$	Hal^+		z. B. Brombenzol, farblose Flüssigkeit
Nitrierung	HNO_3	HNO_3/H_2SO_4	NO_2^+		Nitrobenzol, gelbliche Flüssigkeit, riecht nach Bittermandeln, sehr giftig, wichtige Synthesechemikalie
Sulfonierung	H_2SO_4	SO_3/H_2SO_4	HSO_3^+		Benzolsulfonsäure, farbloser Feststoff, wasserlöslich, Ausgangsstoff für Wasch- und Arzneimittel
Friedel-Crafts-Alkylierung	R-Cl	$AlCl_3$	R^+		z. B. Ethylbenzol, farblose Flüssigkeit, Lösemittel, Ausgangsstoff für das Monomer Styrol
Friedel-Crafts-Acylierung		$AlCl_3$			Acetophenon, ölige Flüssigkeit mit süßem Geruch, Hypnotikum

16.5.3.2 Elektrophile Zweitsubstitution

Erfolgt eine elektrophile Zweitsubstitution am Benzolring, so wird sowohl Reaktionsgeschwindigkeit als auch Position des Zweitsubstituenten vom bereits vorhandenen Erstsubstituenten beeinflusst (Tab. 16.17 und Abb. 16.102).

Bei der elektrophilen Zweitsubstitution gilt:
Elektronenziehende Erstsubstituenten wie NO_2 senken durch den –I-Effekt die Elektronendichte im Benzolring und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Sie dirigieren den Zweitsubstituenten vorwiegend in die *meta*-Stellung. Elektronenschiebende Substituenten wie z. B. OH und CH_3 erhöhen durch den +I-Effekt die Elektronendichte im Kern und dadurch die Substitutionsgeschwindigkeit. Sie dirigieren den Zweitsubstituenten vorwiegend in die *ortho*- oder *para*-Stellung.

Tab. 16.17 Reaktionsgeschwindigkeit und Regioselektivität bei der elektrophilen aromatischen Zweitsubstitution. Daten aus: R. T. Morrison, R. N. Boyd, Lehrbuch der Organischen Chemie, 2. Auflage (1978) Verlag Chemie, S. 376-378.

Erstsubstituent X	Relative Geschwindigkeit	Regioselektivität		
		ortho [%]	meta [%]	para [%]
OH	1000	50	Spuren	50
CH_3	25	58	4	38
H	1	n. z.	n. z.	n. z.
Cl	0,03	30	Spuren	70
NO_2	0,000.000.1	6	93	1

Aspirin® (schmerzstillend, fiebersenkend, entzündungshemmend, gerinnungshemmend), Paracetamol® (schmerzstillend, fiebersenkend) und Ibuprofen® (schmerzstillend, fiebersenkend, entzündungshemmend) sind die weltweit bedeutendsten Analgetika (Schmerzmittel, Abb. 16.103). Sie sind zu Recht von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) auf die Liste der unentbehrlichen Arzneimittel gesetzt worden. Ein wichtiger Reaktionsschritt zur Herstellung dieser Medikamente ist die elektrophile aromatische Zweitsubstitution am Benzolring.

16.5.4 Polyaromatische Kohlenwasserstoffe – Verbund mehrerer Benzolmoleküle

Die Bezeichnung polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) ist ein Sammelbegriff für Hunderte Einzelverbindungen, die aus mindestens zwei kondensierten aromatischen Ringen bestehen.

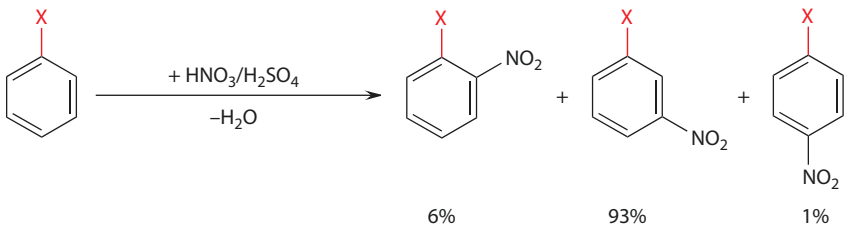


Abb. 16.102 Regioselektivität bei der elektrophilen Zweitsubstitution (Nitrierung) an einem substituiertem Benzolring

Abb. 16.103 Aspirin®, Ibuprofen®, Paracetamol® – Schmerzmittel hergestellt durch elektrophile Zweitsubstitution (© Bayer Vital GmbH, Lighthouse–fotodesign, ratiopharm)

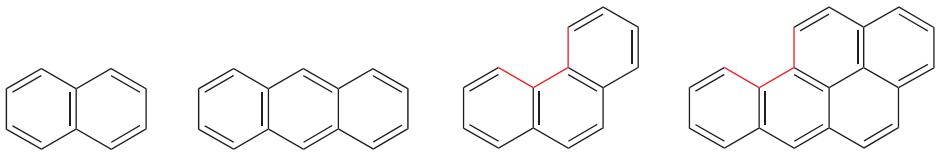


Abb. 16.104 Naphthalin (*links*), Anthracen (*Mitte links*), Phenanthren (*Mitte rechts*) und Benzo[a]pyren (*rechts*)

Kondensierte Kohlenwasserstoffe enthalten mindestens zwei Benzolringe, die zwei C-Atome miteinander teilen. Der einfachste PAK ist Naphthalin mit zwei kondensierten Benzolringen (Abb. 16.104). PAKs sind farblose, kristalline Feststoffe, die so gut wie wasserunlöslich sind, sich aber dafür umso besser in Fett lösen. Die Flüchtigkeit von PAK ist mit Ausnahme von Naphthalin (IUPAC: Naphthalen) sehr gering.

Einige wichtige PAK sind in Abb. 16.104 dargestellt. Naphthalin schmilzt bei 80 °C und weist einen teerähnlichen Geruch auf. Aus Naphthalin wurden früher Mottenkugeln gefertigt. Heute ist es Ausgangsstoff für Weichmacher, Kunststoffe und waschaktive Substanzen. Anthracen ist ebenfalls ein farbloser Feststoff und Bestandteil des Steinkohlenteers. Es ist Ausgangsstoff für Anthrachinonfarbstoffe. Anthracen besteht aus drei linear anellierten (kondensierten) Benzolringen. In Phenanthren sind die drei Benzolringe gewinkelt kondensiert. Phenanthren bildet eine sogenannte BAY-Region, (*bay*, engl. für Bucht) aus (Abb. 16.104, rote Bindungsregion). Dieses Strukturelement ist charakteristisch für viele krebserregende Verbindungen.

Benzo[a]pyren ist eine gelbliche, krebserregende Substanz mit aromatischem Geruch. Es entsteht bei unvollständiger Verbrennung organischer Substanzen und ist in großen Mengen im Teer enthalten.

PAK bilden sich als Nebenprodukte bei der unvollständigen Verbrennung von fossilen Brennstoffen (Erdöl, Kohle, Holz) insbesondere bei tieferen Temperaturen und bei der Pyrolyse (thermischer Zersetzung) organischer Substanzen unter Luftausschluss. Dabei können Hunderte unterschiedlicher PAK gleichzeitig entstehen. Bedeutende PAK-Quellen sind Kokereien, die petrochemische Industrie, Hausfeuerungsanlagen und Dieselmotorabgase (LKW, Schiffe, Autos). Teer, der bei der Verkokung von Steinkohle zurückbleibt, weist hohe PAK-Gehalte auf (▶ Exkurs 16.4).

Exkurs 16.4

Teer und andere PAK-Quellen

Teer wurde lange Zeit als Bindemittel für Asphalt, Dachpappe und Parkettkleber verwendet. Parkettböden wurden bis Ende der 1970er Jahre mit teerhaltigen Klebern verklebt, die bis 10 g Benz[*a*]pyren pro Kilogramm Kleber enthielten. In amerikanischen Kasernen war diese Praxis sogar noch wesentlich länger üblich. Telegrafenmasten oder Eisenbahnschwellen wurden bis in die 1990er Jahre mit Teeröl gegen Holzschädlingsbefall geschützt. Nicht zu vernachlässigen ist die Benz[*a*]pyren-Aufnahme durch den Konsum von Tabakwaren. Die entstehenden PAK werden direkt in die Lunge inhaliert. Beim Grillen und Räuchern von Fleischwaren entstehen ebenfalls gefährliche PAK, die dann in den Verdauungstrakt gelangen (Abb. 16.105). Personengruppen wie Kaminkehrer, Arbeitnehmer in Kokereien und teerverarbeitenden Berufen hatten früher ein deutlich höheres Krebsrisiko (Lungenkrebs, Hautkrebs). Das Risiko war umso höher, je höher die PAK-Konzentration am Arbeitsplatz und je länger man diesen Verbindungen ausgesetzt war. Aufgrund der hohen Langlebigkeit und der hohen Fettlöslichkeit reichern sich PAK im Fettgewebe von Tier und Mensch an. Seit 2016 gilt für Produkte, die beim Endverbraucher in Kontakt mit Haut oder Schleimhäuten gelangen können, europaweit ein Grenzwert von maximal 1 ppm krebserregender PAK (1 mg/kg).

Abb. 16.105 Grillen – abtropfendes Fett als Ursache für polyaromatische Kohlenwasserstoffe (© Jag cz/Fotolia)

16.5.5 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Aromat, aromatischer Charakter, Hückel-Regel, Mesomeriegleichgewicht, Resonanzenergie, BTX, MAK-Wert, Pestizid, elektrophile aromatische Substitution, polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Verständnisfragen

Übung 1
Erklären Sie die Strukturformel von Benzol. Warum erzwingt der aromatische Charakter eine planare Anordnung des Moleküls? Erklären Sie, warum für jedes Kohlenstoffatom die Oktettregel erfüllt ist.

Übung 2
1834 führte Mitscherlich eine Verbrennungsanalyse von Benzol durch. Daraus ergab sich die Zusammensetzung zu 92,4 % Kohlenstoff und 7,6 % Wasserstoff. Errechnen Sie daraus die Verhältnisformel für Benzol.

Übung 3
Kekulé ermittelte, dass 0,132 g Benzol beim Verdunsten bei 20 °C und 1bar Atmosphärendruck ein Gasvolumen von 41,2 ml einnehmen. Wie hoch ist die molare Masse von Benzol?

Übung 4
Erklären Sie, warum Benzol nicht als Cyclohexa-1,3,5-trien angesehen werden kann.

Übung 5
Zeichnen Sie die Strukturformeln von Benzol, Toluol und den drei Xylolisomeren. Benzol hat keinen MAK-Wert. Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 6
Zeichnen Sie die Strukturformeln von 2,6-Dibrom-4-chlortoluol und 2-Phenylpropan

Übung 7
Erklären Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution. Warum verläuft die Zweitsubstitution von Toluol schneller als von Brombenzol?

Übung 8
Friedel-Crafts-Reaktionen sind wichtige Synthesestrategien für das Einführen von Substituenten am aromatischen Kern. Welche grundsätzlichen Verbindungsklassen können dadurch synthetisiert werden? Führen Sie zu diesem Thema eine Internetrecherche durch.

Übung 9
Durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen kann die Halogenierung von Ethylbenzol an der Seitenkette oder am aromatischen Kern stattfinden. Wie müssen die Reaktionsbedingungen gewählt werden und welche Reaktionsprodukte entstehen?

Übung 10
Was sind polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)? Warum entsteht das kanzerogene Benzo[*a*]pyren beim Rauchen und beim Grillen?

16.6 Erdöl – fossiler Brennstoff und Rohstoffbasis für die chemische Industrie

Die modernen Industrienationen sind existenziell davon abhängig, dass ihr hoher Energiebedarf jederzeit ohne Einschränkung gedeckt wird. So betrug 2015 der globale Bedarf an Primärenergie (33 % Öl, 30 % Kohle, 25 % Erdgas, 5 % Kernenergie, …) 12 Mrd. Tonnen Öläquivalenten. Eine Tonne Öläquivalent entspricht der Energiemenge die bei der Verbrennung einer Tonne Rohöl freigesetzt wird. Den größten jährlichen Primärenergieverbrauch hat Nordamerika mit 9000 Litern Öläquivalenten pro Einwohner gefolgt von der EU (27 Länder) mit 4000 Litern pro Kopf. China hat in den letzten 20 Jahren ebenfalls einen unbändigen Energiehunger entwickelt und ist mittlerweile bei 2000 Litern Öläquivalenten pro Jahr und Einwohner angelangt. Derzeit werden jährlich 4 Mrd. Tonnen Erdöl weltweit verbraucht; die enorme Steigerung seit Beginn des 20. Jahrhunderts zeigt Abb. 16.106.

Analysiert man den gewaltigen Material- und Energiebedarf der Weltbevölkerung, so sind es nur wenige Grundbedürfnisse, die auf allerdings meist luxuriöse und somit energetisch aufwändige Weise befriedigt werden. Wir Menschen sind auf konstante Körpertemperatur angewiesen. Wohnhäuser, Klimaanlagen, Textilien und tägliche Nahrungsaufnahme sorgen dafür. Saftige Steaks, erlesene Weine und schicke Markenkleidung verhundertfachen den energetischen Aufwand, der für eine reine Zweckerfüllung ausreichend wäre.

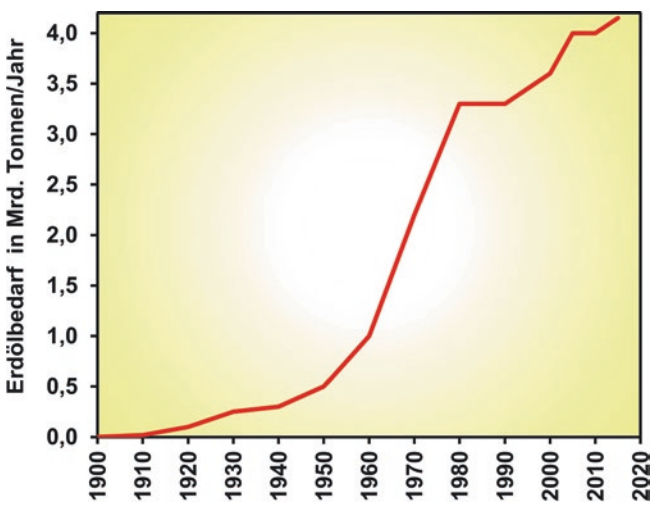


Abb. 16.106 Steigerung des globalen Erdölkonsums seit ca. 1900. Der globale Erdölkonsum beträgt derzeit 4 Mrd. Jahrestonnen

Alltagsmobilität, Freizeitaktivitäten und Fernreisen sind weitere energieintensive Bedürfnisse des Menschen. Kommunikation, Datenaustausch, Navigationssysteme etc. sind technische Errungenschaften, die nur durch intensiven Energieeinsatz betrieben werden können. *Last but not least* sorgt der Wunsch des Menschen nach Anerkennung, Erfolg und hohem sozialem Status für weiteren Energieverbrauch. Das soziale Ansehen steigt mit der Möglichkeit, möglichst (energie-)aufwändig zu leben. Nur so ist der Drang nach möglichst großen Autos, repräsentativen Wohnungen, etc. zu verstehen.

15 % des deutschen Ölbedarfs geht in die Petrochemie, d. h. der erdölbasierten Chemieproduktion. 90 % davon dienen als Rohstoff und 10 % zur Energieerzeugung. Erdöl ist Ausgangsstoff für so praktische Dinge wie Kunststoffe, Verpackungsmaterialien, Lösemittel, Synthesekautschuk, Textilien, Isoliermaterialien, Lacke, Arzneimittel etc.

Erdöl macht reich

Der Einfluss des Erdöls auf den materiellen Wohlstand lässt sich eindrucksvoll am Beispiel Norwegens demonstrieren. 1971 erfolgte die erste Öllieferung aus der Nordsee (Ekofisk-Feld). 2012 förderte Norwegen ca. 100 Mio. Tonnen Erdöl pro Jahr, was einem Wert von ca. 60 Mrd. Euro entspricht. Die Öl- und Gasexporte Norwegens tragen ca. 20 % zum Bruttoinlandsexport bei und machten aus dem Agrarland Norwegen eines der reichsten Länder der Welt.

Um den gewaltigen Öldurst der Menschheit zu löschen, muss die Erdölindustrie immense Anstrengungen unternehmen. Schließlich gilt es jährlich 4 Mrd. Tonnen Erdöl zu fördern und zu raffinieren.

16.6.1 Erdöl – vor über 100 Millionen Jahren aus Biomasse entstanden

Die Geologen gehen davon aus, dass sich Erdöl vor 100 bis 200 Mio. Jahren aus mikroskopisch kleinen Pflanzen und Tieren, dem Plankton, gebildet hat. Abgestorbene Meeresalgen und -tiere lagerten sich in den Sedimentbecken der urzeitlichen Meere in Küstennähe ab und wurden über Jahrmillionen mit sedimentierten Tonen luftdicht überschichtet, sodass das Plankton nicht verweste. Das Gewicht der Sedimentschichten übte hohen Druck, einhergehend mit Temperaturen von 60 bis 120 °C, auf die organischen Materialien aus. Mithilfe von Bakterien wurden die biochemischen Substanzen (Proteine, Kohlenhydrate, Fette) in kurzkettige, flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe (Erdöl bzw. Erdgas) umgewandelt. Da sich im Laufe der Zeit immer mehr Sedimentgesteine anhäuften, erhöhte sich der Formationsdruck auf die Bildungsstätte der Kohlenwasserstoffe. Schließlich war der Druck so hoch, dass das spezifisch leichtere Öl und Gas aus dem Muttergestein durch die mit Wasser gefüllten Gesteinsporen Richtung Erdoberfläche wanderte, bis sogenannte Fallen, hutförmig gefaltete, undurchlässige Stein-, Ton- oder Salzformationen eine weitere Migration verhinderten und sich Öl und Gas darunter zu ausbeutbaren Vorkommen sammelten. Erdgas befindet sich dabei als Gaskappe über dem Öl. Das gefangene Erdöl liegt nicht als Ölsee vor, sondern befindet sich – bildlich gesprochen– in einem steinernen Schwamm. Anzahl und Größenverteilung der Poren und Kapillaren dieses Schwammes, der aus Sand- oder Kalkstein besteht, entscheiden darüber, bis zu welchem Maße eine Lagerstätte rentabel entölt werden kann. ◘ Abbildung 16.107 zeigt die sog. Troll-Plattform in der Nordsee.

Besonders günstig scheinen die Verhältnisse zur Bildung von Erdöl im heutigen Mittleren Osten gewesen zu sein, da zwei Drittel der heute bekannten Erdölvorkommen (230 Mrd. Tonnen) dort lagern.

16.6.2 Exploration – rotierender Bohrmeißel frisst sich tief in die Erde

Im Fachjargon wird die Suche nach Erdöl als Exploration bezeichnet. Da bestimmte geologische Strukturen, sog. Fallen, vorhanden sein müssen, damit sich Öl oder Gas anreichert, müssen zuerst einmal die Geologen ran. Diese grenzen mithilfe von Satelliten- und Luftaufnahmen, durch Studien von Kartenmaterial und mittels Gesteinsanalysen Regionen mit möglichen Erdölvorkommen ein.

Hat man schließlich eine Region, wo Erdöl vermutet wird, identifiziert, so werden geophysikalische Messungen durchgeführt. Als leistungsfähigstes Explorationswerkzeug hat sich über die Jahre die Reflexionsseismik, vergleichbar mit einer Ultraschalluntersuchung, herauskristallisiert. Durch kleine Sprengladungen werden Erschütterungswellen auf der Erdoberfläche erzeugt. Diese Druckwellen wandern von der Erdoberfläche ins Erdinnere, wo sie an den Grenzen unterschiedlicher Gesteinsformationen als Echo zur Erdoberfläche zurückreflektiert werden. Diese Reflexionen werden an der Erdoberfläche mittels Spezialmikrofonen, sogenannter Geophone, aufgezeichnet und der Computerauswertung zugeführt. Da die Laufzeit einer reflektierten Schockwelle im Bereich von zwei Sekunden liegt, muss die Genauigkeit der Messung auf ein Tausendstel einer Sekunde genau sein, damit Rückschlüsse auf geologische Strukturen in der Erde getroffen werden können.

Um absolute Gewissheit zu erlangen, ist es trotz allen Fortschritts der Geophysik und Computertechnologie unumgänglich, eine Versuchsbohrung vorzunehmen. Dazu muss auf einem etwa fußballplatzgroßen Feld ein Bohrturm aufgebaut werden. Im Bohrturm befinden sich das Bohrgestänge und ein Drehtisch zur Rotation des Bohrgestänges (Rotary-Verfahren). Ein Bohrgestängeabschnitt ist 9 m lang, sodass alle neun Meter Tiefengewinn die Bohrung unterbrochen und ein neues Bohrgestänge eingeschraubt werden muss. Am unteren Ende des Bohrgestänges befindet sich ein Bohrmeißel, der je nach Härte der zu durchbohrenden Formation, mit Schneideinsätzen aus Stahl, Wolframcarbid oder aus PDC (polycristalline diamond compacts) versehen ist (◘ Abb. 16.108). Zur Kühlung des rotierenden Bohrmeißels wird Bohrspülung, eine Schlämme bestehend aus Bentonit (quellfähiges Tonmineral) und Wasser, durch den Bohrstrang zum Bohrmeißel gepumpt, wo sie über Düsen austritt und über das Bohrloch wieder nach oben steigt. Die im Kreislauf geführte Bohrspülung stabilisiert das Bohrloch gegen Einsturz und transportiert das durch den Bohrmeißel zerkleinerte Gestein (Bohrklein) über den Ringraum zur

Abb. 16.107 Troll A – Die größte Gasförderplattform in der Nordsee (© Øyvind Hagen - Statoil ASA „photo@statoil.com")

Abb. 16.108 Krone eines state-of-the-art Bohrmeißels mit Austrittsdüsen für die Bohrspülung und PDC-Schneidzähnen (© Chris Dimond – Flickr)

Erdoberfläche, wo es mit Schüttelsieben und Zentrifugen von der Bohrspülung abgetrennt wird. Damit die Bohrspülung ihre wichtigen Aufgaben erfüllen kann, werden ihr Spezialchemikalien zugesetzt, die Dichte (Beschwerungsmittel), Viskosität (Verdünner, Verdicker), Schmiereigenschaften oder den Wasserverlust aus der Bohrspülung in die Umgebungsformation regeln. Da die Bohrspülung das Bohrloch nicht dauerhaft gegen Einsturz sichern kann, wird es nach einer gewissen Teufe mit Metallrohren (*Casing*) stabilisiert. Anschließend wird mit kleinerem Durchmesser weitergebohrt, sodass die einzelnen Casings teleskopartig ineinandergreifen. Der annulare Ringraum zwischen Casing und Erdformation wird über den Bohrstrang mit Zementschlämme gefüllt, sodass das Casing fest verankert ist und Gas- oder Flüssigkeitsaustausch (Öl, Grundwasser) zwischen den verschiedenen Gesteinsformationen verhindert wird.

Nachdem eine Explorationsbohrung fündig geworden ist, wird der Bohrturm abgebaut und das Bohrloch mit einer festen Steigleitung und einem speziellen druckfesten Ventilaufsatz (*christmas tree*) versehen, sodass jederzeit problemlos gefördert werden kann. Anschließend werden weitere Erweiterungsbohrungen und verfeinerte seismische Messungen durchgeführt, um Aufschluss über die Größe der Lagerstätte zu erhalten. Bei großen Erdölfeldern können bis zu hundert Erweiterungsbohrungen (engl. *appraisal wells*) notwendig sein. Von den ersten Aktivitäten des Aufsuchens einer Lagerstätte bis zur Förderung von Erdöl vergehen bis zu 20 Jahre.

Der massive Preisverfall des Erdöls in den 1980er Jahren war Ausgangspunkt zahlreicher Innovationen im Explorationsbereich. Durch die enorme Zunahme der Computerkapazitäten konnte 3D-Seismik durchgeführt werden, wodurch sich die Trefferquote von Explorationsbohrungen von 1:12 auf 1:6 erhöhte. Bei der herkömmlichen 2D-Seismik werden Schockwellen im äquidistanten Abstand entlang einer Linie durch kleine Sprengladungen erzeugt. Die Auswertung der reflektierten Wellen ergibt den Untergrundaufbau einer zweidimensionalen Scheibe (Tiefe, Länge) senkrecht zur Erdoberfläche. Bei der 3D-Seismik werden die Druckwellen in einem engmaschigen Netzmuster „geschossen", wodurch ein komplexes Druckwelleninterferenzmuster anfällt, das über zahlreiche Geophone aufgefangen und anschließend mit superschnellen Computern visualisiert wird. Im Prinzip werden viele 2D-Seismikmessungen simultan durchgeführt. Das Resultat, die dreidimensionale Abbildung (Tiefe, Länge, Breite) des Untergrundes und hoffentlich auch eines Kohlenwasserstoffreservoirs, entsteht durch Addition zahlreicher paralleler senkrechter Scheiben.

Ein weiterer, ganz entscheidender Innovationsschub für die Ausbeutung von Erdölreservoirs war die Entwicklung der Horizontalbohrtechnik. Kohlenwasserstofflagerstätten verlaufen meist parallel zur Erdoberfläche. Die flächenmäßige Ausdehnung kann sich über zig Kilometer erstrecken, während die Mächtigkeit eines Reservoirs lediglich wenige Meter betragen kann. Da bis Mitte der 1980er Jahre Bohrlöcher ausschließlich senkrecht abgeteuft wurden, konnte durch eine Einzelbohrung lediglich ein relativ kleines radiales Segment des Reservoirs entölt werden. Es mussten manchmal Hunderte von Bohrungen zur vollständigen Ausbeutung der Lagerstätte abgeteuft werden, was zu ganzen Wäldern von Bohrtürmen führte. Bei der Horizontalbohrtechnik wird zuerst eine Bohrung vertikal abgeteuft. Kurz vor dem Erreichen des Reservoirs wird die Bohrung mit einem definierten Radius (6 bis 600 m) abgelenkt, sodass sich der Bohrmeißel parallel zur Erdoberfläche in der Lagerstätte vorwärtsfrisst. Dadurch wird ein deutlich größerer Lagerstättenbereich erschlossen, sodass eine bis zu 20-fache Förderkapazität im Vergleich zur Vertikalbohrung erhalten wird. Die horizontalen Bohrsegmente können sich über 10 km erstrecken. Durch technisch ausgereifte Navigationssysteme kann dabei der Bohrmeißel in einen Zielwürfel von wenigen Metern Kantenlänge gesteuert werden.

Da die leicht zugänglichen Vorkommen zuerst erschlossen wurden, bohrt man heute in immer weiterer Entfernung von der Küste in immer größeren Wassertiefen und in Gegenden mit zunehmend schwierigeren Wetterverhältnissen wie in der Nordsee oder im Golf von Mexiko. Der Aufwand, der dafür betrieben wird, kostet bis zu 500.000 € pro Tag. So wurde zum Erschließen des größten Gas- und Ölfelds Norwegens *Troll* das größte je von Menschenhand bewegte Bauwerk erstellt (Abb. 16.107). Das riesige Betonfundament ist insgesamt 370 m hoch und ragt 30 m aus der schäumenden Nordsee. Diese „Bodenfreiheit" ist notwendig, damit selbst Jahrhundertwellen mit bis zu 30 m Wellenhöhe dem Koloss nichts anhaben können. Darauf ist die Bohrplattform mit einer Gesamthöhe von ca. 100 m aufgesetzt. Sie beherbergt den Bohrturm, Hubschrauberlandeplatz, Wohnmodul, Überlebenseinrichtungen, Krankenstation, Werkstätten etc.

Im Durchschnitt werden ca. 35 % des Erdöls eines Reservoirs gefördert. In der ersten Phase strömt dünnflüssiges Öl ohne weiteres Zutun aufgrund des natürlichen Lagerstättendrucks (ca. 250 bar in 2500 m Tiefe) von selbst bzw. mithilfe von sog. Plungerpumpen zur Erdoberfläche (primäre Förderung). Der Antrieb dieser Pumpen, langsam auf- und abwippende „Pferdeköpfe" (Abb. 16.109), ist an allen Ölförderstätten vorhanden. Der Entölungsgrad der Primärförderung beträgt ca. 18 %. Durch die stetige Ölentnahme fällt mit der Zeit der Lagerstättendruck

Abb. 16.109 Pferdekopf-Pumpen fördern Erdöl an die Oberfläche (© Sergly Serdyuk/Fotolia)

um das Bohrloch ab. Deshalb werden zur sekundären Förderung über zusätzliche Bohrlöcher Gas oder Wasser in die Lagerstätte gedrückt, um den nachlassenden Förderdruck wieder zu erhöhen, wodurch der Entölungsgrad auf 32 % ansteigt. Bei der tertiären Förderung werden meist heißer Wasserdampf und Tenside injiziert, um die hochviskosen Bestandteile des Erdöls zu verflüssigen und deren Oberflächenspannung zu reduzieren und förderbar zu machen. Entölungsgrade bis zu 45 % sind die Folge.

Große Fortschritte wurden auch bei der Abtrennung von Rohöl und Wasser erzielt. Rohöl kommt meist zusammen mit Wasser und Gas im Trägerbereich vor. Gas und Wasser werden am Förderpunkt vom Erdöl abgetrennt. Dabei liegt nur der kleinere Teil des Wassers frei vor, während der überwiegende Teil mit dem Öl eine Emulsion bildet. Durch Zugabe von Demulgatoren (Spalter) wird die Emulsion gebrochen, sodass das Wasser abgetrennt werden kann. Während früher aufwändige mehrstufige Reinigungsprozesse vonnöten waren, kann heute durch chemische Hochleistungsdemulgatoren die Wasserabtrennung häufig in einem Tank durchgeführt werden. Das so erhaltene Rohöl wird noch entsalzt und mit einem Wassergehalt von weniger als 1 % der Raffinerie zugeführt. Das abgesonderte Wasser wird von Ölrückständen befreit und der Lagerstätte zur Druckerhaltung (sekundäre Förderung) wieder zugeführt. Wenn nach 20 bis 40 Jahren Förderung die Ölquelle versiegt, wird der Förderstrang entfernt und die Quelle mit Zementschlämme versiegelt.

16.6.3 *Peak oil* – gehört *easy oil* der Vergangenheit an?

Die gewinnbaren Erdölvorkommen wurden in den 1970er Jahren auf 85 Mrd. Tonnen geschätzt. Nicht zuletzt auf die Studien des *Club of Rome* gestützt, wurde prognostiziert, dass der letzte Liter Benzin um die Jahrtausendwende in einem Ottomotor verbrannt werde. In Wirklichkeit betrugen jedoch die sicher gewinnbaren Reserven an Erdöl im Jahr 2012 230 Mrd. Tonnen. Beim derzeitigem Verbrauch von 4 Mrd. Tonnen jährlich reicht diese Menge für die nächsten 57 Jahre. Außerdem sind noch über 300 Mrd. Tonnen Ressourcen an Erdöl bekannt. Ressourcen sind nachgewiesene Erdölquellen, die jedoch zum heutigen Erdölpreis nicht wirtschaftlich gefördert werden können. Trotz des momentanen Überflusses ist nicht zu verkennen, dass die Zeit des „*easy oil*" früher oder später zu Ende gehen wird und größere Probleme hinsichtlich der Energieversorgung auf die Menschheit zukommen werden. Zum einen steigt die Nachfrage nach wie vor ungebremst und zum anderen haben viele Erdöllagerstätten ihr Maximum an Förderung (*peak oil*) bereits überschritten (Abb. 16.110).

In den letzten Jahren konnten nichtkonventionelle Erdölquellen wie Ölschiefer, Ölsande und Schiefergas technisch erschlossen werden. Die weltweit größten Vorkommen an Ölsanden befinden sich in der kanadischen Provinz Alberta, wo sie bereits kommerziell genutzt werden. Ölsande sind eine Mischung aus Bitumen, Sand und Ton. In riesigen Anlagen wird das Bitumen aus dem Sand gewaschen und dieser dann wieder in der ursprünglichen

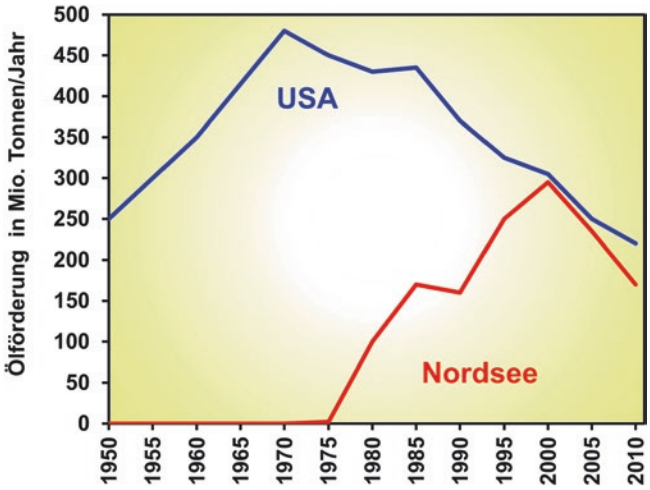


Abb. 16.110 Das Maximum der Ölförderung (*peak oil*) wurde in der Nordsee und den USA bereits überschritten

Lagerstätte deponiert. Global wird die in Ölsanden gebundene Erdölmenge auf 500 Mrd. Tonnen geschätzt. Schiefergas wird in Nordamerika seit etwa zehn Jahren mithilfe der Fracking-Technologie kommerziell gewonnen. Beim Fracking wird unter hohem Druck eine Wasser-Sand-Schlämme in das Bohrloch gepresst, wodurch in der Trägerformation kontrolliert künstliche Risse entstehen. Die Sandkörner dienen als Stützmittel und halten die Risse offen. Dadurch können Öl und Gas aus entfernteren Stellen der Trägerformation zum Bohrloch strömen.

16.6.4 Rohöl – ein Gemisch aus Hunderten Kohlenwasserstoffen

Erdöl und das daraus gewonnene Rohöl enthält Hunderte verschiedener Kohlenwasserstoffe, die sich in Struktur (unverzweigt, verzweigt, ringförmig, gesättigt, ungesättigt, aromatisch), molarer Masse (Anzahl der Kohlenstoffatome) und somit auch in den physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkt, Dichte etc. unterscheiden. Da Erdöl aus biologischem Material wie Proteinen und Kohlenhydraten entstanden ist, enthält es auch Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff in kleineren Mengen.

Die Hauptanteile der Kohlenwasserstoffe gehören zur Gruppe der Paraffine, Naphthene und Aromaten. Paraffine sind chemisch ausgedrückt gesättigte Kohlenwasserstoffe, also unverzweigte (Normalparaffine) oder verzweigte Alkane (Isoparaffine, ▶ Abschn. 16.1). Bei den Naphthenen handelt es sich um Cycloalkane mit Ringen von fünf bis sieben Kohlenstoffatomen (Cycloparaffine, ▶ Abschn. 16.4).

Aromatische Kohlenwasserstoffe leiten sich von Benzol als Grundstruktur ab. Sie erhöhen die Klopffestigkeit von Benzin und sind begehrte Rohstoffe der Petrochemie (▶ Abschn. 16.5). Alkene (▶ Abschn. 16.2) kommen in Erdöl praktisch nicht vor. Sie werden in der Raffinerie durch Steamcracken (s. u.) von Leichtdestillaten hergestellt.

Erdöl – unterschiedliche Eigenschaften je nach Herkunft

Zusammensetzung, Farbe, Dichte, Viskosität, Geruch und Schwefelgehalt des Erdöls hängen stark von den Bildungsbedingungen und somit von dessen Herkunft ab. Libysches Rohöl enthält einen hohen Anteil der für die Petrochemie bedeutenden Naphthene. Algerisches Rohöl und Nordsee-Öl weisen einen hohen Gehalt an leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen und eine vergleichsweise geringe Dichte (0,81 g/ml) auf, weshalb es als leichtes Rohöl bezeichnet wird. Rohöl aus Venezuela ist dagegen stark bitumenhaltig, weshalb es als schweres Rohöl (0,90 g/ml) bezeichnet und zur Gewinnung von Bitumen und Schmierstoffen präferiert wird. Rohöl aus Venezuela und Kuwait enthält viel Schwefel (bis zu 3 %), während solches aus der Nordsee und Nigeria einen geringen Schwefelgehalt (< 0,5 %) aufweist. Generell gilt festzuhalten, dass Rohöl umso teurer ist, je leichter es ist und je weniger Schwefel es enthält.

Abb. 16.111 Destillationstürme einer Erdölraffinerie (© Luigi Chiesa – Colonne distillazione, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Colonne_distillazione.jpg)

16.6.5 Raffinerie – Fraktionieren, Cracken, Umformen des KW-Gemisches

In Raffinerien werden aus Rohöl gebrauchsfertige Produkte wie Benzin, Diesel, Heizöl, Schmierfette, Bitumen etc. gefertigt (Abb. 16.111). Die dafür notwendigen Verfahrensschritte sind:

- Destillation – Auftrennung des Rohöls in Fraktionen mit definierten Siedepunktsbereichen,
- Cracken – Umwandlung von langkettigen Kohlenwasserstoffen zu kürzerkettigen für Benzin und Diesel,
- Entschwefelung – Entfernen von Schwefel aus den Destillaten,
- Reforming – Erhöhen der Klopffestigkeit von Treibstoffen,
- Blending – Vermischen von Destillaten mit Biotreibstoffen.

16.6.5.1 Destillation des Rohöls

Bei der Destillation wird Rohöl in verschiedene Fraktionen zerlegt. Dazu wird das Rohöl im Röhrenofen auf 370 °C erhitzt und dann im unteren Drittel einer 50 m hohen turmähnlichen Destillationskolonne eingeleitet (Abb. 16.111). Die Kolonne unterteilt sich in einzelne Segmente, die durch sogenannte Glockenböden voneinander getrennt sind. Die „schweren" Bestandteile mit einem Siedepunkt über 370 °C bleiben flüssig und fließen sofort in die unteren Etagen und den Sumpf der Destillationskolonne ab. Beim Aufwärtsströmen der gasförmigen KW-Dämpfe passieren diese die Glockenböden (Abb. 16.112, rote Pfeillinien) und kühlen mit zunehmender Höhe ab.

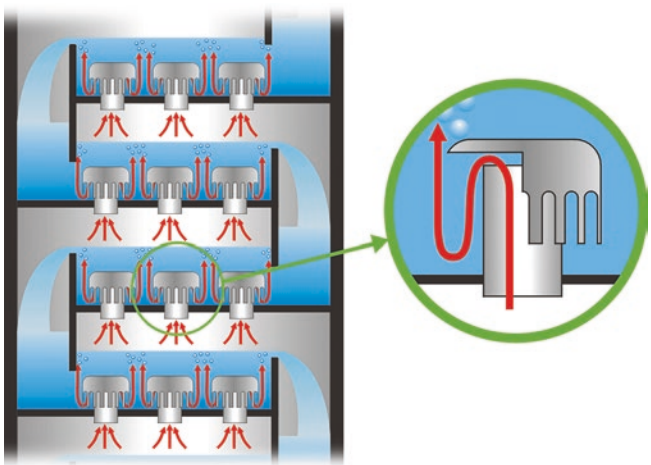


Abb. 16.112 Ausschnitt eines Destillationsturms mit Glockenböden (© Luigi Chiesa – Colonne distillazione a piatti, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Colonna_di_distillazione_a_piatti.png)

Wird durch das Abkühlen der Siedepunkt einzelner Bestandteile unterschritten, verbleiben diese auf dem jeweiligen Glockenboden. Durch die Glockenkonstruktion wird ein intensiver Wärme- und Stoffaustausch zwischen aufsteigenden

leichtsiedenden Gaskomponenten und rückfließenden höhersiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen erzwungen. Je niedriger der Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe, desto höherliegende Glockenböden des Destillationsturms werden erreicht. Je schwerer die Kohlenwasserstoffe, desto schneller verflüssigen sie und konzentrieren sich auf den unteren Glockenböden.

Flüssigfraktionen bei der Erdölraffinerie

Folgende Flüssigfraktionen (Kohlenwasserstoffe mit definiertem Siedebereich) sammeln sich von oben nach unten in den Etagen der Destillationskolonne:

- Heizgase (Sdp. < 40 ° C, C_1–C_4),
- Leichtbenzine (Sdp. 40–180 °C, C_6–C_{10}),
- Kerosin (Sdp. 180–250 °C, C_{11}–C_{16}),
- Heizöl/Diesel (Sdp. 200–370 °C, C_{14}–C_{20})
- Rückstand (Sdp. > 370 °C, > C_{20}).

Da eine Erwärmung über 370 °C Kohlenwasserstoffe zersetzt, wird der Rückstand der Destillation bei Normaldruck einer zweiten Destillation unter Vakuum unterzogen. Im Vakuum von 50 hPa erniedrigen sich Siedepunkte um ca. 100 °C, sodass eine Fraktionierung des Rückstands in Schmieröle (bis C_{30}), schweres Heizöl und Bitumen (> C_{30}) erfolgt. Synthetisches Motorenöl (Abb. 16.113) wird aus Synthesegas nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellt und können in ihren Eigenschaften maßgeschneidert werden. Vollsynthetische Motorenöle ermöglichten neue Viskositätsklassen, zeigen besseres Schmierverhalten und sind haltbarer als Mineralöle.

Das Bitumenderivat Pech, eine zähe Flüssigkeit, war Gegenstand eines langfristig angelegten Experiments, das vor kurzem erfolgreich abgeschlossen werden konnte (► Exkurs 16.5).

Abb. 16.113 Motorenöl verringert die Reibung zwischen Kolben und Zylinderwand (© sergojpg/Fotolia)

Exkurs 16.5

Acht Tropfen in 83 Jahren – das langweiligste Experiment aller Zeiten

Das Pechtropfenexperiment wurde 1927 in Brisbane an der University of Queensland von Physikprofessor Parnell gestartet (Abb. 16.114). Er wollte beweisen, dass Pech – ein Bitumenderivat, das bei Raumtemperatur mit einem Hammer zerschlagen werden kann – sich auch wie eine Flüssigkeit verhält. Er erwärmte das Pech und goss es in einen geschlossenen Glastrichter. Dort ließ er es zunächst drei Jahre lang absetzen. 1930 wurde der Trichter geöffnet und es geschah jahrelang – nichts. Der erste Tropfen Pech fiel im Dezember 1938. Da die Wissenschaftler sich auf Weihnachtsparties vergnügten, gab es keinen Augenzeugen. 1947, 1954, 1962, 1970, 1979 und 1988 fielen weitere Pechtropfen, stets ohne Augenzeugen – so ein Pech. Dann reichte es; eine Webcam wurde installiert, die – man glaubt es kaum – gerade am 28. November 2000, als der nächste Tropfen fiel, versagte. Mittlerweile hat man mehrere Webcams auf das Experiment fokussiert, sodass es vom Fall des nächsten Tropfens, der jederzeit bevorsteht, auf alle Fälle Filmaufnahmen geben wird. Übrigens wurde in den 1990er Jahren eine Klimaanlage installiert, wodurch sich die ursprüngliche Zeitspanne von ca. 8 Jahren zwischen zwei Tropfen auf mehr als 12 Jahre verlängerte. Im Jahr 2014 war es dann soweit: Der Fall eines Tropfens konnte auf Film festgehalten werden.

Abb. 16.114 Prof. Mainstone und das Pechtropfenexperiment (© John Mainstone – Pitch drop experiment, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pitch_drop_experiment_with_John_Mainstone.jpg)

16.6.5.2 Cracken

Die Nachfrage an leichtsiedenden Fraktionen übersteigt bei weitem die durch atmosphärische Destillation gewonnenen Mengen an Benzin, Kerosin und Diesel. Schweres Heizöl und Rückstand fallen dagegen in größeren Mengen an als benötigt. Somit müssen hochsiedende Fraktionen in leichtere, niedrigsiedende Destillate

transformiert werden. Im Cracker (*crack*, engl. für spalten) werden die langkettigen Moleküle der schweren Rohölfraktionen durch Erwärmung so stark in Schwingung gebracht, dass sie auseinanderbrechen. Die Energieübertragung auf die Kohlenwasserstoffmoleküle kann z. B. durch kurzzeitiges Erhitzen auf 500 °C unter Druck (thermisches Cracken) erfolgen. Das flexiblere Verfahren ist das Hydrocracken. Die Spaltung der langkettigen Kohlenwasserstoffe erfolgt dabei in Gegenwart von Wasserstoff und Nickel-Molybdän-Katalysatoren bei Drucken bis 150 bar. Je nach Druck-, Temperaturbedingungen und Katalysatorspezifikation kann überwiegend Benzin oder Diesel erzeugt werden. Nachteilig und kostenintensiv sind die hohen Drucke, da dadurch bis zu 20 cm starke Reaktorwände erforderlich sind. Beim BASF-Steamcracker-Verfahren sorgt überhitzter Wasserdampf (800 °C) für kurzkettige Spaltprodukte wie Ethen und Propen und aromatische Produkte wie Benzol, Toluol, Xylol (BTX-Aromaten), die in der Petrochemie Verwendung finden.

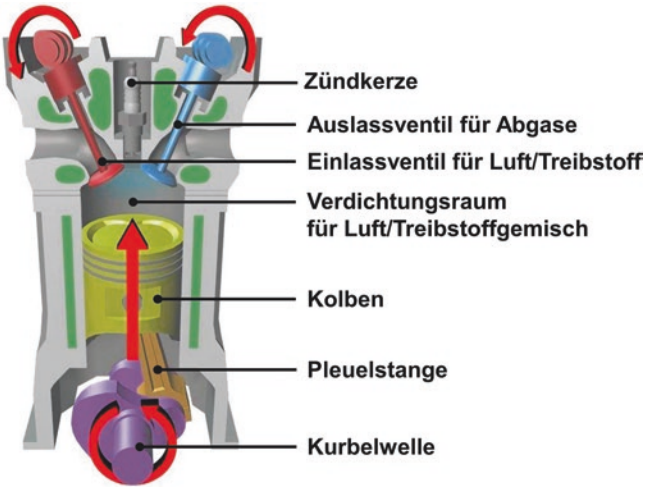


Abb. 16.115 Verbrennungsmotor – Durch vorzeitige Zündung des Luft-/Treibstoffgemisches „klopft" der Motor (© Wapcaplet,Supersonix – Querschnitt, https://de.wikibooks.org/wiki/Datei:Querschnitt.jpg)

16.6.5.3 Entschwefelung

Aus den Rohdestillaten Benzin, Diesel, Kerosin etc. muss aus ökologischen Gründen und zum Schutz von Motoren der natürlich enthaltene Schwefel entfernt werden. Je nach Herkunft variiert der Schwefelgehalt von 0,2 (Nordsee) bis 3 % (Südamerika, Russland). Die schwefelhaltigen Destillate werden mit Wasserstoff beaufschlagt, auf 350 °C erhitzt und katalytisch in Schwefelwasserstoff überführt. Dieser wird abgetrennt und letztendlich via Claus-Prozess (Abb. 12.119) zu Schwefel reduziert, der von der Düngemittelindustrie und zum Vulkanisieren von Autoreifen (Goodyear-Verfahren) nachgefragt wird.

16.6.5.4 Reforming

Die Benzin- und Dieselfraktion, die bei der atmosphärischen Destillation anfallen, verfügen nicht über die für moderne Motoren erforderliche Klopffestigkeit. Im Verbrennungsmotor wird über das Einlassventil ein Treibstoff/Luft-Gemisch in den Verbrennungsraum vernebelt (Abb. 16.115). Dieses wird durch die Aufwärtsbewegung des Kolbens komprimiert und soll sich genau am oberen Totpunkt der Kolbenbewegung zum Zeitpunkt der größten Kompression und wenn der Zündfunke einsetzt entzünden, sodass die Explosionsenergie des Treibstoff/Luft-Gemisches optimal auf die dann folgende Abwärtsbewegung des Kolbens übertragen wird. Erfolgt die Zündung etwas zu frühzeitig, also bevor der Zündfunke einsetzt und der Kolben sich noch in der Aufwärtsbewegung befindet, dann äußert sich das in einem klopfenden Geräusch des Motors, das an Hammerschläge erinnert. Die frühzeitige Entzündung des Treibstoffgemisches ist schädlich für Kolben, Pleuelstange und Kurbelwelle, da die Druckwellen des entzündeten Treibstoff/Luft-Gemisches auf den noch in einer kraftvollen Aufwärtsbewegung befindenden Kolben treffen.

Der Zündzeitpunkt des Treibstoff/Luft-Gemisches hängt insbesondere von der Struktur der Kohlenwasserstoffe ab. Je stabiler die bei der Verbrennung entstehenden Radikale, desto klopffester der Treibstoff. So sind aromatische Kohlenwasserstoffe klopffester als verzweigte KW und diese wiederum klopffester als unverzweigte Alkane. Mit normierten Prüfmotoren wird die Klopffestigkeit von Treibstoffen ermittelt. Als Kalibrierpunkte wurden *iso*-Octan (2,2,4-Trimethylpentan), Oktanzahl 100 und *n*-Heptan, Oktanzahl 0 festgelegt. Eine Benzinsorte mit der Oktanzahl 95 hat die gleiche Klopffestigkeit wie ein Gemisch aus 95% iso-Octan und 5 % *n*-Heptan.

Sehr hohe Oktanzahlen haben aromatische Verbindungen wie Benzol (100), Toluol (124) und *p*-Xylol (146). Deshalb wird Benzol trotz seiner Giftigkeit (Totenkopf-Kennzeichnung) bis zu 1 % Ottokraftstoffen zugesetzt. Typischerweise werden Normalbenzine mit einer Oktanzahl von 91, Superbenzine mit 95 und Superplusbenzine mit 98 in den Handel gebracht.

Da Rohbenzin aus der atmosphärischen Destillation lediglich eine Oktanzahl von 50 aufweist, muss dessen Klopffestigkeit durch katalytisches Reformieren verbessert werden. In der Reforming- und Isomerisationseinheit wird an einem Platinkatalysator der Anteil an verzweigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen so weit erhöht, dass die Klopffestigkeit über 90 ansteigt (Abb. 16.116).

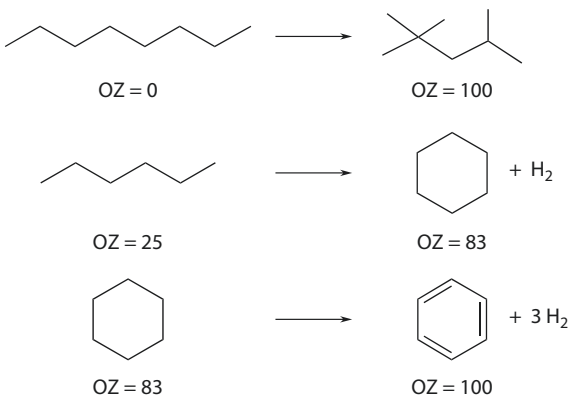


Abb. 16.116 Reforming-Reaktionen erhöhen die Klopffestigkeit (OZ: Oktanzahl)

16.6.5.5 Blending

Um die richtigen Eigenschaften zu erhalten, werden einzelne Destillate miteinander verschnitten. Außerdem werden Treibstoffen bis zu 7 % Biodiesel oder Bioethanol beigemischt. Der Vorgang des Verschneidens heißt in der Fachsprache *Blending* (engl. für beimischen).

16.6.6 Clathrate – Hoffnung für ausreichend fossile Energie in der Zukunft?

Eine potenzielle Energiequelle großen Umfangs sind Methanhydrate, auch Clathrate (*clatratus*, lat. für eingekapselt) oder Einschlussverbindungen genannt. Bereits in den 1930er Jahren beobachtete man, dass in Wintermonaten Gaspipelines verstopften, wenn bestimmte Drücke überschritten wurden. Damals wurde das Phänomen als gefrorenes Wasser mit zufällig damitausgefrorenem Erdgas abgetan.

Heute weiß man, dass Wassermoleküle mit Methan bei Drucken über 50 bar und Temperaturen von wenigen Grad Celsius „Eiskäfige" mit einem zentral eingekapselten Methanmolekül bilden. Die häufigste Käfigstruktur ist der Dodecaeder (Zwölfflächner), die von zwölf gleichen Fünfecken begrenzt wird (Abb. 16.117). Die Eckpunkte des Dodecaeders werden von Wassermolekülen belegt. Acht Dodecaedergerüste lagern sich zu größeren Aggregaten zusammen, sodass letztendlich bei maximaler Beladung ein stöchiometrisches Verhältnis von Methan zu Wasser von 1:5,75 entsteht ($CH_4 \cdot 5{,}75\ H_2O$). Allerdings hängt der Füllgrad der Eiskäfige vom Methanangebot und Umgebungsdruck ab, sodass die Beladung auch geringer sein kann.

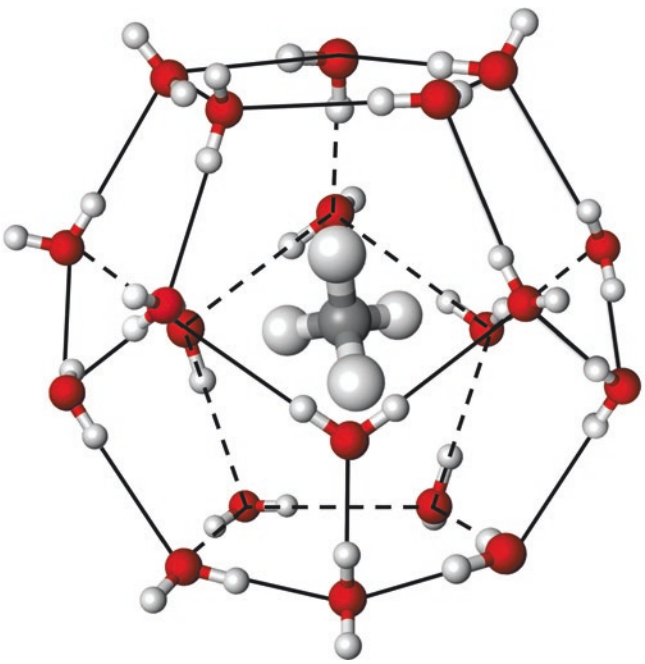


Abb. 16.117 Clathrate – Dodecaederkäfig aus Wassermolekülen mit zentralem Methanmolekül

Neben Druck, Temperatur und Wasser muss auch genügend Methan vorhanden sein, damit sich Methanclathrate bilden. Solche Bedingungen sind in großen Meerestiefen, insbesondere an den Kontinentalhängen (500–3000 m Tiefe) und in Permafrostgebieten (200–1000 m Tiefe, z. B. in Sibirien oder Alaska) gegeben. Insbesondere an den Kontinentalrändern wird sedimentierendes Plankton von Bakterien zu Methan fermentiert, sodass schließlich alle Komponenten der Methanhydratbildung zusammenkommen. Aufsteigende Methanblasen sind quasi Kristallisationskeime für die eisförmigen Methanhydrate. An die Oberfläche gebrachte Methanclathrate zersetzen sich schnell, da der zur Stabilisierung notwendige Druck nicht mehr gegeben ist.

Abbildung 16.118 gibt das Stabilitätsverhalten von Methanhydrat wieder. Die blaue Kurve entspricht dem Temperaturverlauf des Meeres mit zunehmender Tiefe. Die grüne Linie beschreibt die Druck- und Temperaturverhältnisse, bei denen Methanhydrate prinzipiell stabil sind (unterer Bereich des grünen Kurvenverlaufs). In 480 Metern Tiefe kreuzen sich Phasengrenze und Temperaturverlauf. Oberhalb ist das Wasser zu warm und der hydrostatische Druck zu klein, sodass keine Clathrate existieren können (erste gestrichelte schwarze Linie).

In 800 Metern Tiefe befindet sich der Meeresboden. Da im Meeresboden die Temperatur um 3 °C pro 100 m zunimmt, steigt die Temperatur schnell an (rote Linie) und schneidet die grüne Phasengrenze bei ca. 950 Metern Tiefe resp. 150 m unterhalb des Meeresbodens. Unterhalb der zweiten gestrichelten Linie sind deshalb Methanhydrate aus Temperaturgründen ebenfalls nicht mehr stabil. Letztendlich können im gewählten Beispiel Methanhydrate im Bereich von ca. 480 Metern Meerestiefe (erste gestrichelte Linie) bis ca. 150 Meter unterhalb des Meeresbodens auftreten.

Methanhydrate enthalten hohe Mengen an Methan. So zerfällt 1 l festes Methanclathrat (Dichte 0,9 kg/l) an der Erdoberfläche zu 0,8 Litern Wasser und 164 Litern Methangas. Abb. 16.119 zeigt brennendes Methanclathrat. Überschlägige Betrachtungen ergeben, dass Methanclathrate ca. die Hälfte des auf der Erde vorkommenden organischen Kohlenstoffs binden. Realistischerweise

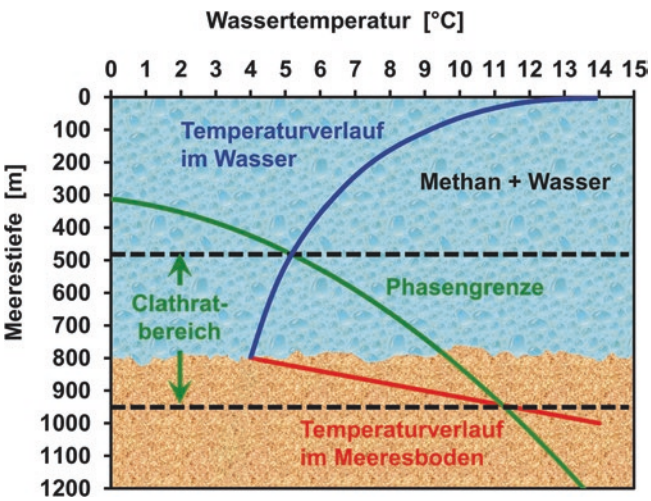


Abb. 16.118 Methanclathrate sind nur in einem definierten Tiefenintervall stabil

Abb. 16.119 Brennendes Methanclathrat (© US-DOE)

sind davon 10 % kommerziell nutzbar. So ist es nicht verwunderlich, dass sich viele Nationen mit dem kommerziellen Abbau von Methanhydrat beschäftigen, zumal energiearme Länder wie Japan dadurch ihre Abhängigkeit von konventionellen fossilen Brennstoffen verringern könnten. Derzeit wird in Nordwestsibirien (Krasnojarsk) im Messojachska-Feld Methanhydrat bereits kommerziell abgebaut. Zuerst wurde dort das unter der Methanhydratschicht gefangene Erdgas ausgebeutet, bis bemerkt wurde, dass die darüberliegenden gasdichten Schichten aus Methanhydrat bestehen. Um das Methan zu befreien und an die Erdoberfläche zu fördern, müssen die Clathratkäfige mit heißem Wasserdampf, Lösemittel oder Druckabsenkung zerstört werden.

Bevor eine breite kommerzielle Nutzung der Methanhydratlagerstätten möglich ist, gilt es jedoch noch viele technische Fragen zu beantworten. Das direkte Anbohren solcher Reservoirs könnte zur schlagartigen Freisetzung großer Mengen an Methan führen, was für die Bohr-Crew lebensgefährlich wäre. Der Abbau der Clathrate kann die Stabilität von Kontinentalhängen gefährden, was zu massiven Abrutschungen führen könnte, wie es im Roman *Der Schwarm* von Frank Schätzing thematisiert wurde.

Des Weiteren ist Methan ein hocheffizientes Treibhausgas, das das Klima nachhaltig verändern könnte. Experten glauben, dass vor 55 Mio. Jahren sich über 1 Mrd. Tonne Methanhydrat in einem Zeitraum von 20.000 Jahren zersetzt hat, was eine Klimaerwärmung von 8 °C zur Folge hatte.

16.6.7 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Erdöl, Rohöl, *peak oil*, Bohrstrang, Bohrmeißel, Bohrspülung, Ölreserven, Ölressourcen, atmosphärische Destillation, Fraktionieren, Glockenboden, Cracken, Oktanzahl, Klopffestigkeit, Reforming, Methanclathrat, Fracking.

Verständnisfragen

Übung 1
Was versteht man unter Primärenergie? Welche Energiequellen decken den Primärenergieverbrauch? Wie hoch ist der Anteil an Erdöl, an fossilen Brennstoffen, an erneuerbaren Energien?

Übung 2
Wie hat sich Erdöl gebildet? Warum enthält Erdöl auch Schwefel und Stickstoff? Was ist der Unterschied zwischen Erdöl und Rohöl?

Übung 3
Beschreiben Sie die wesentlichen Teilschritte der Erdölexploration. Welche Funktionen kommen der Bohrspülung zu?

Übung 4
Was wird unter Horizontalbohrung verstanden? Welche Vorteile bietet das Horizontalbohrverfahren?

Übung 5
Fracking oder Fracturing erhöht den Entölungsgrad von Lagerstätten erheblich. Wie wird es durchgeführt? Welche Gefahren können davon ausgehen? Führen Sie dazu eine Internetrecherche durch.

Übung 6
Erklären Sie das atmosphärische Destillationsverfahren von Kohlenwasserstoffen? Wie ist der Temperaturverlauf in einer Destillationssäule? Wo kondensieren die leichteren Bestandteile des Erdöls? Welche Hauptfraktionen werden durch die atmosphärische Destillation von Rohöl gewonnen?

Übung 7
Rohöl enthält weit weniger leichte Bestandteile als benötigt. Durch welches Verfahren kann der Anteil an leichten Bestandteilen (Benzin, Kerosin, Diesel) erhöht werden?

Übung 8
Weshalb ist die Oktanzahl von Benzin von Bedeutung? Wie kann die Oktanzahl von Leichtdestillaten erhöht werden? Was ist der Unterschied zwischen Rohbenzin und veredeltem Tankstellenbenzin?

Übung 9
Warum muss Rohöl entschwefelt werden? Welche negativen Auswirkungen hätte der Schwefel, wenn er im Treibstoff verbleiben würde? Ermitteln Sie durch Internetrecherche den Grenzwert an Schwefel in Benzin.

Übung 10
Was sind Clathrate? Wo kommen Sie vor? Welche Faktoren entscheiden über Ihre Stabilität? Wie viel Methan enthält ein Liter festes Methanclathrat?

16.7 Stereochemie – die räumliche Anordnung der Atome ist entscheidend

Stereochemie befasst sich mit der räumlichen Struktur von Molekülen. In den Abschnitten über Alkane, Alkene und cyclische Kohlenwasserstoffe wurden bereits stereochemische Aspekte (z. B. Stellungsisomerie, *Z*/*E*-Isomerie) ausführlich diskutiert. Da stereochemischen Gesichtspunkten in der organischen Chemie eine hohe Bedeutung zukommt, werden in diesem Abschnitt zentrale Begriffe der Stereochemie zusammenfassend erläutert.

16.7.1 Stereochemie – Grundbegriffe und Formen

Isomere Verbindungen haben zwar gleiche Summenformel, aber unterschiedliche dreidimensionale Gestalt. Prinzipiell kann zwischen Konstitutionsisomeren und Stereoisomeren unterschieden werden. **Konstitutionsisomere** weisen unterschiedliche Atomverknüpfungen (Konnektivität) auf. Nur durch Bindungsbruch und -neubildung lassen sich Konstitutionsisomere ineinander überführen. **Stereoisomere** verfügen zwar über das gleiche Bindungsmuster, unterscheiden sich jedoch in der räumlichen Anordnung der Atome zueinander.

Bevor auf die einzelnen Isomeriearten eingegangen wird, hier eine kurze Erläuterung zentraler Begriffe (Abb. 16.120):

Wichtige Begriffe aus der Stereochemie

- Summenformel: gibt an, *welche* und *wie viele* Atome in einem Molekül vorhanden sind, z. B. $C_6H_{12}O_6$
- Konstitution: gibt an, *wie* die Atome in einem Molekül miteinander verknüpft sind (Konnektivität)
- Konfiguration: Beschreibt die *generelle dreidimensionale* Struktur eines Moleküls
- Konformation: *Exakte räumliche* Anordnung der Atome eines Moleküls
- Chiralitätszentrum: Kohlenstoffatom mit *vier verschiedenen Substituenten*
- Enantiomere: Moleküle mit Chiralitätszentrum, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten

16.7.2 Konstitutionsisomerie – gleiche Summenformel, aber unterschiedliche Atomverknüpfungen

Konstitutionsiomere unterscheiden sich bei gleicher Summenformel hinsichtlich der Verknüpfung der einzelnen Atome miteinander, wobei zwischen Struktur- und Stellungsisomeren (auch Funktionsisomeren genannt) differenziert werden kann.

Struktur- oder Funktionsisomere haben zwar die gleiche Summenformel gehören aber grundlegend unterschiedlichen

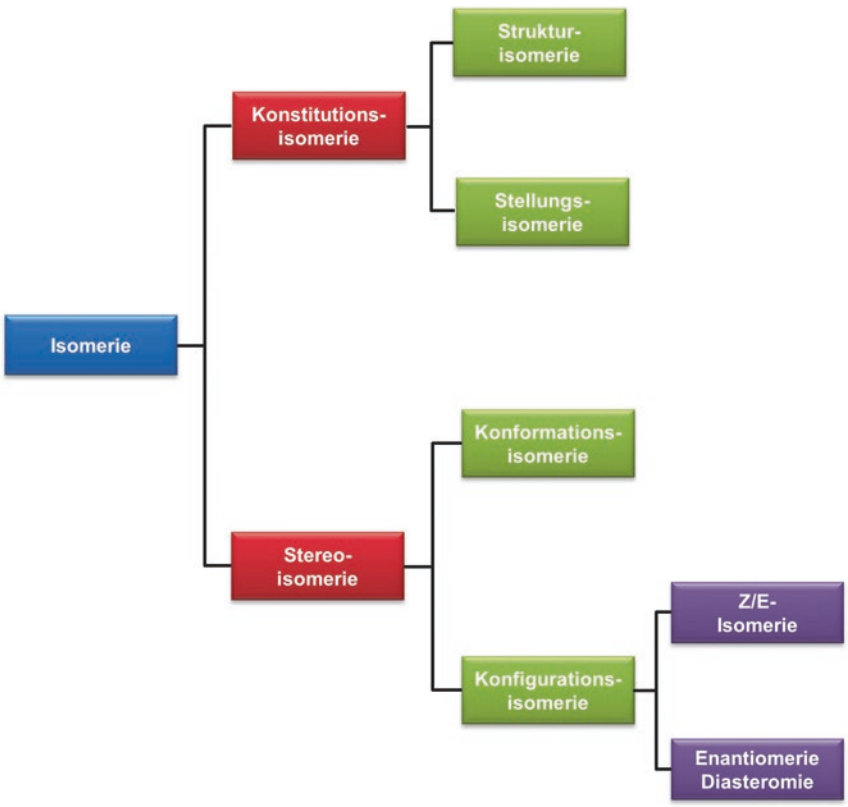


Abb. 16.120 Die unterschiedlichen Isomerieformen in der Zusammenschau

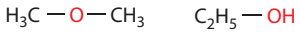


Abb. 16.121 Strukturisomere der Summenformel C_2H_6O – Dimethylether (*links*) und Ethanol (rechts)

Verbindungsklassen an. Sie weisen somit unterschiedliche funktionelle Gruppen, wie z. B. Ether- bzw. Alkoholfunktion auf. Bekannte Beispiele für Strukturisomerie sind die Verbindungen Dimethylether (ein Gas, Sdp. –23 °C) und Ethanol (eine Flüssigkeit, Sdp +78 °C). Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Strukturisomeren unterscheiden sich meist wesentlich (Abb. 16.121).

Stellungsisomere gehören der gleichen Verbindungsklasse an und unterscheiden sich lediglich in der Stellung einzelner Substituenten zueinander. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden sich deshalb weit weniger als bei Strukturisomeren. Beispiele für Stellungsisomere sind Butan und 2-Methylpropan, 1-Chlorpropan und 2-Chlorpropan oder die drei Stellungsisomere des Xylols (Abb. 16.122).

16.7.3 Stereoisomerie – gleiche Atomverknüpfungen, aber unterschiedliche räumliche Anordnung

Stereoisomere weisen im Gegensatz zu Konstitutionsisomeren die gleiche Konnektivität, also das gleiche Bindungsmuster auf, unterscheiden sich jedoch in der dreidimensionalen Anordnung der Atome zueinander. Stereoisomere lassen sich in Konformations- und Konfigurationsisomere unterscheiden.

16.7.3.1 Konformationsisomerie

Konformationsisomere lassen sich durch Rotation um eine C-C-Einfachbindung ineinander überführen. So können sich die beiden CH_3-Gruppen des Ethans beliebig um die C-C-Einfachbindung gegeneinander verdrehen (Abb. 16.123). Theoretisch gibt es unendlich viele Konformationsisomere, abhängig vom Rotationswinkel, der auch als Dreh- oder **Diederwinkel** bezeichnet wird. Im energetischen Grundzustand, der gestaffelten Konformation stehen die Wasserstoffatome auf Lücke (*staggered* Konformation). Es bedarf nur eines geringen Energieaufwands von 12,5 kJ/mol, um die Wasserstoffatome in die ekliptische Konformation (H-Atome auf Deckung) überzuführen. Beim Drehen einer CH_3-Gruppe um die C-C-Einfachbindung werden bei einem Rotationswinkel von 60°, 180° und 300° die ekliptische Konformation und bei 0°, 120°, 240° und 360° die gestaffelte Konformation erhalten (Abb. 16.123).

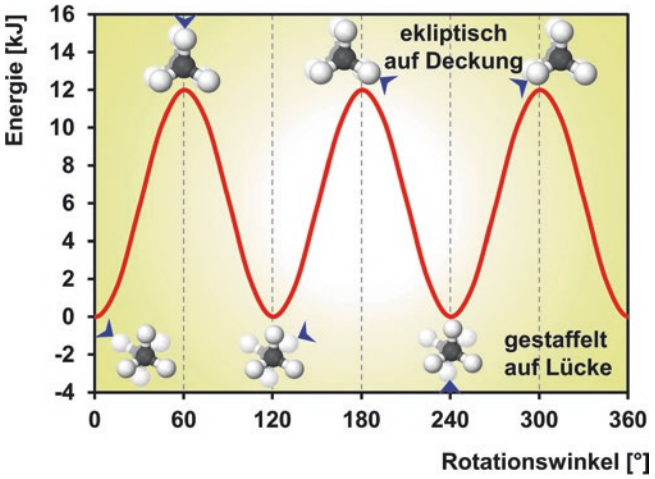


Abb. 16.123 Energie des Ethanmoleküls als Funktion der Stellung der Methylgruppen

16.7.3.2 Konfigurationsisomerie

Bei der Konfigurationsisomerie wird zwischen *Z*/*E*-Isomeren und Enantiomeren resp. Diastereomeren unterschieden.

Die *Z*/*E*-Isomerie, auch als *cis*/*trans*- oder geometrische Isomerie bezeichnet, ist uns bereits bei den Alkenen (▶ Abschn. 16.2.2) begegnet. Da eine freie Rotation um die C=C-Doppelbindungsachse nicht gegeben ist, tritt bei mehrfach substituierten Alkenen geometrische Isomerie auf. Weitere Voraussetzung ist, dass keine zwei identischen Substituenten an einem Doppelbindungs-Kohlenstoffatom vorhanden sein dürfen. Bei (*Z*)-But-2-en (*Z* für zusammen) befinden sich beide Methylsubstituenten (rot) auf der gleichen Seite der C=C-Bindungsachse (Abb. 16.124a). In (*E*)-But-2-en (*E* für entgegen) dagegen sind die beiden Methylsubstituenten auf unterschiedlichen Seiten der C=C-Bindungsachse positioniert (Abb. 16.124b).

Für die *Z*/*E*-Zuordnung müssen die Substituenten an den beiden Doppelbindungs-C-Atomen priorisiert werden: Vorrang erhalten die mit der Doppelbindung verbundenen Atome höherer Ordnungszahl. Brom (Ordnungszahl $Z = 35$) hat eine höhere Priorität als Chlor ($Z = 17$), dieses wiederum eine höhere als Kohlenstoff ($Z = 6$) und diesem ist der Vorrang vor Wasserstoff ($Z = 1$) zu geben. Kommen die höherrangigen Substituenten auf der gleichen Seite der C=C-Doppelbindung zu liegen, wird es als (*Z*)-Isomer bezeichnet, bei entgegengesetzter Position als (*E*)-Isomer.

Bei 3-Chlorhex-2-en (Abb. 16.124c) ist am linken Doppelbindungs-C-Atom dem Methylsubstituenten (rot) der Vorrang gegenüber Wasserstoff und am rechten Doppelbindungs-C-Atom dem Chlorsubstituenten (rot) der Vorrang gegenüber Propyl zu

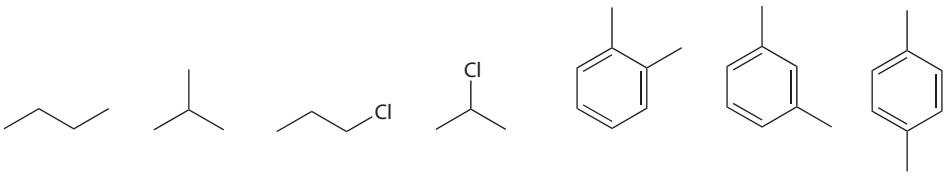


Abb. 16.122 Stellungsisomerie – Butan/2-Methylpropan (links), 1-Chlorpropan/2-Chlorpropan (Mitte), 1,2-Xylol/1,3-Xylol/1,4-Xylol (rechts)

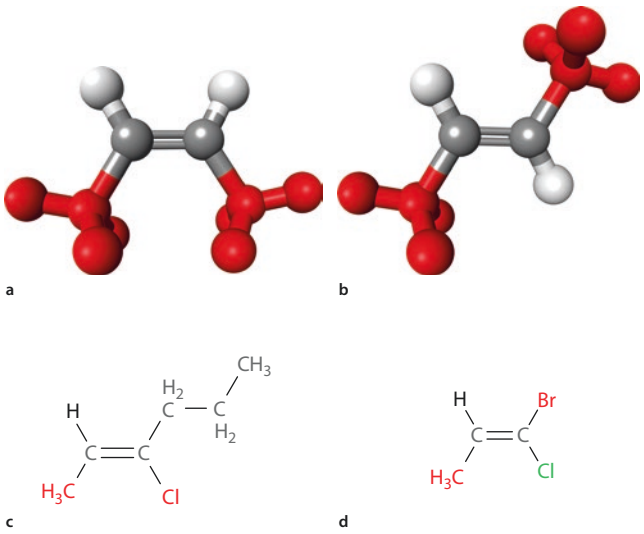


Abb. 16.124 (**a**) (*Z*)-But-2-en und (*E*)-But-2-en (**b**), (**c**) (*Z*)-3-Chlorhex-2-en und (*E*)-1-Brom-1-chlorprop-1-en (**d**)

geben. Die korrekte Bezeichnung ist somit (*Z*)-3-Chlorhex-2-en. Im rechten Molekül (Abb. 16.124d) ändert sich die Priorität am linken C-Atom der C=C-Doppelbindung nicht, dagegen verliert der Chlorsubstituent ($Z = 17$) am rechten C-Atom den Vorrang gegenüber dem Bromsubstituenten ($Z = 35$, rot). Die Bezeichnung ist deshalb (*E*)-1-Brom-1-chlorprop-1-en.

Doppelsubstituierte cyclische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Cyclohexane können ebenfalls in *Z*- oder *E*-Konfiguration zur Ringebene vorliegen. Energetisch bevorzugt ist die *E*-Anordnung (Abb. 16.125a), da durch Ring-Flip der Sesselkonformation beide Substituenten in der energetisch günstigeren äquatorialen Lage zu liegen kommen. Bei der *Z*-Anordnung kommt stets ein Substituent in der energetisch ungünstigen axialen Position und nur einer in der äquatorialen Position zu liegen (Abb. 16.125b).

16.7.3.3 Enantiomerie (Spiegelbildisomerie)

Kohlenstoffatome mit vier unterschiedlichen Substituenten werden als asymmetrische C-Atome bezeichnet und in der Formelschreibweise oft mit einem Stern gekennzeichnet (Abb. 16.126a). Aufgrund der tetraedrischen Konfiguration der vier Substituenten existieren stets zwei Konfigurationsisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Diese beiden Spiegelbildisomere bezeichnet der Chemiker als **Enantiomere** (*enantio*, griech. für entgegengesetzt) und das asymmetrische C-Atom als **Chiralitätszentrum**. Enantiomere sind chiral (*cheir*, griech. für Hand) und durch beliebige räumliche Drehung nicht auf Deckung zu bringen, genauso wenig wie linke und rechte Hand oder ein Paar Schuhe nicht auf Deckung gebracht werden können. Somit sind Enantiomere nicht identisch, sondern bilden diskrete Verbindungen, die voneinander separiert werden können. Der Zusammenhang von „Händigkeit" und dem asymmetrischen Kohlenstoffatom von Aminosäuren (▶ Abschn. 20.1) ist sehr anschaulich in Abb. 16.126b wiedergegeben. Unterschiedliche Aminosäuren unterscheiden sich nur im Substituenten R, die anderen drei Substituenten -H, -NH_2 und -COOH sind für alle Aminosäuren, die am Proteinaufbau beteiligt sind, stets gleich konfiguriert.

Die beiden Enantiomere reagieren mit achiralen Reaktionspartnern völlig identisch. Auch die physikalischen Kennzahlen wie Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, Brechungsindex etc. sind für beide Enantiomere absolut gleich, bis auf die optische Aktivität.

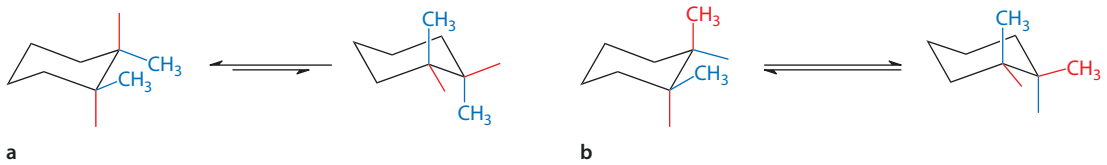


Abb. 16.125 (**a**) (*E*)-1,2-Dimethylcyclohexan, (**b**) (*Z*)- 1,2-Dimethylcyclohexan

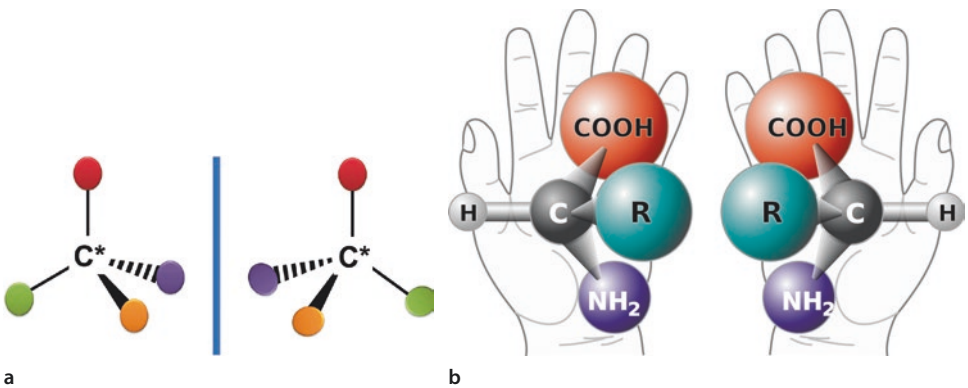


Abb. 16.126 Chiralität–schematische Illustration (**a**) und am Beispiel von Aminosäuren (**b**) (b © NASA/Perhelion – Chirality with hands, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chirality_with_hands.svg)

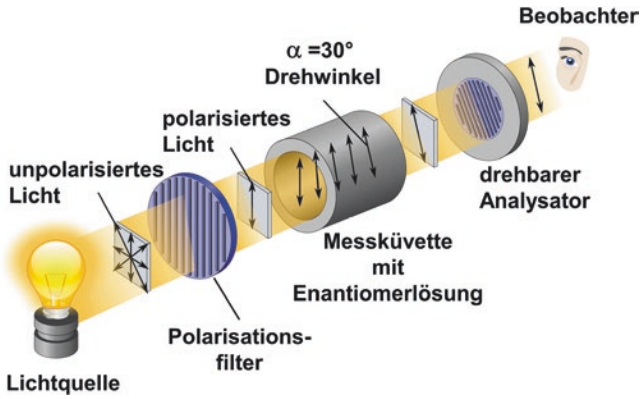


Abb. 16.127 Polarimeter – Messung der optischen Aktivität von Enantiomeren (© Kaidor – Polarimeter, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polarimeter_(Optical_rotation).svg)

Optische Aktivität

Bei der Messung der optischen Aktivität wird mithilfe eines Polarisationsfilters aus diffusem Natriumlicht linear polarisiertes Licht erzeugt, Licht, dessen elektromagnetische Wellen nur in einer Ebene schwingen (Abb. 16.127, Doppelpfeil nach Polarisationsfilter). Trifft solch linear polarisiertes Licht auf eine Küvette mit enantiomerenreiner Lösung, d. h. einer Lösung deren Moleküle alle den gleich Chiralitätssinn aufweisen, dann wird die Schwingungsebene gedreht. Dabei dreht das rechtsdrehende Enantiomer die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts nach rechts, was mit einem Pluszeichen in Klammern (+) symbolisiert wird. Das andere Enantiomer (Spiegelbild, linksdrehende Form) dagegen dreht die Schwingungsebene um den gleichen Betrag nach links (–). Liegen beide Enantiomere in gleicher Konzentration vor, handelt es sich um ein **Racemat**, das den Drehwinkel nicht verändert und somit optisch inaktiv ist.

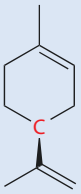
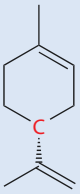
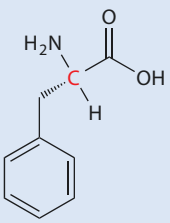
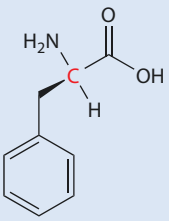
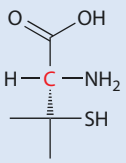
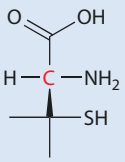
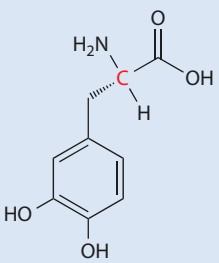
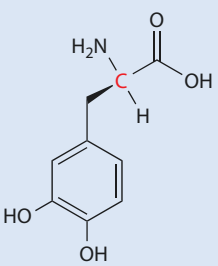
Der Drehwinkel (α) hängt vom Enantiomer selbst, der Konzentration der Enantiomerenlösung (c) und der Küvettenlänge (d) ab. Um die Ergebnisse international vergleichen zu können, wird die „spezifische Aktivität" $[\alpha]_D^{20}$ für eine Enantiomerenkonzentration von $c = 1$ g/100 cm³ und einer Küvettenläge von $d = 10$ cm mit linear polarisiertem Natriumlicht (589,6 nm, Natrium-D-Linie) bei 20 °C gemessen bzw. mit folgender Gleichung berechnet.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{c \cdot d}$$

$[\alpha]_D^{20}$: spezifischer Aktivität, °
α: beobachteter Drehwert, °
c: Konzentration, g/100 cm³
d: Küvettenlänge, dm

Von den beiden Aminosäurekonfigurationen (Abb. 16.126b) ist in der Natur ausschließlich die linke Form vorhanden. Weshalb? Das weiß man nicht, aber es muss eine natürliche chirale Matrize die Bildung dieses einen Enantiomeren erzwungen haben. Da Proteine (▶ Abschn. 20.2.1.1) aus verketteten Aminosäuren bestehen, sind auch Proteine chiral. Enzyme, Hormone, Rezeptoren (Andockstellen) für Geruchstoffe und Medikamente bestehen aus Proteinen und sind ebenfalls chiral. Somit reagieren Rezeptoren und Stoffwechselvorgänge im menschlichen Körper auf die jeweiligen Enantiomere unterschiedlich (Tab. 16.18). In Abb. 16.128 kann das linke Enantiomer aufgrund seiner richtigen geometrischen Struktur vollständig andocken, während beim rechten Enantiomer der grüne und organge Substituent falsch konfiguriert ist.

Tab. 16.18 Enantiomere mit unterschiedlicher physiologischer Wirkung

Limonen	 (*S*)-(–)-Limonen riecht nach Kiefern	 (*R*)-(+)-Limonen riecht nach Zitronen
Phenylalanin	 (*S*)-Phenylalanin süßer Geschmack	 (*R*)-Phenylalanin bitterer Geschmack
Penicillamin	 (*S*)-Penicillamin schleust Schwermetalle aus	 (*R*)-Penicillamin sehr giftig
3,4-Dihydroxyphenylalanin (DOPA)	 (*S*)-DOPA Anti-Parkinson-Medikament	 (*R*)-DOPA keine physiologische Wirkung

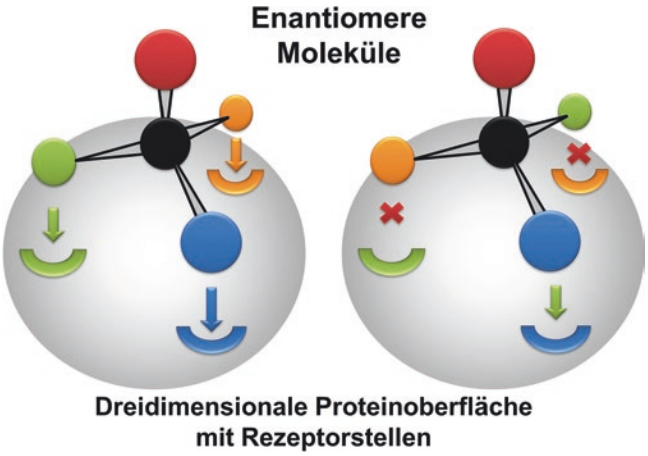


Abb. 16.128 Chirale Proteinrezeptoren binden nur das „richtig" konfigurierte Enantiomer (*links*)

Exkurs 16.4

Scheinbar hat bereits Lewis Caroll, der Autor von *Alice hinter den Spiegeln* (1871) Jahre vor der Beschreibung des Chiralitätskonzepts die unterschiedliche physiologische Wirkung von Enantiomeren erahnt, als er schrieb *„Also, wenn du einmal ordentlich zuhörst, Mieze, und nicht dauernd dazwischenredest, will ich dir erzählen, wie ich mir das Haus hinterm Spiegel vorstelle. Zuerst einmal kommt das Zimmer, das du hinter dem Glas siehst – das ist genau wie unser Wohnzimmer, nur ist alles verkehrt herum. […] Wie gefiele dir das, Mieze, wenn du in dem Haus hinterm Spiegel wohnen müsstest? Ob sie dir dort auch deine Milch zu trinken gäben? Aber vielleicht schmeckt Spiegelmilch nicht besonders gut!"* (Aus: L. Caroll, Alice hinter den Spiegeln, Maximillan & Co., London, 1871.)

Eine traurige Bekanntheit hat in diesem Zusammenhang das Beruhigungs- und Schlafmittel Contergan® mit dem Wirkstoff Thalidomid gemacht. Contergan® (Abb. 16.129) konnte ab 1957 in Deutschland rezeptfrei erworben werden. Es fand großen Anklang als Beruhigungs- und Schlafmittel u. a. auch deshalb, weil es Schwangeren die Morgenübelkeit nahm. Nach einigen Jahren stellte sich aber ein katastrophaler Zusammenhang zwischen der Einnahme des Beruhigungsmittels und Missbildungen von Neugeborenen heraus. Während der Einnahme in der sog. sensiblen Phase zwischen dem 27. und 40. Tag nach der Empfängnis führt Contergan® zu starken Missbildungen der Extremitäten von Babys. So kamen Anfang der 1960er Jahre weltweit 10.000 Kinder mit stark deformierten Armen und Beinen zur Welt – eine Katastrophe für die Kinder und die betroffenen Familien. Die Einnahme des Sedativums außerhalb der sensiblen Phase der Schwangerschaft führte dagegen nicht zu Fehlbildungen. Wie konnte es dazu kommen?

Abb. 16.129 Contergan® – Beruhigungsmittel mit fatalen Nebenwirkungen (© Grünenthal GmbH)

Chemisch gesehen ist Thalidomid eine chirale Verbindung. Contergan®-Tabletten enthielten beide Thalidomid-Enantiomere im Verhältnis 50:50. Studien belegen, dass die Beruhigungswirkung von dem rechtsdrehenden (+)–(*R*)-Enantiomer und die fruchtschädigende Wirkung von dem linksdrehenden (–)-(*S*)-Enantiomer hervorgerufen wird (zur *R*/*S*-Nomenklatur s. unten). Für die Praxis ist dieses Wissen aber nutzlos. Selbst wenn nur (+)–(*R*)-Thalidomid eingenommen wird, erfolgt innerhalb Stundenfrist eine Racemisierung, d. h. 50 % des (*R*)-Enantiomers formen sich in das (*S*)-Enantiomer mit seiner teratogenen (fruchtschädigenden) Wirkung um. Der Mechanismus der Racemisierung ist in Abb. 16.130 wiedergegeben und verläuft über einen Keto-Enol-Mechanismus.

Mittlerweile wurde herausgefunden, dass Thalidomid ein äußerst potentes Mittel gegen Lepra und Knochenmarkkrebs ist. So darf es in zahlreichen Ländern wie den USA, der EU, Australien, Türkei etc. unter strengen Auflagen zur Behandlung dieser Krankheiten wieder eingesetzt werden.

Eindeutige Benennung von Enantiomeren

Da die beiden Enantiomere voneinander getrennt werden können und eigenständige Substanzen sind, muss jedes Enantiomer auch einen eindeutigen Namen haben. Die IUPAC-Nomenklatur für Enantiomere orientiert sich eng an dem Bezeichnungssystem der Chemiker Cahn, Ingold und Prelog (CIP-Regeln). Die **CIP-Regeln** erlauben die Benennung der absoluten Konfiguration am asymmetrischen C-Atom.

CIP-Regeln nur Benennung von Enantiomeren

- Zuerst wird die Priorität der vier Substituenten am asymmetrischen C-Atom nach fallender Ordnungszahl der Substituentenatome festgelegt. Substituentenatome mit höherer Ordnungszahl haben höhere Priorität, z. B. Cl ($Z = 17$) > F ($Z = 9$) > C ($Z = 6$) > *H* (Z = 1).
- Haben Substituentenatome die gleiche Ordnungszahl, so wird die erste Regel auf die benachbarten Atome angewendet.
- Die Tetraederdarstellung des Chiralitätszentrums wird so gedreht, dass der Substituent niedrigster Priorität hinter dem asymmetrischen C-Atom zum Liegen kommt.
- Durchführung einer Kreisbewegung vom Substituenten höchster Ordnung (1) über Priorität 2 zu dem Substituenten niedrigster Ordnung (3). Ist die Kreisbewegung im Uhrzeigersinn liegt das (*R*)-Enantiomer (*R* für *rectus*, lat. rechts) vor. Verläuft diese gegen den Uhrzeigersinn, dann handelt es sich um das (*S*)-Enantiomer (S für *sinister*, lat. links).

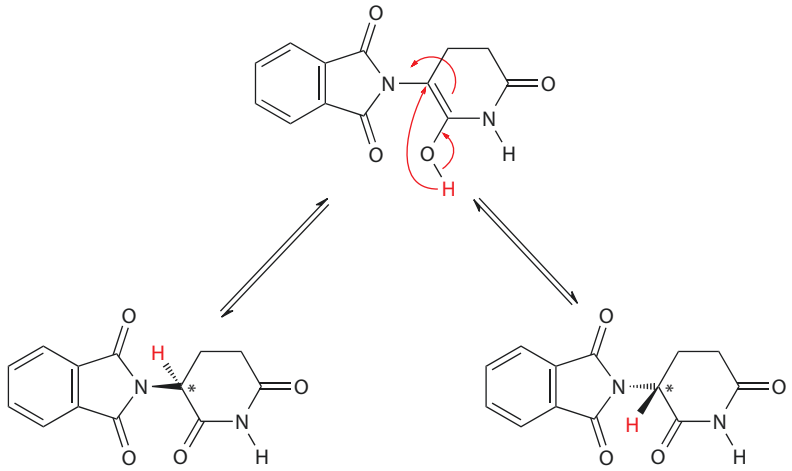


Abb. 16.130 Die beiden Enantiomere des Thalidomids racemisieren schnell

Beispiel: absolute Konfiguration der Aminosäure Alanin (Abb. 16.131)

Schritt 1: Festlegung der Substituentenprioritäten
Die höchste Priorität erhält die Aminofunktion (-NH_2), da Stickstoff (N, $Z = 7$) die höchste Ordnungszahl aufweist. Die zweithöchste Priorität kommt der Säurefunktion (-COOH) zu, da das C-Atom in zweiter Sphäre mit zwei Sauerstoffatomen ($Z = 8$) verknüpft ist, während die Methylgruppe (-CH_3) in zweiter Sphäre nur mit drei H-Atomen ($Z = 1$) verbunden ist. Die geringste Priorität hat der Wasserstoffsubstituent ($Z = 1$).

Schritt 2: Drehen des Moleküls, bis der H-Substituent hinter dem C-Atom zu liegen kommt
In Abb. 16.131 ragt der H-Substituent aus der Papierebene heraus. Also muss das Molekül um 180° gedreht werden, damit er hinter die Papierebene zeigt. Der Methyl- und der Aminosubstituent wechseln durch die 180°-Drehung die Plätze.

Schritt 3: Drehsinn der Substituenten mit Priorität 1, 2 und 3 feststellen

Die Aminofunktion (Priorität 1), die Säurefunktion (Priorität 2) und die Methylgruppe (Priorität 3) sind im Gegenuhrzeigersinn (roter Pfeil in Abb. 16.132) angeordnet. Somit handelt es sich um das (*S*)-Enantiomer von Alanin.

Wichtig: Die (*R*/*S*)-Bezeichnung lässt keine Rückschlüsse auf die optische Aktivität eines Enantiomers zu: Sowohl (*R*)- als auch (*S*)-Enantiomer können links- oder rechtsdrehend sein. Im konkreten Beispiel ist (*S*)-Alanin rechtsdrehend (+). Sind in einem

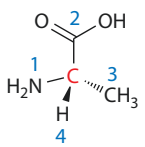


Abb. 16.131 Räumliche Struktur der Aminosäure Alanin mit der tetraedrischen Umgebung des asymmetrischen Zentrums

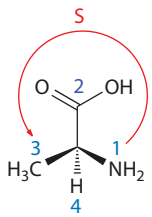


Abb. 16.132 Bestimmung der absoluten Konfiguration am asymmetrischen C-Atom von Alanin gemäß den CIP-Regeln

Molekül mehrere Chiralitätszentren vorhanden, dann muss für jedes Chiralitätszentrum die absolute Konfiguration gemäß den CIP-Regeln bestimmt werden.

Fischer-Nomenklatur

Die Fischer-Nomenklatur gab es bereits vor den CIP-Regeln und hat breiten Einzug in die Literatur für Zuckermoleküle und Aminosäuren gefunden. Am Beispiel von Alanin werden die Grundregeln der Fischer-Nomenklatur hinsichtlich der Konfiguration des Aminosubstituenten (-NH_2) erklärt.

Fischer-Nomenklatur am Beispiel von Alanin

Schritt 1: Zuerst wird die längste Kohlenstoffkette des Moleküls senkrecht gestellt. Das höchstoxidierte C-Atom (▶ Abschn. 11.1) muss oben stehen. Die Oxidationszahl der C-Atome funktionaler Substituenten steigt in folgender Reihenfolge an -CH_3 < -C_2H_5 < -CH_2OH < -CHO < -COOH. Die tetraedrische Konfiguration um das Chiralitätszentrum (rotes-C-Atom in Abb. 16.133) wird dabei so gedreht, dass die waagrechten Substituenten (-NH_2, -H) *vor* die Papierebene und die beiden senkrechten Substituenten *hinter* die Papierebene zeigen.

16

Schritt 2: Im zweiten Schritt wird das Molekül flachgedrückt, d. h. von einer 3D-Projektion in eine zweidimensionale Formel übergeführt (Abb. 16.133, rechts).
Kommt der waagrechte Substituent, in unserem Beispiel -NH_2, links zu liegen, dann wird das Enantiomer mit L (L für *laevus*, lat. links) bezeichnet; steht dieser rechts, dann handelt es sich um das D-Enantiomer (D für *dexter*, lat. rechts). In unserem Fall ist die Bezeichnung nach Fischer L-(+)-Alanin.

Achtung: Es besteht keine Korrelation zwischen der D/L- und der *R*/*S*-Nomenklatur und *vice versa*. Ebenso wie die *R*/*S*-Nomenklatur lässt die D/L- Nomenklatur keine Rückschlüsse auf linksdrehend (–) oder rechtsdrehend (+) zu. *Summa summarum* sind die drei Systeme D/L, *R*/*S* und (+)/(–) völlig unabhängig voneinander, da ihre Definitionen nicht miteinander korrelieren.

Diastereomere

Für Verbindungen mit *einem* asymmetrischen Kohlenstoffatom existieren *stets* Bild und Spiegelbild, also enantiomere Formen. Komplizierter wird die Situation, wenn ein Molekül mehrere chirale Zentren aufweist. Jedes dieser chiralen Zentren kann in *R*- oder *S*-Konfiguration vorliegen, sodass bei n Chiralitätszentren insgesamt 2^n Konfigurationsisomere existieren können. Diese Stereoisomere können sich enantiomer, also spiegelbildlich zueinander verhalten, müssen es aber nicht. Falls sie sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, werden die Stereoisomere als Diastereomere bezeichnet.

Der Sachverhalt ist für die Aminosäure Threonin mit zwei Chiralitätszentren in Abb. 16.134 dargestellt. Da die Anzahl der Chiralitätszentren in Threonin n = 2 (rote C-Atome, Abb. 16.134) ist, muss es vier verschiedene Konfigurationsisomere geben.

Zu jeder Konfiguration gibt es genau ein Spiegelbild, d. h. ein Enantiomer. Zu jeder Konfiguration gibt es aber auch zwei Diastereomere. D-Threonin und L-Threonin als Enantiomerenpaar weisen den gleichen Zersetzungspunkt von 250 °C und eine spezifische optische Aktivität von $[\alpha]_D^{20} = +/-34^\circ$ auf. Das zweite Enantiomerenpaar D-Allothreonin und L-Allothreonin weist einen Schmelzpunkt von 276 °C und eine spezifische optische Aktivität von $[\alpha]_D^{20} = -/+9^\circ$ auf. Es bestätigt sich somit, dass physikalische Konstanten wie Schmelzpunkt und spezifische optische Aktivität bis auf das Vorzeichen für Enantiomere identisch sind, während sie sich bei Diastereomeren grundsätzlich unterscheiden.

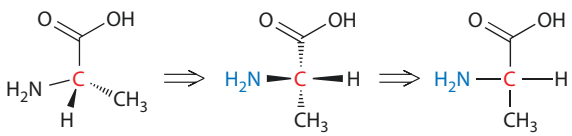


Abb. 16.133 Fischer-Projektion von L-(+)-Alanin

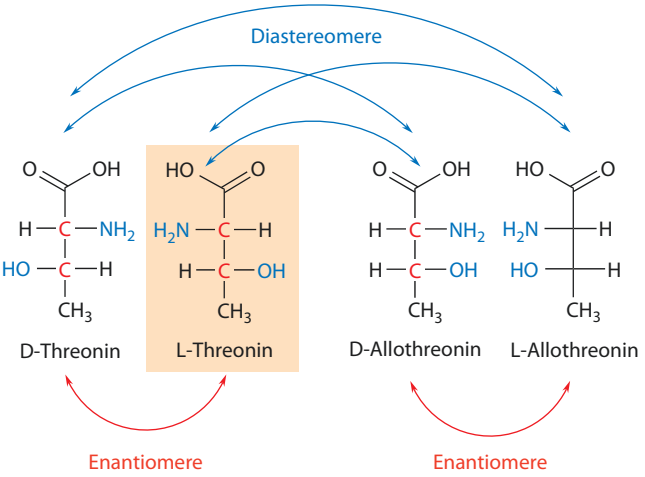


Abb. 16.134 Die vier Fischer-Projektionen des Threonins

Racematspaltung

Das Auftrennen eines Racemats in die beiden Enantiomere ist aufwändig, da sich die beiden Enantiomere in den physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte etc. nicht unterscheiden und in chemischen Reaktionen sich gegenüber achiralen Chemikalien völlig identisch verhalten.

In der Praxis kommt meist eines der beiden folgenden Verfahren zur Racematspaltung zum Einsatz:

- Reaktion mit einer chiralen Verbindung, wobei zwei Diastereomerenpaare entstehen,
- Trennung über eine Chromatographiesäule, die mit chiralen Säulenmaterial gefüllt ist.

Soll eine racemische Säure gespalten werden, so werden mithilfe einer enantiomeren Base [z. B. (*S*)-Base] zwei diastereomere Salze gebildet. Das (*R*)-Säurenenantiomer reagiert mit der (*S*)-Base zum *(R)*/*(S)*-Salz und das (*S*)-Säurenenantiomer mit der (*S*)-Base zum *(S)*/*(S)*-Salz. *(R)*/*(S)*-Salz und *(S)*/*(S)*-Salz sind diasteromer zueinander und weisen verschiedene physikalische Eigenschaften auf, sodass sie beispielsweise aufgrund unterschiedlicher Wasserlöslichkeiten durch Kristallisation getrennt werden können.

Diastereomere Wechselwirkung wird auch bei der Auftrennung durch chirale Chromatographie genutzt. Die Chromatographiesäule wird mit in Lösemittel suspendiertem enantiomerenreinen Säulenmaterial, in Abb. 16.135 als blaue Wendel symbolisiert, gefüllt. Anschließend wird die Lösung des Racemats (mobile Phase) auf die Säule aufgebracht. Die (*R*)- und (*S*)-Enantiomere wechselwirken ganz unterschiedlich mit dem chiralen Säulenmaterial, sodass die Durchflussgeschwindigkeit der zu trennenden Enantiomere unterschiedlich ist. Die austretenden Fraktionen werden nacheinander separat gesammelt und das Lösemittel entfernt, wodurch die beiden Enantiomere in Reinform erhalten werden.

Plastisch gesprochen können die zu trennenden Enantiomere mit „linken und rechten Händen" verglichen werden. Das Säulenmaterial besteht in dieser Analogie aus „linken Handschuhen".

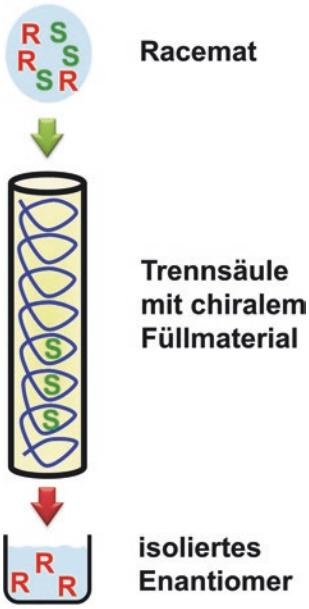


Abb. 16.135 Racemattrennung durch chirale Chromatographie

Während die „rechten Hände" nicht in die linken Handschuhe passen und somit die Chromatographiesäule schnell passieren, passen die „linken Hände" sehr gut in die „linken Handschuhe" des Säulenmaterials und verbleiben sehr viel länger auf der Säule, bis sie vom Lösemittel ausgespült werden.

16.7.4 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Stereochemie, Summenformel, Isomerie, Konfiguration, Konformation, asymmetrisches Kohlenstoffatom, Chiralität, Enantiomer, Diastereomer, Racemat, Strukturisomerie, Stellungsisomerie, *Z/E*-Isomerie, Konformation, Konfiguration, optische Aktivität, Fischer-Projektion, Cahn-Ingold-Prelog-Regeln

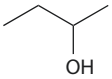
Verständnisfragen

Übung 1
Was wird unter Stereochemie verstanden?

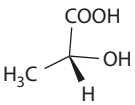
Übung 2
Erklären Sie den Unterschied von Konstitution, Konfiguration und Konformation eines Moleküls

Übung 3
Geben Sie die Grundregeln für die Bezeichnung von *Z/E*-Isomeren an. Zeichnen Sie die Strukturformel zu (*Z*)-2-Ethyl-3-Methylbut-2-en.

Übung 4
Was sind asymmetrische C-Atome? Zeichnen Sie Bild und Spiegelbild von Butan-2-ol.



Übung 5
Cahn, Ingold und Prelog führten in den 1960er Jahren Regeln für die absolute Konfiguration von Enantiomeren ein. Wie lauten diese? Benennen Sie Milchsäure nach den CIP-Regeln.



Übung 6
Zeichnen Sie die Fischer-Projektion von D-Alanin.

Übung 7
Entspricht das (*R*)-Enantiomer der D-Fischer-Projektion von Alanin? Sind (*R*)-Enantiomere stets rechtsdrehend?

Übung 8
Was sind Diastereomere? Was ist Grundvoraussetzung für Diastereomere? Können sich Diastereomere wie Bild und Spiegelbild verhalten?

Übung 9
Was wird unter Racematspaltung verstanden? Wie funktioniert die chirale Chromatographie?

Übung 10
Erläutern Sie den Begriff optische Aktivität. Für eine enantiomerenreine D-(+)-Threoninlösung wird im Polarimeter ein Drehwert von 10,2° gemessen. Die Polarimetermesslänge beträgt 10 cm und der spezifische Drehwert für D-Threonin +34°. Welche Konzentration an D-(+)-Threonin liegt vor?

Organische Sauerstoffverbindungen – Sauerstoff erhöht die Molekülvielfalt

17.1 Alkanole (Alkohole) und Phenole – 459
17.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 459
17.1.2 Physikalische Eigenschaften – 460
17.1.3 Typische Vertreter – Methanol, Ethanol, Glycol, Glycerin, Phenol – 461
17.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Etherbildung, Oxidation, Veresterung – 463

17.2 Alkanale (Aldehyde) – 465
17.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 465
17.2.2 Physikalische Eigenschaften – 466
17.2.3 Typische Vertreter – Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd – 466
17.2.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Additionsreaktionen, Acetalbildung, Aldoladdition – 467

17.3 Alkanone (Ketone) – 469
17.3.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 469
17.3.2 Physikalische Eigenschaften – 470
17.3.3 Typische Vertreter – Aceton, Cyclohexanon, Acetophenon – 470
17.3.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Aldoladdition, Aldolkondensation, Ketalbildung – 472

17.4 Carbonsäuren und Ester – 472
17.4.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 472
17.4.2 Physikalische Eigenschaften – 474
17.4.3 Typische Vertreter – Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure – 474
17.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Acidität, Veresterung, Anhydridbildung – 476

17.5 Alkoxyalkane (Ether) – 477
17.5.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 477
17.5.2 Physikalische Eigenschaften – 477
17.5.3 Typische Vertreter – Diethylether, Ethylenoxid, MTBE, THF, Kronenether – 477
17.5.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Autoxidation, Etherspaltung, Polymerisation – 480

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_17

17.6 Organische Peroxide – 480
17.6.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 480
17.6.2 Physikalische Eigenschaften – 480
17.6.3 Typische Vertreter – Peroxyessigsäure, Dibenzoylperoxid – 482
17.6.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Epoxidbildung, thermischer Zerfall – 482

17.7 Lernkontrolle – 483

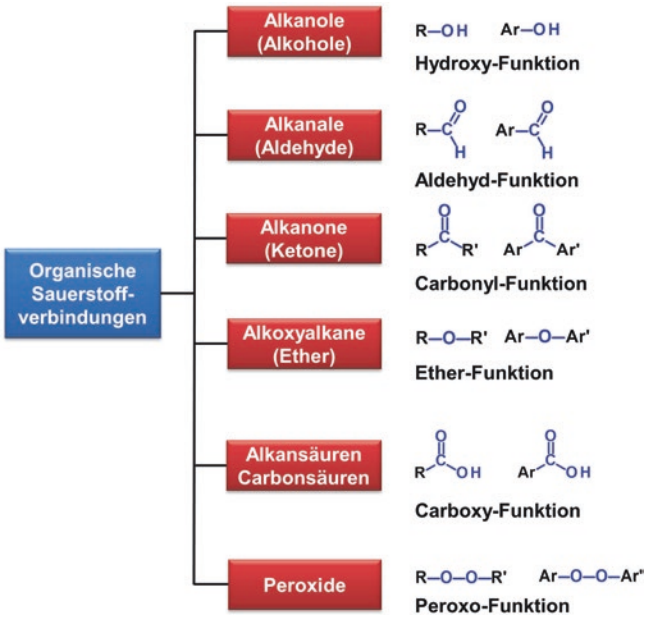


Abb. 17.1 Wichtige organische Sauerstoffverbindungen

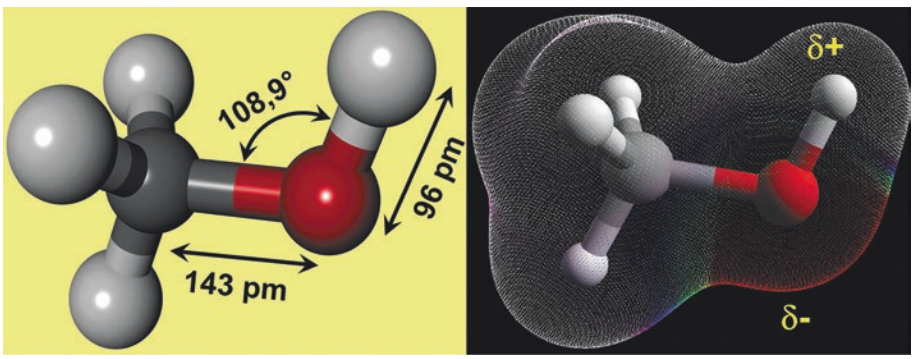
Bisher beschäftigten wir uns ausschließlich mit Kohlenwasserstoffen (KW). Durch C-C-Mehrfachbindungen und Verzweigung resp. Cyclisierung des Kohlenstoffgerüstes ergeben sich zahllose Strukturvariationen allein für KW. Die Vielfalt erhöht sich erheblich, wenn zusätzlich Heteroatome wie Sauerstoff im Molekül enthalten sind. Außerdem nehmen aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs die Polarität und dadurch die Reaktivität der Verbindungen erheblich zu. Atomgruppen, die Heteroatome, also andere Atome als Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, bestimmen maßgeblich die physikalischen und chemischen Eigenschaften und werden deshalb als **funktionelle Gruppen** bezeichnet. Sauerstoff ist Element der 16. Gruppe (6. Hauptgruppe) des PSE und weist somit sechs Valenzelektronen auf. Sauerstoff geht zwei Kovalenzbindungen ein, um das energetisch angestrebte Elektronenoktett zu erzielen. Dabei kann Sauerstoff zwei Einfachbindungen oder eine Doppelbindung eingehen. Abbildung 17.1 zeigt Beispiele wichtiger organischer Sauerstoffverbindungen.

17.1 Alkanole (Alkohole) und Phenole

Ägypter und Griechen stellten bereits 3000 v. Chr. Wein, Bier und Met her. So beschreibt z. B. der griechische Philosoph Homer in der *Odysee* ausschweifende Weinfeste zu Ehren des Weingottes Dionysos. Alkoholische Getränke fanden damals aber nicht nur als Genussmittel, sondern auch als spirituelle Opfergaben und als Heilungsmittel Verwendung. Paracelsus führte den Begriff *Alkohol* im Sinne für das Allerfeinste als „Essenz des Weines" oder „Weingeist" ein, das durch Destillation aus vergärtem Obst gewonnen werden kann. Chemisch betrachtet sind Alkohole eine Stoffklasse organischer Verbindungen, die mindestens eine Hydroxygruppe (-OH) enthalten. Umgangssprachlich wird unter Alkohol der Trinkalkohol (Ethanol) verstanden.

17.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Die allgemeine Summenformel für Alkanole (IUPAC-Name für gesättigte Alkohole) ist $C_nH_{2n+1}OH$. Somit können Alkanole zum einen als Derivate von Alkanen (Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxygruppe) und zum anderen als Derivate von Wasser (Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Alkylrest) angesehen werden. Charakteristisch für alle Alkohole ist die Hydroxyfunktion (-OH). Der C-O-H-Winkel am sp^3-hybridisierten Sauerstoffatom beträgt 108,9°, die C-O- resp. O-H-Bindungslänge 143 resp. 96 pm. Die Elektronendichteverteilung ergibt erwartungsgemäß eine negative Polarisierung (Abb. 17.2b, roter Bereich) am Sauerstoffatom, während das Wasserstoffatom der Hydroxyfunktion positiv polarisiert ist. Die Polarisierung beeinflusst maßgeblich die physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkt, Wasserlöslichkeit, etc. und das chemische Reaktionsverhalten von Alkanolen.



a b

Abb. 17.2 Methanol – Bindungsparameter (**a**) und Elektronendichteverteilung (**b**)

Generell lautet der IUPAC-Name für Alkohole Alkanole. Die Regeln zur Bezeichnung der Alkanole sind völlig analog zu denen, die wir bereits für Alkane kennengelernt haben:

Benennung von Alkanolen

- Bestimmung der längsten fortlaufenden Kohlenstoffkette, die die Hydroxygruppe trägt.
- Dem Namen des Alkans, von dem sich der Alkohol ableitet, wird die Endung -ol angehängt.
- Die Stellung der Hydroxyfunktion wird durch die Positionsnummer des tragenden C-Atoms präzisiert. Dabei wird so gezählt, dass die Positionsnummer möglichst klein ist. Bei endständiger Hydroxyfunktion wird die Positionsnummer 1 weggelassen.
- Bei mehrwertigen Alkoholen, also Alkoholen mit mehr als einer OH-Funktion, werden mehrere Positionsnummern und die entsprechenden griechischen Zahlenwörter (di, tri, tetra, …) vor die Endung -ol gesetzt.
- In cyclischen Alkanolen wird dem C-Atom, das die Hydroxygruppe trägt, die Positionsnummer 1 zugeordnet.

Abbildung 17.3 zeigt die korrekte Benennung für ein Alkanol mit vier C-Atomen.

Je nachdem, ob das C-Atom, das die Hydroxygruppe trägt, noch mit einem, zwei oder drei C-Atomen direkt verbunden ist, werden die Verbindungen als **primäre, sekundäre** oder **tertiäre Alkohole** bezeichnet (Abb. 17.4).

Enthalten Moleküle mehrere Hydroxygruppen, dann werden diese als **mehrwertige Alkohole** bezeichnet. Allerdings sind mehrwertige Alkohole nur stabil, wenn ein C-Atom nicht mehr als eine Hydroxygruppe trägt (Erlenmeyer-Regel). Bekannte Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Ethandiol (Trivialname Glycol), Propantriol (Glycerin) und Hexanhexanol (Sorbit) (Abb. 17.5).

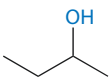


Abb. 17.3 Die korrekte IUPAC-Bezeichnung ist Butan-2-ol (Trivialname *sec*-Butanol)

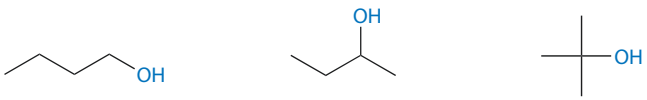


Abb. 17.4 Primärer (Butanol), sekundärer (Butan-2-ol) und tertiärer Alkohol (2,2-Dimethylpropanol)

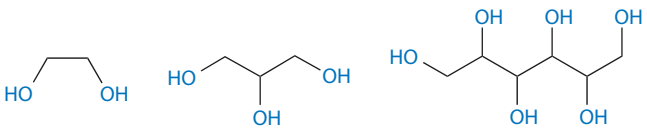


Abb. 17.5 Ethandiol (Glycol), Propantriol (Glycerin), Hexanhexanol (Sorbit) als Beispiele mehrwertiger Alkanole

Ist die Hydroxygruppe direkt mit einem Benzolring verknüpft, werden die Verbindungen als **Phenole** bezeichnet. Liegen mehrere OH-Gruppen am Benzolring vor, handelt es sich um mehrwertige Phenole. Beispiele für zweiwertige aromatische Alkohole sind 1,2-Dihydroxybenzol (Trivialname Brenzcatechin), 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin) und 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon). Abbildung 17.6 zeigt einige Beispiele aromatischer Alkohole.

17.1.2 Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften von Alkanolen werden sowohl von der polaren, wasserlöslichen Hydroxyfunktion als auch vom unpolaren organischen Rest beeinflusst. Aufgrund der polarisierten Hydroxyfunktion bilden Alkoholmoleküle untereinander Wasserstoffbrücken (Abb. 17.7) aus. Die Wasserstoffbrückenbindungen erschweren das Verdampfen von Alkoholmolekülen aus der Flüssigphase, was die relativ hohen Siedepunkte und die gute Löslichkeit von Alkoholen in polaren Lösemitteln wie Wasser erklärt. Je länger der lipophile (lat. für fettlöslich) Alkylrest, desto mehr nähern sich Löslichkeit und Siedepunkte von Alkanolen unpolaren Alkanen an, da der Einfluss der Hydroxyfunktion zurückgedrängt wird. Je kürzer der Alkylrest, umso dominanter wird die Hydroxyfunktion und umso besser wasserlöslich ist der entsprechende Alkohol. So sind Methanol, Ethanol

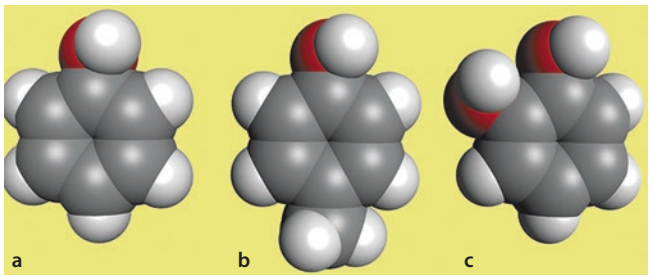


Abb. 17.6 Phenol (**a**), 4-Methylphenol (*p*-Kresol, **b**) und 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin, **c**) (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

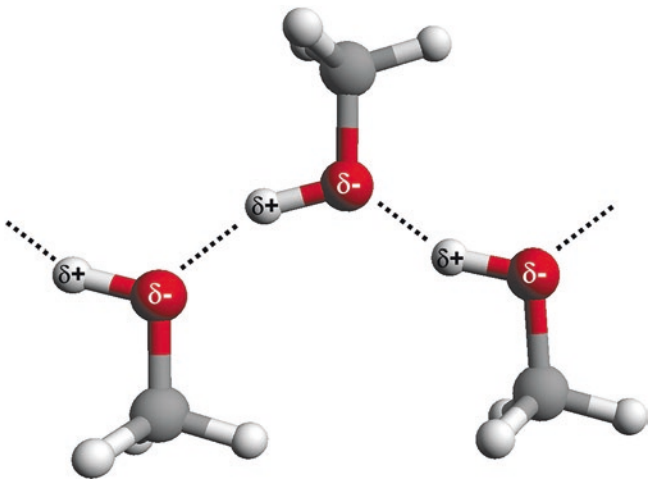


Abb. 17.7 Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methanolmolekülen

Tab. 17.1 Typische Alkohole – Verwendung, molare Masse, Siedepunkt und Schmelzpunkt. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

IUPAC-Name	Trivialname	Verwendung	Molare Masse [g/mol]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Methanol	Holzgeist	Lösemittel	32,0	65/–98
Ethanol	Weingeist	Genussmittel, Lösemittel	46,1	78/–114
Propanol	Propylalkohol	Desinfektionsmittel	60,1	97/–126
Propan-2-ol	Isopropanol	Lösemittel, Desinfektionsmittel	60,1	82/–88
Butan-1-ol	Butylalkohol	Lösemittel, Biokraftstoff	74,1	118/–89
Ethandiol	Glycol	Kunststoffindustrie, Frostschutzmittel	62,1	197/–16
Propantriol	Glycerin	Feuchthaltemittel, Frostschutz, Dynamit	92,1	290/18
Phenol	Carbol	Monomer für Kunststoffe, Klebstoffe	94,1	182/41
1,2-Dihydroxybenzol	Brenzcatechin	Fotoentwickler, Desinfektionsmittel	110,1	245/105
1,3-Dihydroxybenzol	Resorcin	Monomer für Kunststoffe, Haftvermittler	110,1	277/111
1,4-Dihydroxybenzol	Hydrochinon	Fotoentwickler, Inhibitor	110,1	286/170

und Propanol in jedem Verhältnis in Wasser löslich. Ab Butanol (8 g/100 ml Wasser) nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Länge des Alkylrestes stark ab. Bereits Octanol ist nahezu wasserunlöslich (0,03 g/100 ml Wasser). Mit zunehmender Anzahl an Hydroxygruppen (Wertigkeit) nehmen ebenfalls der polare Charakter und damit die Wasserlöslichkeit und Siedepunkte zu (Tab. 17.1). So sind beispielsweise sämtliche Isomere des Butandiols beliebig mit Wasser mischbar.

Wasserstoffbrückenbindung

Der Siedepunkt von Verbindungen hängt insbesondere von deren molarer Masse und Polarität ab. Während Ethan (Sdp. –89 °C) bei Raumtemperatur gasförmig ist, weist Methanol (Sdp. +65 °C) bei nahezu gleicher molarer Masse einen um 154 °C höheren Siedepunkt auf. Durch die Polarität der Hydroxyfunktionen treten zwischen dem positiv polarisierten Wasserstoffatom eines Methanolmoleküls mit dem negativ polarisierten O-Atom eines anderen Methanolmoleküls Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf, die als Wasserstoffbrückenbindungen bezeichnet werden (Abb. 17.7, ▶ Abschn. 6.1.2.2). Die Länge einer Wasserstoffbrückenbindung (gestrichelte Linie) beträgt etwa 175 pm und ist somit in etwa doppelt so lang wie eine O-H-Bindung. Die intermolekularen Wechselwirkungen von Alkoholen (20 kJ/mol) sind erheblich stärker als zwischen unpolaren Alkanmolekülen. Durch die Wasserstoffbrücken werden die Methanolmoleküle in der Flüssigkeit „gebunden", sodass die Flüchtigkeit von Alkoholen im Vergleich zu Alkanen geringer und deren Siedepunkte höher sind.

Völlig analog bilden Alkohole mit Wassermolekülen Wasserstoffbrückenbindungen aus, was die gute Löslichkeit kurzkettiger (C_1–C_4) Alkohole erklärt.

17.1.3 Typische Vertreter – Methanol, Ethanol, Glycol, Glycerin, Phenol

Einige wichtige Alkohole sind in Abb. 17.8 zusammengestellt.

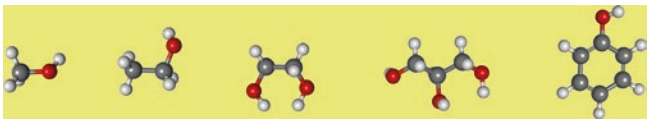


Abb. 17.8 Methanol, Ethanol, Ethandiol (Glycol), Propantriol (Glycerin) und Phenol (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

17.1.3.1 Methanol (CH_3-OH)

Methanol, auch als Methylalkohol oder Holzgeist bezeichnet, ist der einfachste Alkohol. Methanol ist eine farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 65 °C. Es bildet mit Luft leichtentzündliche Gemische und brennt mit blassblauer Flamme. Es ist giftig und darf auf keinen Fall getrunken werden, da seine Abbauprodukte Formaldehyd und Ameisensäure zu Erblindung und Tod führen können. Methanol löst sich in jedem Verhältnis in polaren und unpolaren Lösemitteln.

Methanol wird als Treibstoff, Lösemittel, Kühlflüssigkeit und Frostschutzmittel eingesetzt. In der chemischen Industrie dient es als Rohstoff zur Herstellung von Formaldehyd, Essigsäure, Biodiesel etc. Weltweit werden jährlich mehr als 65 Mio. Tonnen Methanol produziert.

Bis in die 1930er Jahre wurde Methanol durch trockene Destillation, d. h. Erhitzen von Holz auf 500 °C hergestellt. Die gasförmigen Abspaltprodukte wurden kondensiert, neutralisiert und destilliert. Die Ausbeute an Methanol betrug ca. 10 %, bezogen auf die eingesetzte Holzmenge. Da Methanol aus Holz gasförmig entweicht, wurde Methanol als Holzgeist bezeichnet. Moderne Industrieverfahren produzieren Methanol aus Synthesegas (CO/H_2-Gemisch). Dabei wird Synthesegas bei 250 °C und einem Druck von 200 bar in Gegenwart von Kupfer-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Katalysatoren zu Methanol umgesetzt (Abb. 17.9).

$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow{250\,°C/200\,bar/Katalysator} CH_3\text{–}OH + 91\ kJ/mol$$

Abb. 17.9 Industrielle Herstellung von Methanol aus Synthesegas

Abb. 17.10 Wodka, Bier und Cocktails – Ethanol als Genussmittel (© stockphoto-graf/Fotolia)

17.1.3.2 Ethanol (C_2H_5-OH)

Ethanol oder Ethylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 78 °C siedet. Ethanol ist wie Methanol unbegrenzt mit Wasser mischbar und bildet leichtentzündliche Dämpfe. Durch Destillation wird ein Reinheitsgrad von maximal 95 % erzielt, da Ethanol mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet (► Abschn. 7.1.1.5).

Ethanol ist der einzige Alkohol, der als Genussmittel geeignet ist (Abb. 17.10). Allerdings ist vor übermäßigem Konsum zu warnen: Herabsetzung des Reaktionsvermögens, Rauschzustände, Kontrollverlust und bei langjähriger Einnahme Alkoholsucht können die Folge sein.

Trinkethanol unterliegt dem Lebensmittelgesetz, ist versteuert und um den Faktor 20 teurer als industriell genutzter Ethanol. Damit industrieller Alkohol nicht konsumiert werden kann, wird er vom Zoll vergällt, d. h. durch Zugabe von Chemikalien ungenießbar gemacht. Die Art des Vergällungsmittels hängt von der industriellen Verwendung des Ethanols ab. Gängige Vergällungsmittel sind Petrolether, Toluol, Essigsäure und Methylethylketon.

Ethanol findet Verwendung als Lösemittel für Duftstoffe und Kosmetika, Desinfektionsmittel, Extraktionsmittel und zur Herstellung von Essenzen. Ethanol ist ein wichtiger Grundstoff in der chemischen Industrie zur Darstellung von Acetaldehyd, Essigsäure, Diethylether und Ethylester und seit einigen Jahren verstärkt für Biokraftstoff. Der weltweite Verbrauch an Ethanol gliedert sich in ca. 5 Mio. Tonnen für alkoholische Getränke, 5 Mio. Tonnen als Chemierohstoff und 50 Mio. Tonnen für Biotreibstoff.

Ethanol kann aus kohlenhydrathaltigen Pflanzen wie Trauben, Getreide, Kartoffeln, Mais, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Heu, Holz etc. durch alkoholische Gärung (Fermentation) hergestellt werden. Bei der Herstellung von Wein wird zuckerhaltiger Traubensaft in einem Glasballon mit Hefekulturen anaerob, d. h. unter Ausschluss von Sauerstoff zu Ethanol und Kohlendioxid vergärt. Das Ende der Fermentation ist erreicht, wenn kein Kohlendioxidgas mehr durch den Gäraufsatz blubbert (Abb. 9.10). Durch Fermentation ist ein maximaler Alkoholgehalt von 20 % zu erreichen, da höhere Alkoholkonzentrationen die Hefezellen zerstören.

Industriell wird Ethanol bevorzugt durch säurekatalysierte Addition von Wasser an Ethen hergestellt (Abb. 17.11). Dazu werden

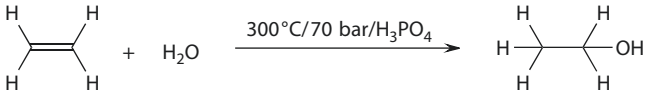


Abb. 17.11 Industrielle Synthese von Ethanol aus Ethen und Wasser

Ethen und Wasser bei 300 °C und 70 bar Druck als Gasgemisch über einen mit Phosphorsäure imprägnierten Silicatträger geleitet. Die Reaktion erfolgt in der Gasphase mit lediglich 5 % Umsatz per Umlauf, bezogen auf die eingesetzte Ethenmenge. Anschließend wird Ethanol abgetrennt und die nicht umgesetzten Rohstoffe im Kreislauf geführt.

17.1.3.3 Glycol (HO-C_2H_4-OH)

Ethan-1,2-diol (Glycol) ist der einfachste zweiwertige Alkohol. Ethandiol ist eine farblose, ölige, fast geruchlose Flüssigkeit von süßem Geschmack. Es ist mit Wasser und Aceton in jedem Verhältnis mischbar.

Ein 50:50-Gemisch von Ethandiol und Wasser gefriert erst bei −40 °C; deshalb wird Glycol als Frostschutzmittel z. B. für Autokühler eingesetzt. Da sich die aerodynamischen Eigenschaften eines Flugzeugs durch Eis auf den Tragflächen erheblich verschlechtern, werden diese im Winter durch Besprühen mit einem Glycol/Isopropanol-Gemisch enteist (Abb. 17.12). Ethan-1,2-diol ist außerdem ein wichtiges Monomer für die Herstellung von Polyestern wie Polyethylenterephthalat (PET, ► Abschn. 22.2.8). Der weltweite Jahresbedarf von Glycol liegt bei 15 Mio. Tonnen.

Ausgangsverbindung für Glycol ist gasförmiges Ethen. Im ersten Schritt wird dieses in Gegenwart eines Silberkatalysators zu Ethenoxid (Ethylenoxid) oxidiert. Im zweiten Schritt erfolgt bei 200 °C und 20 bar die Umsetzung mit Wasserdampf zu Ethandiol (Abb. 17.13).

Diethylenglycol als Verpanschungsmittel für Wein gab in den 1980er Jahren Anlass für einen Lebensmittelskandal (Exkurs 17.1).

Abb. 17.12 Enteisen einer Flugzeugtragfläche mit Ethandiol (© chalabala/Fotolia)

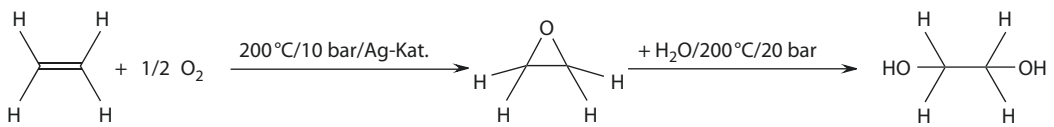


Abb. 17.13 Industrielle Herstellung von Glycol aus Ethen

Exkurs 17.1

Diethylenglycol und der Weinskandal

Im Sommer 1985 warnte das Bundesgesundheitsministerium vor dem Genuss von Prädikatweinen. Was war geschehen? Der deutsche Weintrinker bevorzugte damals lieblichen Wein. Da aber das hiesige Klima zu wenig Sonnenstunden aufweist, fehlte es an ausreichender Menge an süßen Trauben. Da Diethylenglycol (Abb. 17.14) süßlich schmeckt, kamen Winzer auf die Idee, Wein geringer Qualität mit bis zu 48 g Diethylenglycol pro Liter zu Prädikatsweinen „aufzuwerten". Da diese Weine auch mit deutschen Weinen verschnitten wurden, breitete sich der Skandal sehr schnell aus. Als Folge des Skandals verweigerten die Weinkonsumenten über längere Zeit den Weinkonsum und bevorzugten mehr und mehr trockene Weine. Erst als die Gesetze verschärft und die Überwachung verstärkt wurde, konnte das Vertrauen der Verbraucher in österreichische Weine wieder zurückgewonnen werden.

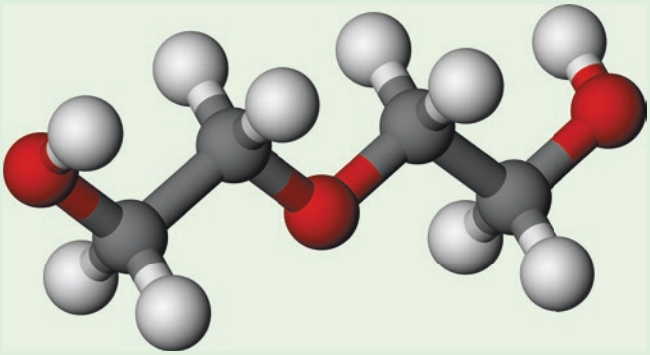


Abb. 17.14 Diethylenglycol schmeckt süß (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

17.1.3.4 Glycerin ($C_3H_5(OH)_3$)

Glycerin oder Propantriol ist der einfachste dreiwertige Alkohol. Aufgrund der drei Hydroxyfunktionen bildet die farblose Flüssigkeit vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch Siedepunkt (290 °C), Viskosität 1.480 mPa·s und Dichte (1,26 g/ml) im Vergleich zu Glycol (197 °C/40 mPa·s/1,11 g/ml) und Ethanol (78 °C/1,2 mPa·s/0,79 g/ml) stark erhöht sind. Glycerin schmeckt süßlich, hat sirupartige Konsistenz und ist hygroskopisch (wasseranziehend).

Glycerin wird als Bremsflüssigkeit und Frostschutzmittel eingesetzt. Es dient als Feuchthaltemittel für Cremes und Tabakwaren. Mit Nitriersäure (HNO_3 + H_2SO_4) kann aus Glycerin der Explosivstoff Nitroglycerin (Abb. 17.18) hergestellt werden, der die Basis für den Sprengstoff Dynamit bildet.

Große Mengen an Glycerin fallen bei der Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol zur Herstellung von Biodiesel an. Dabei werden pflanzliche Fettsäuretriglycerinester wie z. B. Rapsöl bei 60 °C mit einem Überschuss an Methanol im alkalischen Milieu innerhalb von mehreren Stunden in Fettsäuremethylester und Glycerin umgesetzt. Nach erfolgter Reaktion schwimmen die Fettsäuremethylester obenauf, während das spezifisch schwerere Glycerin die untere Phase bildet.

17.1.3.5 Phenol (C_6H_5-OH)

Phenol oder Phenylalkohol ist ein farbloser bis leicht rosafarbener kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 41 °C. Phenol hat einen typischen penetranten Geruch nach „Krankenhaus". Es löst sich gut in Alkohol, Ether und Chloroform und mäßig in Wasser (8 g/100 ml). Phenol ist giftig und kann zur Nieren- und Herz-Kreislauf-Versagen führen.

Phenol wird für die Herstellung von Kunstharzen, Klebstoffen, Photochemikalien, Sprengstoffen, Arzneimittel und Farbstoffen benötigt. Darüber hinaus wird es als Desinfektions- und Konservierungsmittel eingesetzt. Der weltweite Jahresbedarf beträgt 10 Mio. Tonnen.

Phenol ist giftig und wirkt stark ätzend. Da Phenol über die Haut resorbiert wird, ist Hautkontakt unbedingt zu vermeiden. Werden mehr als 100 cm^2 der Haut kontaminiert, besteht bereits Lebensgefahr. Phenol weist einen merkbaren Dampfdruck (0,2 hPa) auf; deshalb darf damit nur im Abzug gearbeitet werden.

17.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Etherbildung, Oxidation, Veresterung

Durch die Polarisierung der Hydroxyfunktion sind Alkanole hochreaktive Moleküle, die vielfältige Möglichkeiten zum Aufbau organischer Verbindungen ermöglichen. Abbildung 17.15 zeigt fünf grundlegende Reaktionen von Alkoholen.

17.1.4.1 Dehydratation (Wasserabspaltung)

Werden Alkohole in konzentrierter Schwefelsäure auf 180 °C erwärmt, dann spalten diese Wasser ab. Dabei wird das Wasserstoffatom vom *wasserstoffärmsten* benachbarten Kohlenstoffatom abgespalten, sodass als Hauptprodukt das höchstsubstituierte Alken entsteht (**Saytzeff-Regel**). Im gezeigten Beispiel

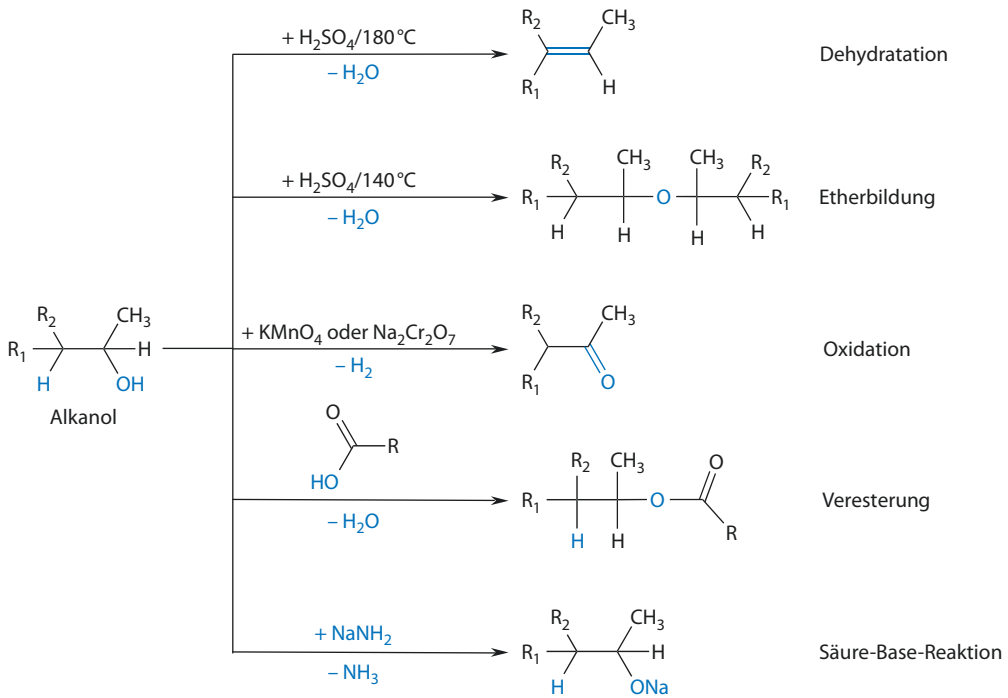


Abb. 17.15 Chemisches Reaktionsverhalten von Alkoholen

(Abb. 17.15) wird bevorzugt das H-Atom des „linken" zweifach substituierten C-Atoms eliminiert und nicht ein H-Atom der Methylgruppe.

17.1.4.2 Etherbildung

Wird dagegen Alkohol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure nur auf 140 °C erwärmt, dann erfolgt die Wasserabspaltung durch Reaktion zweier Hydroxygruppen und es entstehen Ether mit einer C-O-C-Bindung.

17.1.4.3 Oxidation

Oxidation ist gleichbedeutend mit der Entfernung von Wasserstoff aus dem Alkoholmolekül und einer Erhöhung der Oxidationszahl (▶ Abschn. 11.2) des C-Atoms, das die Hydroxygruppe trägt. In Abb. 17.15 weist das hydroxytragende C-Atom eine Oxidationszahl von 0 auf. Nach der Oxidation mit Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) oder Natriumdichromat ($Na_2Cr_2O_7$) werden Ketone mit Carbonylfunktion (C=O) erhalten. Die Oxidationszahl des Carbonyl-C-Atoms beträgt +II, ist also um zwei Einheiten höher. Das bedeutet, dass das C-Atom zwei Elektronen abgegeben hat.

Oxidation von primären Alkoholen ergibt Aldehyde, die zu Carbonsäuren weiter oxidiert werden. Sekundäre Alkohole ergeben nach der Oxidation Ketone. Tertiäre Alkohole können nicht oxidiert werden, da dem hydroxygruppentragenden C-Atom kein Wasserstoff entzogen werden kann (Abb. 17.16).

17.1.4.4 Veresterung

Eine grundlegende Reaktion in der organischen Chemie stellt die Veresterung von Alkoholen mit Säuren dar. Dabei handelt es sich um eine Kondensationsreaktion zwischen einem Molekül Alkohol und einem Molekül Säure unter Abspaltung von Wasser (Abb. 17.17). Durch Ausschleppen des Wassers aus dem Reaktionsmedium mit einem Lösemittel wird gemäß dem Prinzip des kleinsten Zwanges nach Le Chatelier das Gleichgewicht in Richtung Ester verschoben (▶ Abschn. 8.5.2). Als Säuren kommen organische Säuren wie Essigsäure, Ameisensäure, Fettsäuren etc. sowie anorganische Säuren wie z. B. Phosphorsäure, Salpetersäure oder Kohlensäure in Betracht.

So wird beispielsweise Nitroglycerin durch Veresterung von wasserfreiem Propantriol (Glycerin) mit Nitriersäure, einer Mischung aus Salpetersäure (HNO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4), hergestellt (Abb. 17.18).

Der Dreifachester Nitroglycerin ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit, die sich kaum in Wasser löst und einen Schmelzpunkt von 13 °C aufweist. Nitroglycerin ist äußerst empfindlich gegen Stoß,

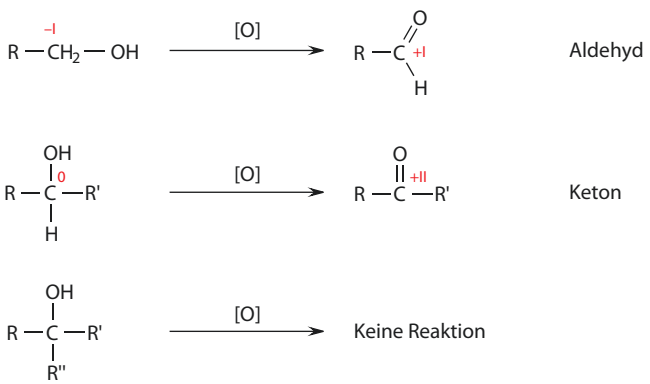


Abb. 17.16 Oxidationsprodukte von primären, sekundären, tertiären Alkoholen. [O] steht für Oxidation

Abb. 17.17 Essigsäure und Ethanol verestern zu Essigsäureethylester und Wasser

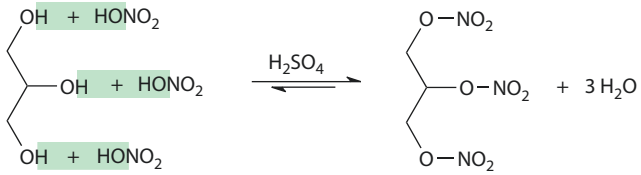


Abb. 17.18 Nitrierung von Glycerin zu Nitroglycerin

was in den Anfangsjahren zu verheerenden Explosionen führte. Erst nach Anteigen mit Kieselgur ist es stoßunempfindlich und als Dynamit problemlos handhabbar.

17.1.4.5 Säure-Base-Reaktionen

Durch die Polarisierung des H-Atoms der Hydroxygruppe weisen Alkohole einen leicht sauren Charakter auf (Abb. 17.19). So hat Methanol einen pK_S-Wert (▶ Abschn. 10.4) von 15,7 auf. Zum Vergleich: Wasser hat einen pK_S-Wert von 15,5.

Die saure Wirkung von Alkoholen nimmt in der Reihenfolge Methanol, primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole ab, d. h. die pK_S-Werte nehmen in dieser Reihenfolge zu. Der Grund liegt zum einen in der geringeren Stabilisierung von sterisch anspruchsvollen Alkoxy-Anionen (RO^-) durch Wassermoleküle und zum anderen in der zunehmenden Elektronendichte am O-Atom der Hydroxyfunktion durch den +I-Effekt der Alkylsubstituenten, was die Dissoziation (Spaltung) in Proton (H^+) und Alkoholanion (RO^-) erschwert.

Abb. 17.19 Alkohole sind schwache Säuren

Abb. 17.20 Reaktion von Alkoholen mit starken Basen ergibt Alkoxy-Anionen

Alkohole spalten insbesondere im alkalischen Milieu Protonen ab (Abb. 17.20). Bei der Reaktion starker Basen wie Natriumamid ($NaNH_2$) oder Natriumhydrid (NaH) mit Alkoholen verschiebt sich das Gleichgewicht komplett auf die Seite des Alkoxids, zumal die Nebenprodukte Ammoniak (NH_3) und Wasserstoff (H_2) gasförmig sind und somit dem Gleichgewicht entzogen werden.

17.2 Alkanale (Aldehyde)

Die Bezeichnung Aldehyd wurde erstmals von Liebig verwendet und steht für ***Al****cohol* ***dehyd****rogenatus*, lateinisch für Alkohol, dem Wasserstoff entzogen wurde. In der Natur kommen Aldehyde als angenehm riechende Bestandteile von Pflanzen wie z. B. des Mandelbaums (Benzaldehyd), Vanilleschoten (Vanillin) oder Orangen (Citral) vor (Abb. 17.21). Die funktionelle Gruppe der Aldehyde enthält eine Carbonylfunktion (C=O) und wird mit –CHO abgekürzt.

17.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Die allgemeine Summenformel für Alkanale (IUPAC-Name für Aldehyde) ist $C_nH_{2n+1}CHO$. Charakteristisch für alle Aldehyde ist die Aldehydfunktion (-CHO, Abb. 17.22). Die

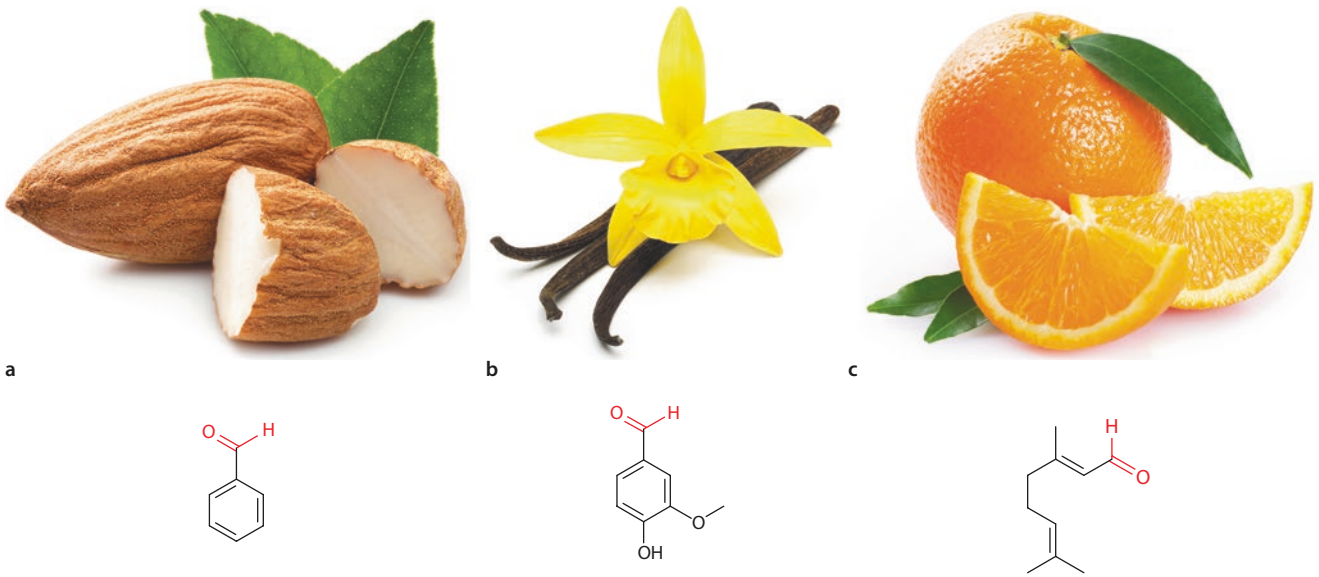


Abb. 17.21 Aldehyde sind Bestandteile von Früchten und Nüssen (© atoss/Fotolia, Valentina R./Fotolia, Valery 121283/Fotolia)

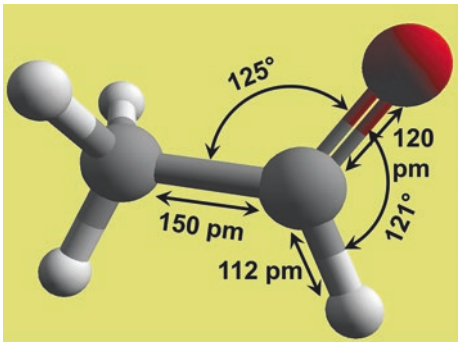


Abb. 17.22 Die wichtigsten Strukturparameter von Ethanal (Acetaldehyd)

Aldehydgruppe setzt sich aus einer Carbonylfunktion (C=O) und eine Kohlenstoff-Wasserstoffbindung zusammen. Der C-C-O-Bindungswinkel beträgt 125°, der O-C-H-Winkel 121°. Die C=O- resp. C-H-Bindung ist 120 resp. 112 pm lang. Die Carbonylfunktion ist stark polar. Das partiell positiv geladene C-Atom weist elektrophilen Charakter auf; im Gegensatz dazu ist das O-Atom partiell negativ geladen (nucleophiler Charakter).

Die Nomenklatur der Aldehyde (Aldehyde) ist völlig analog zur Nomenklatur der Alkanole (▶ Abschn. 17.1.1):

- Bestimmung der längsten fortlaufenden Kohlenstoffkette, die die Aldehydgruppe trägt
- Dem Namen des Alkans, von dem sich der Aldehyd ableitet, wird die Endung –al angehängt.
- Dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Aldehydfunktion wird die Positionsnummer 1 zugeordnet.

Aromatische Aldehyde tragen eine Aldehydgruppe direkt am aromatischen Ring. Der bekannteste aromatische Aldehyd ist der nach Bittermandeln riechende Benzaldehyd (▶ Abschn. 17.2.3.3).

17.2.2 Physikalische Eigenschaften

Zwar ist die Carbonylfunktion der Aldehyde polarisiert, wodurch intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten; diese sind jedoch schwächer als Wasserstoffbrückenbindungen. Dadurch sind Dampfdruck und Siedepunkte von Aldehyden kleiner als die der Alkohole, aber größer als die der unpolaren Alkane.

17.2.3 Typische Vertreter – Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd

Einige wichtige Aldehyde und ihre Verwendung sind in Tab. 17.2 zusammengestellt.

17.2.3.1 Methanal (Formaldehyd, H-CHO)

Methanal oder Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas mit einem Siedepunkt von –19 °C. Es löst sich sehr gut in Wasser und Ethanol (Abb. 17.23).

Hauptanwendungen von Formaldehyd sind die Herstellung von Kunstharzen wie Phenoplaste und von Bindemittelharzen für Spanplatten. In der Europäischen Union sind nur Spanplatten mit Formaldehydausdünstungen von maximal 0,1 ppm zugelassen. Außerdem ist Methanal Ausgangsstoff für die Ameisensäureproduktion. Wässrige Lösungen von Formaldehyd werden als Konservierungsmittel für Kosmetika, Duschbäder und Shampoos verwendet. 35 %ige wässrige Formaldehydlösungen (Formalin) mit Zusatz von Methanol werden zum Einlegen organischer Präparate und als Flächendesinfektionsmittel eingesetzt.

Formaldehyddämpfe führen bei andauernder Einwirkung zu Augenreizungen, Kopfschmerzen, Reizungen der Atemwege, Allergien bis hin zu Krebstumoren im Nasen- und Rachenraum. Emissionsquellen für Methanal in die Innenraumluft können Spanplatten, Bodenbeläge, Textilien und Möbel sein. Die Geruchsschwelle von Formaldehyd liegt bei 0,125 ppm (160 µg/m³). Die technische Richtkonzentration für Arbeitsplätze (TRK-Wert) beträgt 0,5 Vol.-ppm.

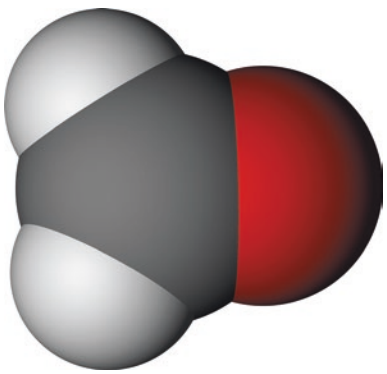


Abb. 17.23 Kalottenmodell von Methanal (Formaldehyd, C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

Tab. 17.2 Verwendung und Eigenschaften wichtiger Aldehyde. Daten aus: GESTATIS-Stoffdatenbank des IFA

IUPAC-Name	Trivialname	Verwendung	Molare Masse [g/mol]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Methanal	Formaldehyd	Grundchemikalie für Harze, Kunststoffe, Kleber, Düngemittel, Desinfektionsmittel	30,0	–19/–117
Ethanal	Acetaldehyd	Ausgangsstoff für Essigsäure	44,1	20/–123
Propanal	Propionaldehyd	Zwischenprodukt für Pharmazeutika, Schädlingsbekämpfungsmittel, Riechstoffe und Kunststoffe	58,1	49/–81
Benzaldehyd	Formylbenzol	Intermediat für Aromastoffe, Duftstoffe, Arzneimittel, Farbstoffe	106,1	179/–26

Weltweit werden mehr als 30 Mio. Tonnen Formaldehyd jährlich produziert. Großtechnisch wird Formaldehyd durch oxidative Dehydrierung von Methanol an einem Silberkatalysator bei 650 °C hergestellt. Die Oxidationszahl (OZ) des C-Atoms nimmt dabei von –II (Berechnung: $4 \cdot (+\mathrm{I}) + (-\mathrm{II}) + \mathrm{OZ_c} = 0 \rightarrow \mathrm{OZ_c} = -\mathrm{II}$) in Methanol auf 0 ($2 \cdot (+\mathrm{I}) + (-\mathrm{II}) + \mathrm{OZ_c} = 0 \rightarrow \mathrm{OZ_c} = 0$) in Formaldehyd zu (Abb. 17.24).

17.2.3.2 Ethanal (Acetaldehyd, CH_3-CHO)

Ethanal oder Acetaldehyd (Abb. 17.25) ist eine farblose Flüssigkeit (0,79 g/ml), die unbegrenzt mit Wasser mischbar ist. Sie siedet bei +20 °C, ist leicht entzündlich und bildet mit Luft explosive Dämpfe von stechendem Geruch.

Acetaldehyd ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die chemische Industrie zur Herstellung von Essigsäure und Acrolein. Weitere Anwendungen findet es in der Papier-, Gummi- und Farbstoffindustrie. Im menschlichen Körper bildet sich Acetaldehyd in der Leber als Abbauprodukt von Ethanol und ist ursächlich für den *Hangover* („Kater“) nach unmäßigem Alkoholkonsum.

Das wichtigste industrielle Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd ist das Wacker-Hoechst-Verfahren (Abb. 17.26). Dabei wird Ethen direkt mit Luft oder Sauerstoff in einer wässrigen Lösung von Palladiumchlorid/Kupferchlorid zu Acetaldehyd oxidiert.

17.2.3.3 Benzaldehyd (C_6H_5-CHO)

Benzaldehyd (Abb. 17.27) ist der einfachste aromatische Aldehyd und weist einen aromatischen Geruch nach Bittermandeln auf. Benzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit (1,04 g/ml, Sdp. 179 °C), die sich nach längerem Stehen gelb färbt. Die wesentlichen Verunreinigungen von technischem Benzaldehyd sind Toluol und Benzoesäure. Die Löslichkeit in Wasser beträgt nur wenige Gramm pro Liter.

Benzaldehyd ist in der Pflanzenwelt weit verbreitet und kommt beispielsweise in Kirschlorbeer, Hyazinthen, Zimt und Zitronengras vor. Es trägt als natürliches Aroma zum Bouquet von Weinen bei und wird als Geruchsstoff in Parfums verwendet.

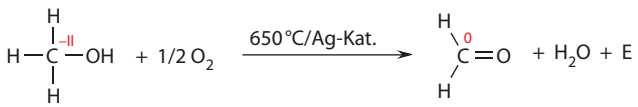


Abb. 17.24 Industrielle Herstellung von Formaldehyd aus Methanol

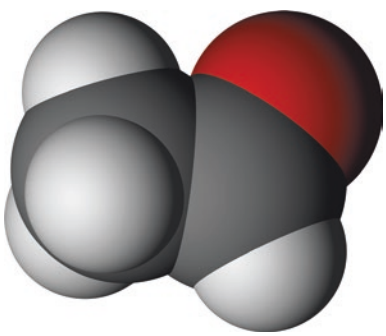


Abb. 17.25 Kalottenmodell von Acetaldehyd (Ethanal)

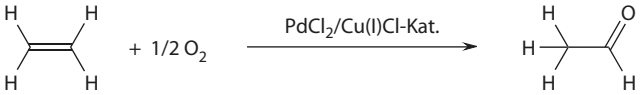


Abb. 17.26 Industrielle Erzeugung von Acetaldehyd nach dem Wacker-Hoechst-Verfahren

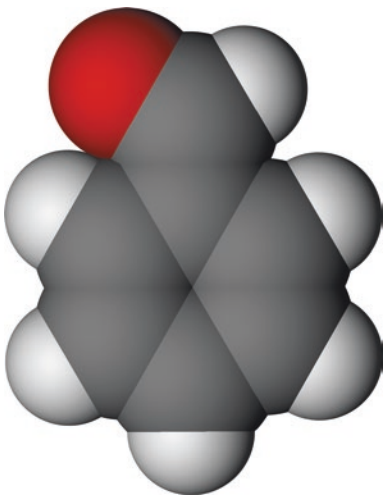


Abb. 17.27 Kalottenmodell von Benzaldehyd (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

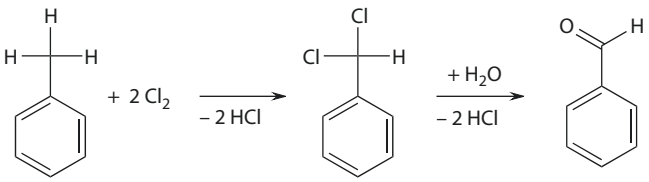


Abb. 17.28 Industrielle Herstellung von Benzaldehyd

Benzaldehyd wird in einer zweistufigen Reaktion hergestellt (Abb. 17.28). Im ersten Schritt wird Methylbenzol (Toluol) mit Chlor zu Dichlormethylbenzol umgesetzt, das dann mit Wasser zu Benzaldehyd und Chlorwasserstoff hydrolysiert, d. h. mithilfe von Wasser zersetzt wird.

17.2.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Additionsreaktionen, Acetalbildung, Aldoladdition

Die klassische Reaktion von Aldehyden und Ketonen (▶ Abschn. 17.3) ist die nucleophile Addition an das Carbonylkohlenstoffatom (C=O). Aufgrund des Elektronegativitätsunterschieds ist das Sauerstoffatom der Carbonylfunktion negativ und das Kohlenstoffatom positiv polarisiert. Somit addiert sich im ersten Schritt ein Nucleophil über ein freies Elektronenpaar an das elektrophile Kohlenstoffatom (Abb. 17.29), wodurch die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung zum Sauerstoffatom verschoben wird. Dabei wird aus dem sp^2-hybridisierten C-Atom planarer Geometrie ein sp^3-hybridisiertes von tetraedrischer Konfiguration. Da Aldehyde prochirale Verbindungen sind, d. h. drei verschiedene Substituenten (H, O, R) aufweisen, kann die Addition

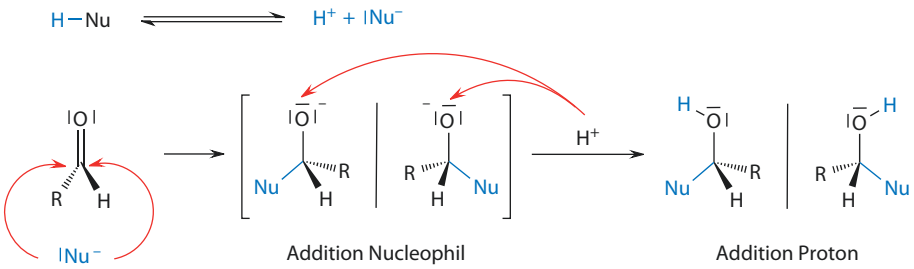


Abb. 17.29 Mechanismus der nucleophilen Addition an Aldehyde

eines Nucleophils zu einem chiralen Carbonyl-C-Atom führen. Im Regelfall ist die Wahrscheinlichkeit der Addition des Nucleophils für beide Seiten (Abb. 17.29, linke Formel) gleich, sodass ein racemisches Gemisch (Enantiomerenverhältnis 50:50) erhalten wird.

Im zweiten Schritt lagert sich ein Elektrophil – meist ein Proton – an das negativ geladene Sauerstoffanion an, wodurch eine neutrale Alkoholfunktion entsteht.

17.2.4.1 Hydrierung

Aldehyde reagieren mit elementarem Wasserstoff in Gegenwart metallischer Katalysatoren wie Platin zu primären Alkoholen. Abbildung 17.30 zeigt exemplarisch die Reduktion von Ethanal zu Ethylalkohol. Die Hydrierung entspricht einer Reduktion, da die Oxidationszahl des Kohlenstoffatoms der Aldehydfunktion von +I um zwei Einheiten auf –I in Ethanol abnimmt.

17.2.4.2 Oxidation

Bereits Luftsauerstoff reicht aus, um Acetaldehyd zu Essigsäure zu oxidieren. Dabei steigt die Oxidationszahl des Carbonyl-C-Atoms von +I auf +III an. Dieser autooxidative Prozess wird nicht nur zur Herstellung von Essigsäure verwendet, sondern kann auch Weine zum gefürchteten „Umkippen" bringen. Durch schadhafte Korken dringt Luftsauerstoff in die Flasche und oxidiert Ethanol ($OZ = -I$) über die Zwischenstufe Ethanal ($OZ = +I$) bis zur Essigsäure ($OZ = +III$), was den Wein ungenießbar macht.

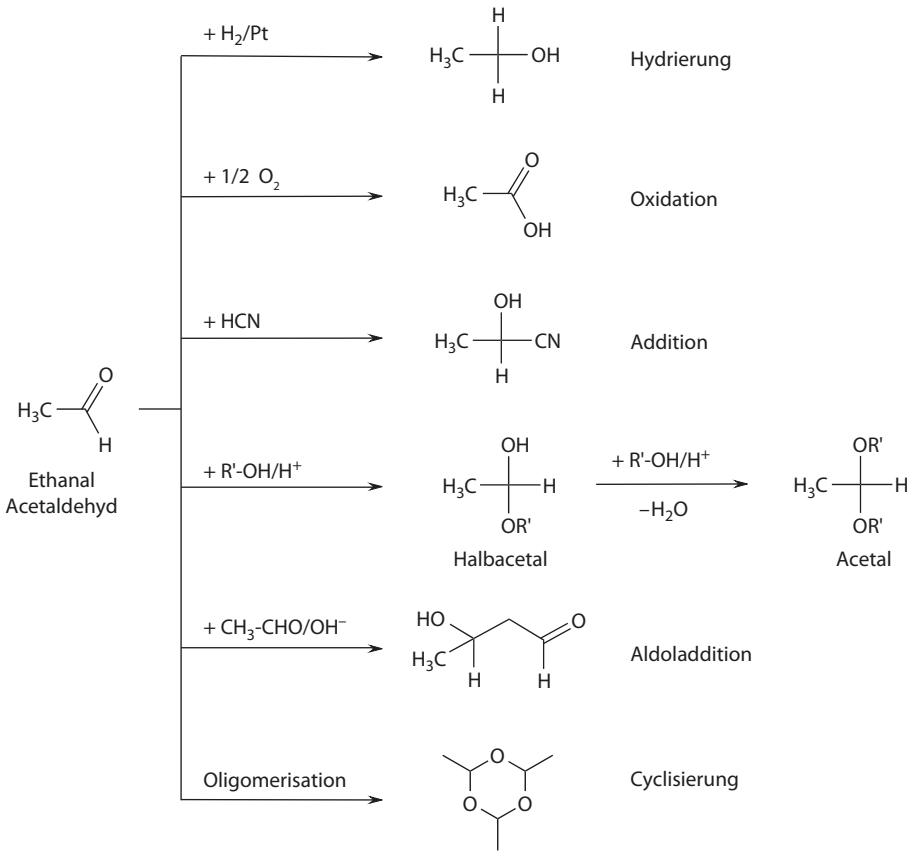


Abb. 17.30 Chemisches Reaktionsverhalten von Aldehyden

17.2.4.3 Addition

Bei der Hydrocyanierung, also der Reaktion von Aldehyden mit Blausäure (HCN), entstehen Nitrile, organische Verbindung mit -C≡N-Dreifachbindung (▶ Abschn. 18.3). Das Nitrilanion der Blausäure addiert sich an das positiv polarisierte C-Atom der Carbonylfunktion des Aldehyds. Im zweiten Schritt addiert sich das Proton (H^+) an das nucleophile, also negativ polarisierte O-Atom.

17.2.4.4 Acetalbildung

Aldehyde reagieren mit Alkohol in einer Gleichgewichtsreaktion zu Halbacetalen. Diese reagieren bei Überschuss an Alkohol unter Säurekatalyse und Wasserabspaltung zu Acetalen weiter. Um das Gleichgewicht in Richtung Acetal zu verschieben, wird das entstehende Wasser der Reaktionsmischung mit Benzol oder Toluol durch azeotrope Destillation (▶ Abschn. 7.1.1.5) ausgeschleppt.

17.2.4.5 Aldoladdition

Aldol steht für **Ald**ehydalkoh**ol**. Aldole bilden sich, wenn zwei Aldehydmoleküle basenkatalysiert zu einem β-Hydroxyaldehyd reagieren. Voraussetzung für die Aldolreaktion ist, dass das zur Aldehyd-Funktion benachbarte C-Atom (α-Kohlenstoffatom) mindestens ein H-Atom trägt. Durch die elektronenziehende Wirkung (–I-Effekt) der benachbarten Aldehydfunktion werden α-ständige H-Atome positiv polarisiert, sodass diese einen aciden Charakter aufweisen und mit Basen abgespalten werden können. Der Mechanismus der basenkatalysierten Aldoladdition ist in ◘ Abb. 17.31 dargestellt und verläuft wie folgt:

- Im ersten Schritt spaltet ein Hydroxidanion ein Proton (H^+) vom zur Aldehydfunktion α-ständigen C-Atom ab.
- Dabei bildet sich ein Carbanion (negativ geladenes C-Atom).
- Das freie Elektronenpaar des Carbanions addiert nucleophil an das positiv polarisierte C-Atom eines weiteren Aldehydmoleküls.
- Das resultierende Aldolanion reagiert mit Wasser zu einem neutralen Aldolmolekül.

17.2.4.6 Oligomerisation

Drei Moleküle Aldehyd können durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der positiv polarisierten Carbonyl-C-Atome mit dem negativ polarisierten O-Atom anderer Aldehydmoleküle ring- und kettenförmige Strukturen ausbilden. Im Falle von Methanal (Formaldehyd) entsteht beim Eindampfen einer wässrigen Lösung (Formalin) ein weißer Feststoff, das sogenannte Paraformaldehyd, das eine kettenförmige Polymerstruktur $(-CH_2O-)_n$ aufweist. Bei höheren Alkanalen trimerisieren drei Moleküle zu einem Sauerstoff-Heterocyclus. Ethanal kann in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur cyclische Trimere (20 °C) oder Tetramere (0 °C) bilden. Diese Oligomerisationsreaktionen (Addition weniger, gleichartiger Moleküle) werden durch Säuren beschleunigt.

17.3 Alkanone (Ketone)

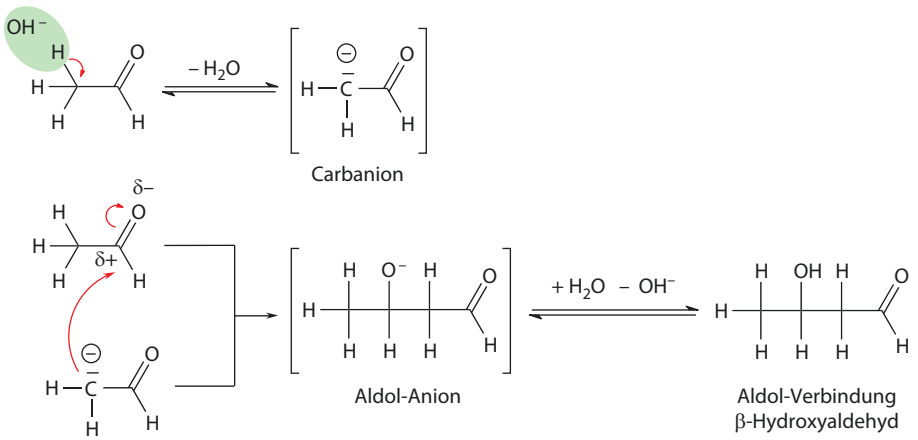
Alkanone (Trivialname Ketone) sind in der Natur als Duft- und Aromastoffe in Pflanzen, Früchten wie in Rosenblüten, Himbeeren oder Jasmin weit verbreitet (◘ Abb. 17.32).

In der Chemie sind Alkanone aufgrund ihrer Reaktivität wichtige Grund- und Zwischenstoffe für die Synthese zahlreicher Feinchemikalien.

17.3.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Alkanone sind Carbonylverbindungen ($R_2C{=}O$, R: Alkyl oder Aryl). Im Unterschied zu Alkanalen (Aldehyden) trägt die Carbonylfunktion zwei organische Reste (R) und kann somit nicht endständig sein. Die organischen Reste können aliphatisch oder aromatisch, identisch (symmetrische Ketone) oder verschieden (unsymmetrische Ketone) sein. Wie in Aldehyden ist das Carbonyl-C-Atom sp^2-hybridisiert und weist eine trigonal-planare Geometrie auf.

Die wichtigsten Strukturparameter für Aceton als einfachstes Keton sind in ◘ Abb. 17.33 abgebildet. Der C-C-O-Bindungswinkel beträgt 125° und weicht somit leicht vom idealen



◘ **Abb. 17.31** Aldoladdition – basenkatalysierte Dimerisierung von Acetaldehyd zu 3-Hydroxybutanal

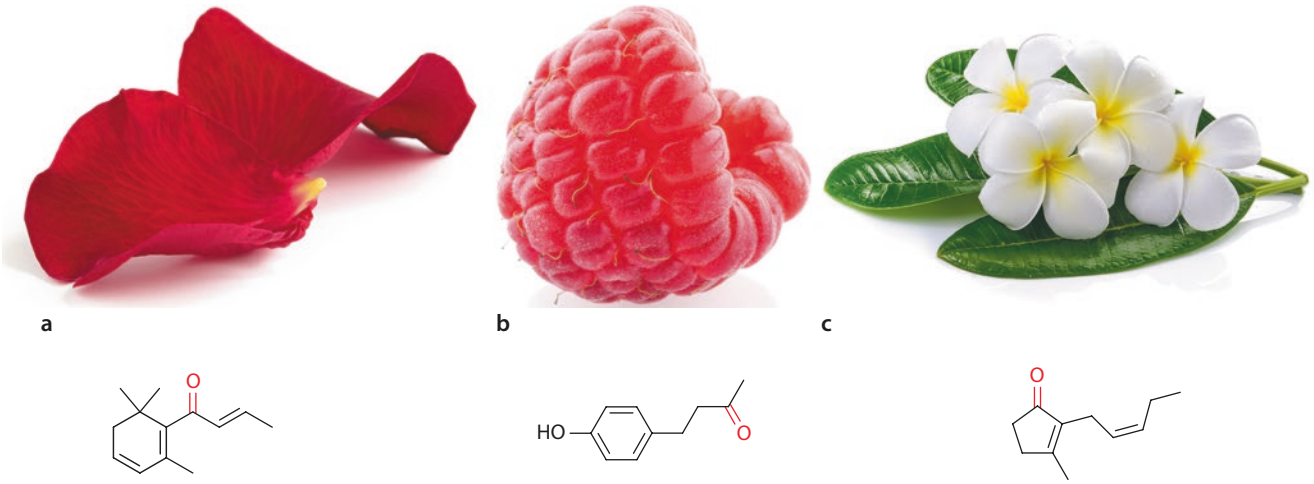


Abb. 17.32 Ketone geben Pflanzen und Früchten einen charakteristischen Geruch, (© Vitalina Ribakova/Fotolia, Tim UR/Fotolia, sommai/Fotolia)

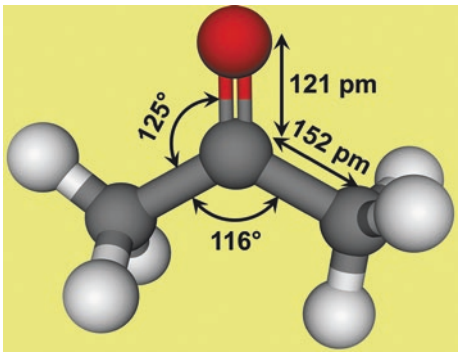


Abb. 17.33 Strukturparameter von Propanon (Aceton)

sp^2-Bindungswinkel von 119,5° ab. Der Grund liegt in der Abstoßung zwischen den freien, sterisch anspruchsvollen Elektronenpaaren des sp^2-hybridisierten O-Atoms und den Wasserstoffatomen der Methylgruppen. Die Längen der C-C-Einfachbindung und C=O-Doppelbindung weisen mit 152 pm resp. 121 pm typische Werte auf.

Die Nomenklatur der Ketone ist analog zu der der Aldehyde (▶ Abschn. 17.2.1). Sollte die Ketogruppe nicht die höchste Priorität im Molekül aufweisen, wird sie als Oxofunktion bezeichnet. Die Beispiele in Abb. 17.34 verdeutlichen die wichtigsten Nomenklaturregeln der Alkanone. Moleküle können mehrere Ketofunktionen enthalten und werden dann als Di-, Tri-, Tetraketone etc. bezeichnet.

Chinone sind cyclische Diketone mit zwei konjugierten Doppelbindungen. Chinone sind meist gelb gefärbte Feststoffe von stechendem Geruch.

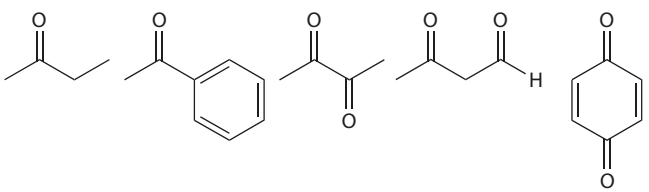


Abb. 17.34 Butan-2-on, 1-Phenylethanon, Butan-2, 3-dion, 3-Oxybutanal, para-Chinon (rechts)

17.3.2 Physikalische Eigenschaften

Das O-Atom der Ketofunktion ist negativ polarisiert und weist zwei freie Elektronenpaare auf, sodass Alkanone mit polarisierten Molekülen wie Wasser Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Dadurch sind niedermolekulare Alkanone wie Aceton gut wasserlöslich. Zwischen Ketonmolekülen können sich keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, da keine an Heteroatome gebundene H-Atome vorhanden sind. Es wirken nur die schwächeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Carbonylfunktionen. Somit sind Siedepunkte und Wasserlöslichkeit von Alkanonen niedriger als von Alkoholen, aber höher als von Alkanen (Tab. 17.3).

17.3.3 Typische Vertreter – Aceton, Cyclohexanon, Acetophenon

17.3.3.1 Propanon (Aceton)

Aceton ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Es ist leichtflüchtig (Sdp. 56 °C) und bildet mit Luft explosive Gemische. Aceton löst sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Benzol, Chloroform und Ethanol.

Aceton wird als polares und organisches Lösemittel zur Entfernung von Fetten, Ölen, Klebstoffen, Graffitis und Lacken eingesetzt. Im Alltag findet es als Nagellackentferner Verwendung.

Aceton (Abb. 17.35) wird in Acetylenflaschen als Lösemittel für Acetylen verwendet. Ähnlich wie bei einer Sprudelflasche gast beim Öffnen des Flaschenventils das gelöste Acetylen aus. Die Geschwindigkeit der Acetylenabgabe ist umso höher, je höher die Außentemperatur ist.

Aceton wird großtechnisch überwiegend nach dem Cumolhydroperoxidverfahren (Hocksche Phenolsynthese) hergestellt (Abb. 17.36). Aceton ist somit direkt an die Produktion von Phenol gekoppelt. Der weltweite Bedarf an Aceton beträgt ca. 6 Mio. Tonnen jährlich.

Acetondämpfe können Haut-, Atmungswege und Augen reizen. Größere Mengen wirken narkotisierend.

Tab. 17.3 Physikalische Eigenschaften und Verwendung wichtiger Ketone. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

IUPAC-Name	Trivialname	Verwendung	Molare Masse [g/mol]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Propan-2-on	Aceton	Lösemittel, Reinigungsmittel, Grundchemikalie für Plexiglas®	58,1	56/–95
Butan-2-on	Methyethylketon	Lösemittel, Reinigungsmittel, Ausgangsstoff für Radikalbildner	72,1	80/–86
Butan-2,3-dion	Diacetyl	Butteraroma	86,1	88/–2
Pentan-2,4-dion	Acetylaceton	Bestandteil von Korrosionsschutzmitteln, Synthesebaustein für Pharmazeutika	100,1	140/–23
Cyclohexanon		Ausgangsprodukt für Perlon®, Lösemittel	98,1	156/–26
1-Phenylethanon	Acetophenon	Ausgangsstoff für Pharmazeutika und Aromastoffe, Lösemittel für Farben	120,2	202/20
Diphenylmethanon	Benzophenon	UV-Absorber in Kunststoffen, Lacken und Sonnencremes, Fotoinitiator	182,2	305/49

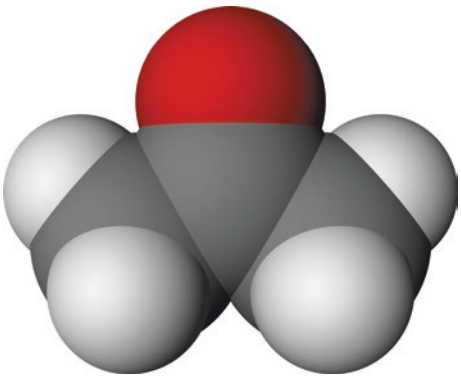


Abb. 17.35 Kalottenmodell von Aceton (C–anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

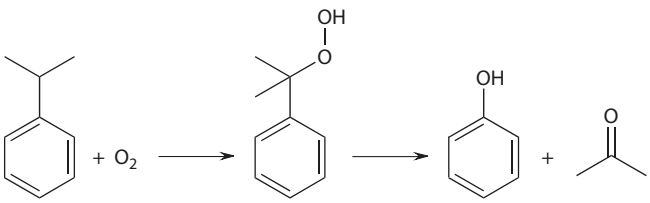


Abb. 17.36 Cumolhydroperoxidverfahren (Hocksche Phenolsynthese) zur Herstellung von Aceton und Phenol

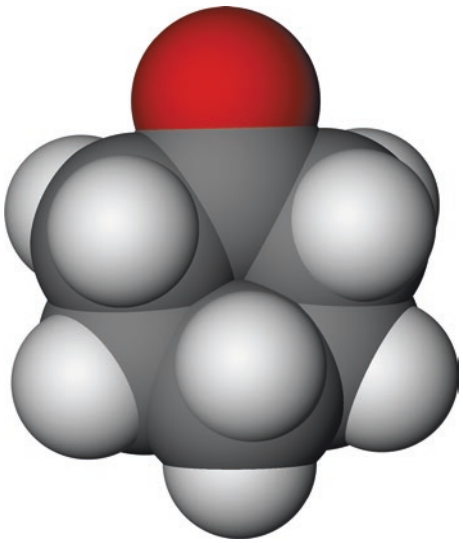


Abb. 17.37 Kalottenmodell von Cyclohexanon

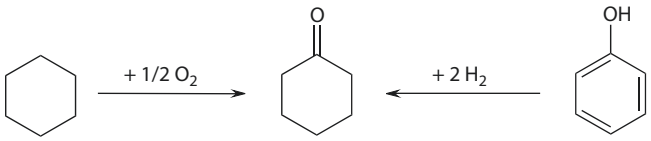


Abb. 17.38 Herstellung von Cyclohexanon aus Cyclohexan oder Phenol

17.3.3.2 Cyclohexanon

Cyclohexanon ist ein cyclisches Keton (Abb. 17.37). Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Es löst sich mäßig in Wasser (10 g/100 g,) aber sehr gut in den meisten organischen Lösemitteln.

Die wichtigste Anwendung von Cyclohexanon ist als Ausgangsstoff für die Produktion der Kunstfaser Perlon®. Cyclohexanon wird außerdem als Lösemittel für Lacke, Farbstoffe, PVC und in Abbeizmitteln verwendet. Es ist ein beliebter Synthesebaustein zum Einführen von Sechsringstrukturelementen in Moleküle, die für Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika benötigt werden.

Cyclohexanon kann durch Oxidation von Cyclohexan oder durch Reduktion, d. h. Hydrogenierung von Phenol hergestellt werden (Abb. 17.38).

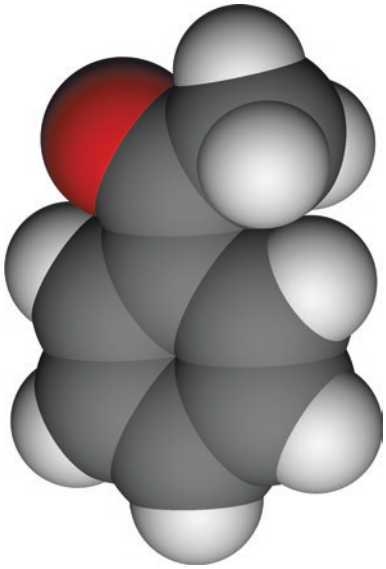


Abb. 17.39 Kalottenmodell von Acetophenon (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

17.3.3.3 1-Phenylethanon (Acetophenon)

Acetophenon (Abb. 17.39) ist ein unsymmetrisches Keton, da es über zwei unterschiedliche organische Reste (Methyl, Phenyl) verfügt. Es ist eine leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit von mandelartigem, leicht stechendem Geruch.

Acetophenon dient als Ausgangsstoff für Aromastoffe. Duftnoten wie Flieder, Heugeruch und Mandel werden damit kreiert. Es wird als preisgünstiger, industrieller Geruchstoff für Schmieröle, Seifen und Haushaltsprodukte eingesetzt. Als hochsiedendes Lösemittel kann es Lacke, Schellack, Nitrocellulose und Vinylharze auflösen. Acetophenon ist außerdem Ausgangsstoff für Arzneimittel und Kunstharze.

Acetophenon kann durch Friedel-Crafts-Acylierung aus Benzol und Essigsäurechlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff hergestellt werden (Abb. 17.40, ▶ Abschn. 16.5.3.1).

17.3.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Aldoladdition, Aldolkondensation, Ketalbildung

Die klassische und bevorzugte Reaktion von Ketonen ist die nucleophile Addition an das positiv polarisierte Kohlenstoffatom,

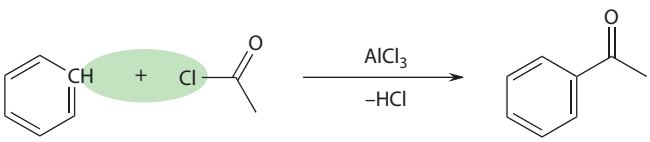


Abb. 17.40 Acetophenon – Herstellung durch Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Acetylchlorid

wie bereits in ▶ Abschn. 17.2.4 beschrieben (Abb. 17.41). Hydrierung, Hydrocyanierung, Alkoholaddition und Aldoladdition resp. Aldolkondensation verlaufen völlig analog wie bei den Aldehyden.

17.3.4.1 Imine

Imine haben die allgemeine Strukturformel $RR'C{=}N\text{-}R''$, weisen also eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung auf. Die Substituenten R, R′ und R″ können aliphatischer oder aromatischer Natur oder auch Wasserstoff sein. Für den Fall R″ ungleich eines Wasserstoffatoms werden Imine auch als **Schiffsche Basen** bezeichnet. Imine entstehen durch nucleophile Addition von Aminen ($H_2N\text{-}R''$, ▶ Abschn. 18.1) über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an das Carbonyl-C-Atom und anschließender Abspaltung eines Wassermoleküls. Bei der Addition von Ammoniak ($R'' = H$) an einen Aldehyd oder ein Keton, wird das resultierende Imin als **Aldimin** resp. **Ketimin** bezeichnet.

17.3.4.2 Grignard-Reaktion

Grignard-Verbindungen (R-MgX, $X = Cl, Br$) sind metallorganische Verbindungen mit einem negativ polarisierten (nucleophilen) Kohlenstoffatom. Da die negative Polarisierung stark ausgeprägt ist und das Reaktionsverhalten von Grignard-Verbindungen dem eines negativ geladenen Alkylrestes entspricht, werden solche nucleophilen C-Atome auch als **Carbanionen** bezeichnet. Das nucleophile C-Atom der Grignard-Verbindung addiert sich an das positiv polarisierte C-Atom der Ketofunktion von Aldehyden und Ketonen, sodass nach Hydrolyse ein tertiärer Alkohol entsteht.

17.4 Carbonsäuren und Ester

Carbonsäuren sind uns aus Natur und Alltag vertraut. Aceto Balsamico wird als hochwertiger Speiseessig für das Abschmecken von Salaten und Saucen verwendet (Abb. 17.42). Fruchtsäuren wie Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure etc. verleihen Früchten und Pflanzen ihren spezifischen Geschmack. Gesättigte und ungesättigte Fettsäuren sind Bestandteil von Tierfetten, Olivenöl, Kokosfett etc. Darüber hinaus hat wahrscheinlich jeder schon die brennende Erfahrung gemacht, dass Ameisen sich durch Versprühen von Ameisensäure vor Zudringlichkeiten schützen.

17.4.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Charakteristisch für Carbonsäuren ist die Carboxygruppe (-COOH). Formal setzt sich die Carboxyfunktion aus einer Carbonyl- (C=O) und einer Hydroxyfunktion (-OH) zusammen. Die Acidität der Carboxygruppe ergibt sich aus der Interaktion

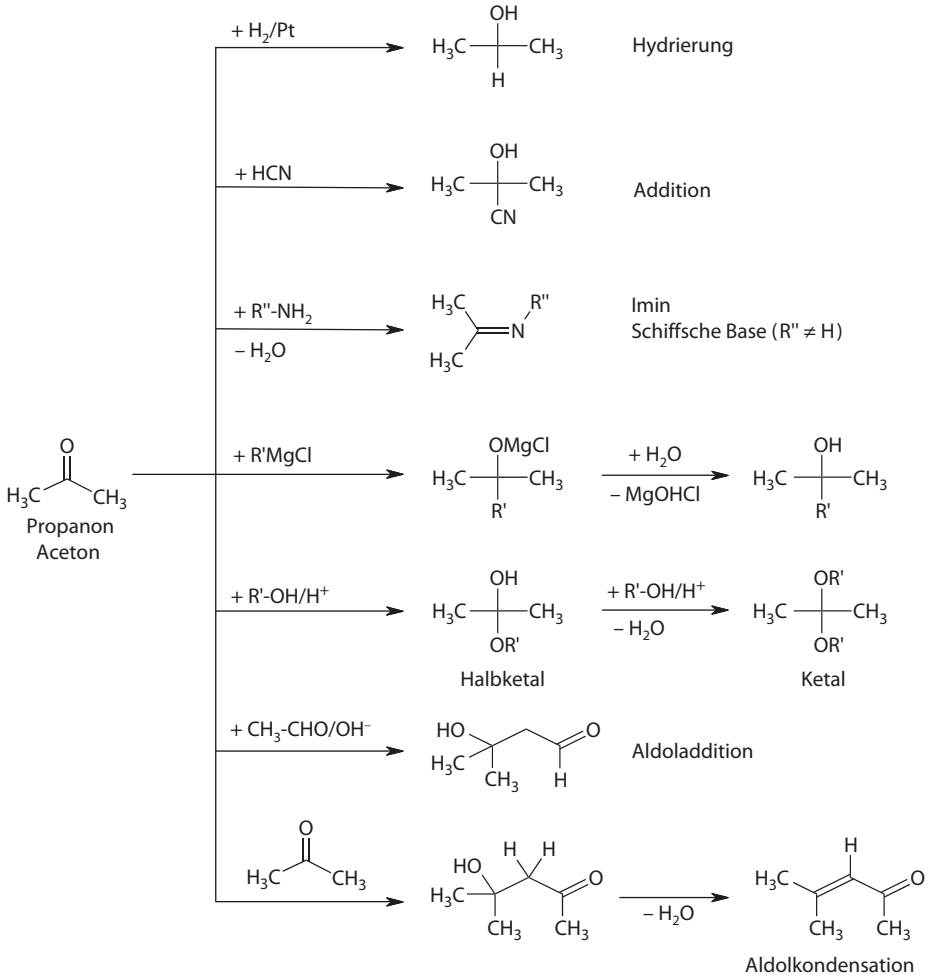


Abb. 17.41 Chemisches Reaktionsverhalten von Alkanonen (Ketone)

Abb. 17.42 Aceto Balsamico – kulinarisches Highlight von Salaten (© stefanoventuri/Fotolia)

der beiden Sauerstoffatome. Die Carbonylgruppe übt einen elektronenziehenden Effekt auf die Hydroxyfunktion aus, was die Abspaltung des positiv polarisierten Wasserstoffatoms in wässriger Lösung erleichtert. Zusätzlich wird die negative Ladung des resultierenden Carboxylatanions durch die zwei O-Atome und das C-Atom delokalisiert, was die Abspaltung des Protons zusätzlich begünstigt (Abb. 17.48). Die Delokalisation der π-Elektronen der C=O-Doppelbindung wird als **Resonanzstabilisierung** bezeichnet.

Abbildung 17.43 gibt die Strukturparameter der Carboxygruppe am Beispiel der Ameisensäure (Methansäure, H-COOH) wieder. Das sp^2-hybridisierte C-Atom der Carboxyfunktion ist trigonal-planar konfiguriert. Die C=O-Doppelbindungslänge der Carbonylfunktion ist mit 123 pm kürzer als die C-O-Einfachbindung der Hydroxyfunktion mit 132 pm.

Die IUPAC-Bezeichnung der Carbonsäuren ist einfach. Dem Namen des Kohlenwasserstoffs, von dem sich die Alkansäure ableitet, wird einfach die Endung -säure angehängt (Abb. 17.44).

Carbonsäuren können auch mehrere Carboxygruppen enthalten. Je nach Anzahl werden sie dann als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren bezeichnet. Beispiele für höherwertige Carbonsäuren sind die Fruchtsäuren Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure (Abb. 17.45). Abbildung 17.46 zeigt Beispiele aromatischer Carbonsäuren.

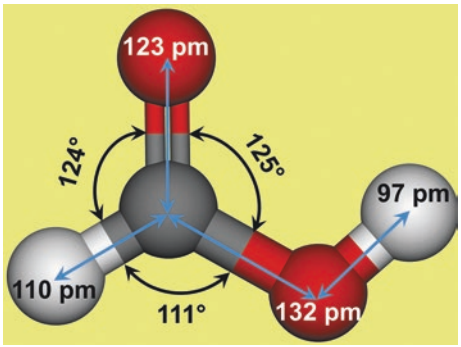


Abb. 17.43 Strukturparameter von Ameisensäure (Methansäure), (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

17.4.2 Physikalische Eigenschaften

Kurzkettige Carbonsäuren (C_1 bis C_4) wie Ameisensäure, Essigsäure etc. sind bei Raumtemperatur flüssig und von stechendem Geruch. Aufgrund der starken Polarisierung der Carboxyfunktion sind kurzkettige Carbonsäuren in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Carbonsäuren bilden durch Wasserstoffbrückenbindungen Dimere aus (Abb. 17.47), sodass ihre Siedepunkte noch höher sind als die der korrelierenden Alkohole. Carbonsäuren mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen sind weiße Feststoffe.

Elektronenziehende Substituenten (–I-Effekt) wie Chlor am benachbarten Kohlenstoffatom erhöhen die Acidität, da sie die Elektronendichte am Carboxylation erniedrigen und dadurch die Abspaltung des Protons erleichtern. So nimmt die Säurestärke von Essigsäure ($pK_S = 4{,}8$, ▶ Abschn. 10.4) über Monochloressigsäure ($pK_S = 2{,}9$) hin zur Dichloressigsäure ($pK_S = 1{,}3$) und Trichloressigsäure ($pK_S = 0{,}7$) zu.

Da Alkylreste die Elektronendichte an der Carboxygruppe erhöhen (+I-Effekt), wird die Abdissoziation des Protons erschwert und folgerichtig nimmt die Acidität in der Reihe Ameisensäure ($pK_S = 3{,}8$), Essigsäure ($pK_S = 4{,}8$), Propansäure ($pK_S = 4{,}9$) ab.

In wässriger Lösung reagieren Carbonsäuren sauer, d. h. sie geben Protonen an Wasser unter Bildung von Oxoniumionen (H_3O^+) ab (Abb. 17.48). Das resultierende Carboxylatanion stabilisiert sich durch Resonanz, was die Abspaltung des Protons erleichtert und den sauren Charakter verstärkt.

17.4.3 Typische Vertreter – Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure

Tabelle 17.4 enthält Beispiele wichtiger Carbonsäuren mit ihren physikalischen Eigenschaften.

17.4.3.1 Ameisensäure

Ameisensäure ist die einfachste Carbonsäure und wurde erstmals im 17. Jahrhundert durch Destillation von Ameisen gewonnen. Reine Ameisensäure ist eine farblose, rauchende, stechend riechende Flüssigkeit. Sie löst sich in jedem Verhältnis in Wasser und bildet mit Laugen Salze (Formiate).

Die Anwendungen von Ameisensäure sind vielfältig. So wird es zum Gerben von Leder, zum Fixieren von Textilfarben und zum Ausfällen von Latex verwendet. Ameisensäure wird außerdem zur Konservierung von Futtermittelsilage eingesetzt. Kaliumformiat ist ein biologisch gut abbaubares und hocheffizientes Enteisungsmittel für Straßen und Flughafenlandebahnen. Außerdem dienen Formiate bei der Erdölexploration zur Erhöhung des spezifischen Gewichts von Bohrspülungen, um Bohrlöcher gegen Einsturz zu stabilisieren.

Das großtechnische Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure umfasst zwei Schritte (Abb. 17.49). Zuerst wird Natronlauge mit Kohlenmonoxid zu Natriumformiat umgesetzt, aus dem dann mit Schwefelsäure die Ameisensäure freigesetzt wird. Die Weltjahresproduktion von Ameisensäure beträgt ca. 750.000 Tonnen.

17.4.3.2 Essigsäure

Reine Essigsäure, die als Eisessig bezeichnet wird, ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 16 °C erstarrt. Allerdings ist meist ein Unterkühlen auf 0 °C notwendig, bis Kristallisation eintritt. Unterkühlte Essigsäure kristallisiert beim Öffnen der Vorratsflasche schlagartig aus, da Staubkörner die Kristallisation einleiten. Essigsäure kann mit Wasser, Ethanol, Diethylether und Chloroform in jedem Verhältnis vermischt werden. Die Salze der Essigsäure werden als **Acetate** bezeichnet.

Ein geringer Teil der Essigsäure wird als Speiseessig verwendet (Abb. 17.50). Essig konserviert außerdem Lebensmittel

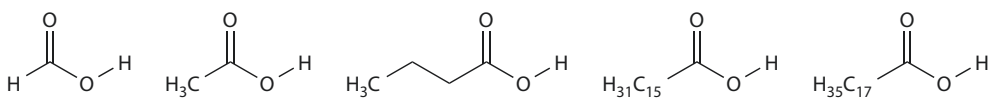


Abb. 17.44 Von links nach rechts: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Butansäure (Buttersäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure).

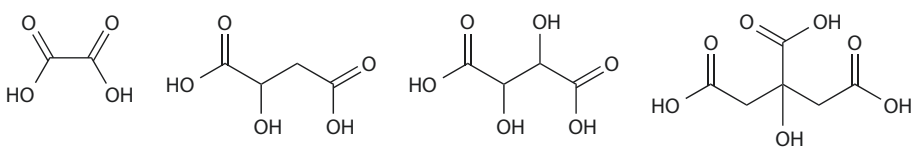


Abb. 17.45 Von links nach rechts: Ethandisäure (Oxalsäure), 2-Hydroxybutan-1,4-disäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxbutan-1,4-disäure (Weinsäure), 3-Carboxy-3-Hydroxypentan-1,5-dicarbonsäure (Citronensäure)

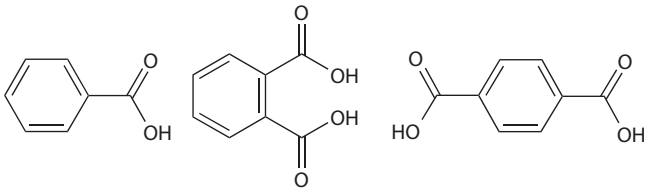


Abb. 17.46 IUPAC-Bezeichnungen (Trivialnamen) für Carbonsäuren Benzencarbonsäure (Benzoesäure), 1,2-Benzoldicarbonsäure (Phthalsäure) 1,4-Benzoldicarbonäure (Terephthalsäure)

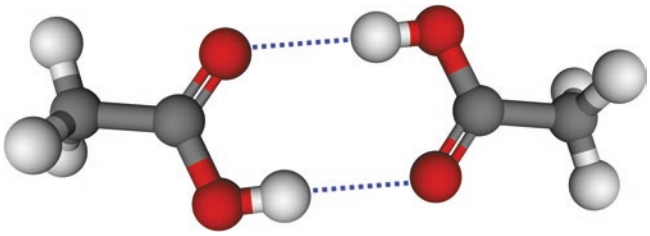


Abb. 17.47 Dimer von Ethansäure (Essigsäure)

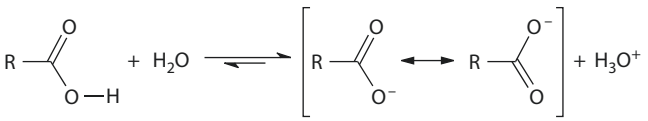


Abb. 17.48 Dissoziation von Carbonsäuren in Carboxylatanion und Proton resp. Oxoniumion

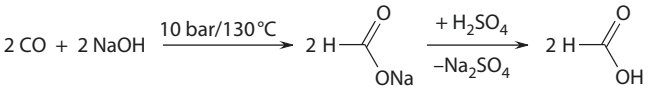


Abb. 17.49 Industrielle Herstellung von Ameisensäure aus Kohlenmonoxid

Abb. 17.50 Essigessenz (25 %) mit vier Teilen Wasser ergibt Speiseessig (© Speyer & Grund GmbH & Co)

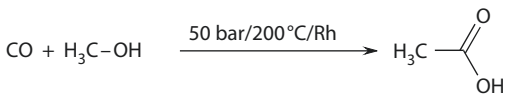


Abb. 17.51 Monsanto-Prozess zur Herstellung von Essigsäure

wie Gurken, Kürbis, Senf, Ketchup etc., da es Bakterien und Pilze abtötet. Der überwiegende Teil der Essigsäure wird jedoch zu Vinylacetat umgesetzt, das als Grundstoff für die Polyvinylacetatproduktion benötigt wird. Ein bedeutender Anteil Essigsäure wird als Reaktionsmedium zur Herstellung von Terephthalsäure verwendet. In der pharmazeutischen Industrie ist Essigsäure Zwischenstoff für Schmerzmittel wie Aspirin und Paracetamol (Abb. 16.103).

Seit jeher wird Essigsäure biochemisch durch Oxidation von Ethanol mit Luftsauerstoff hergestellt. Dabei lässt man Ethanol über Buchenholzspäne mit Essigsäurebakterien rieseln. Heute wird Essigsäure großindustriell nach dem Monsanto-Verfahren hergestellt (Abb. 17.51). Dabei wird Kohlenmonoxid bei 200 °C und 50 bar Druck mit Methanol in Gegenwart von Rhodiumkatalysatoren direkt zu Essigsäure umgesetzt. Der weltweite Bedarf an Essigsäure beträgt ca. 15 Mio. Tonnen jährlich.

Tab. 17.4 Repräsentative Carbonsäuren – Name, Verwendung, physikalische Eigenschaften. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

IUPAC-Name	Trivialname	Verwendung	Molare Masse [g/mol]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Methansäure	Ameisensäure	Beizen und Imprägnieren von Leder	46,0	101/8
Ethansäure	Essigsäure	Grundstoff für Kunststoffe und Lösemittel, Essig	60,1	118/17
Butansäure	Buttersäure	Schädlingsbekämpfung, Herstellung von Duftstoffen	88,1	163/-5
Hexadecansäure	Palmitinsäure	Kosmetika, Bestandteil von Palmfett, Olivenöl und Kakaobutter	256,4	351/62
Benzolcarbonsäure	Benzoesäure	Konservierungsmittel, Grundchemikalie für Weichmacher und Duftstoffe	122,1	250/122
1,4-Benzoldicarbonsäure	Terephthalsäure	Monomer zur Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET)	166,1	Subl. 402 °C

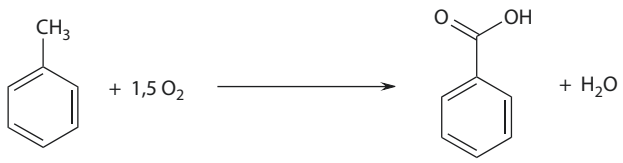


Abb. 17.52 Industrielle Herstellung von Benzoesäure durch Oxidation von Toluol

17.4.3.3 Benzoesäure

Benzoesäure, die einfachste aromatische Carbonsäure, ist ein farbloser Feststoff, der Blättchen oder nadelförmige Kristalle bildet. Benzoesäure löst sich kaum in kaltem Wasser, jedoch mäßig in warmem Wasser. Benzoesäure weist antibakterielle und fungizide Wirkung auf. **Benzoate** sind die Salze der Benzoesäure.

Benzoesäureester werden in der Kosmetikindustrie als Duftstoffe verwendet. Peroxide der Benzoesäure dienen als Initiatoren radikalischer Polymerisationsverfahren (▶ Abschn. 22.1.1.1). Darüber hinaus dient es in der Lebensmittelindustrie als Konservierungsstoff (E 210) für Wurst, Fischkonserven, Bier (max. 0,2 g pro Liter), Konfitüre (bis zu 0,5 g/kg) etc. Biolebensmitteln darf Benzoesäure nicht zugesetzt werden. Benzoesäure wird großtechnisch durch Oxidation von Toluol hergestellt (Abb. 17.52).

17.4.3.4 Fettsäuren

Gesättigte Fettsäuren sind unverzweigte Monocarbonsäuren, die aus einer Carboxygruppe und einem langen Alkylrest bestehen. Wenn der organische Rest C=C-Doppelbindungen aufweist, wird je nach Anzahl von einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren gesprochen. Fettsäuren in Nahrungsfetten (Triglyceride) bestehen zum weitaus überwiegenden Teil aus 12, 14, 16, 18 und 20 Kohlenstoffatomen. Palmitinsäure und Stearinsäure sind Beispiele für gesättigte Fettsäuren; Ölsäure ist eine einfach ungesättigte Fettsäure; Linolsäure und Linolensäure sind mehrfach ungesättigte Fettsäuren (▶ Abschn. 20.4, Tab. 20.3). Olivenöl (Abb. 17.53) enthält einen hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren.

Abb. 17.53 Olivenöl – Quelle ungesättigter Fettsäuren (© Luis Carlos Jiménez/Fotolia)

17.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Acidität, Veresterung, Anhydridbildung

Typische Reaktionen von Carbonsäuren zeigt Abb. 17.54. Gerade die kurzkettigen Carbonsäuren wie Methansäure und Essigsäure reagieren mit unedlen Metallen (Na, K, Mg, Zn, etc.) unter Wasserstoffabspaltung zu Carbonsäuresalzen, den **Metallcarboxylaten**. Reagiert Essigsäure mit Natrium, wird Natriumacetat erhalten.

Eine der wichtigsten Reaktionen von Carbonsäuren ist die Umsetzung mit Alkoholen zu **Estern**. Esterbildung tritt erst ein, wenn dem Carbonsäure-Alkohol-Gemisch katalytische Mengen Schwefelsäure zugegeben werden. Die Esterbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion (▶ Abschn. 8.4). Das Gleichgewicht kann in Richtung des Esters verschoben werden, wenn entweder eine der Ausgangsverbindungen im Überschuss eingesetzt oder Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Die Rückreaktion, der Zerfall von Estern in Carbonsäure und Alkohol, wird als Verseifung bezeichnet.

Carbonsäureanhydride bilden sich unter Wasserabspaltung durch Kondensation von zwei Molekülen Carbonsäure. Die Anhydridstruktur besteht aus zwei Carbonylgruppen, die über eine Sauerstoffbrücke miteinander verknüpft sind. Bei Dicarbonsäuren wie Phthalsäure mit zwei benachbarten Carboxygruppen läuft diese Reaktion intramolekular ab, wobei cyclische Anhydride (Phthalsäureanhydrid, Abb. 17.54, letzte Gleichung) entstehen. Bei der Reaktion von Monocarbonsäuren wird aus Reaktivitätsgründen ein Säurehalogenid mit Carbonsäure umgesetzt (Abb. 17.54, vorletzte Gleichung).

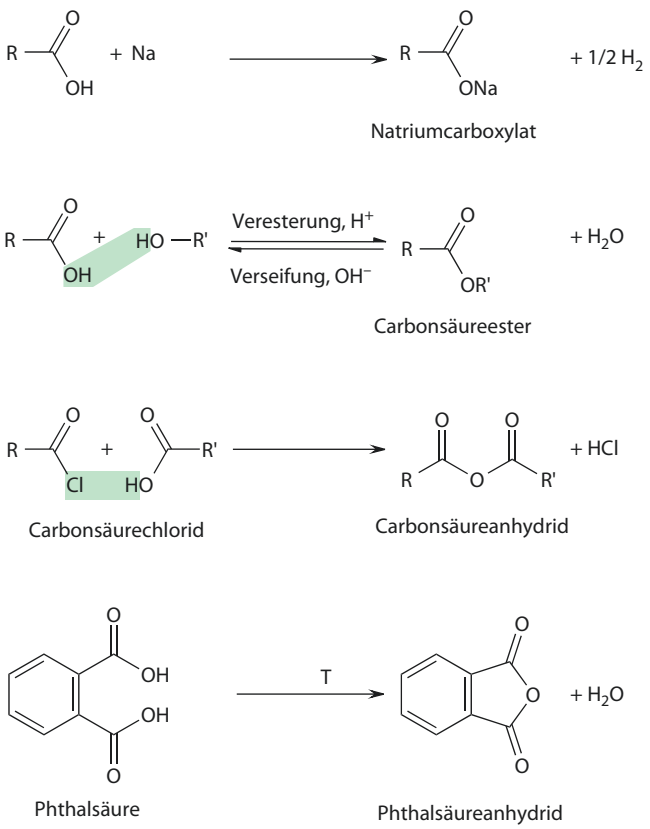


Abb. 17.54 Typische Reaktionen von Carbonsäuren

17.5 Alkoxyalkane (Ether)

Alkoxyalkane (Trivialname Ether) mit der allgemeinen Strukturformel R-O-R′ können als Disubstitutionsprodukte von Wasser aufgefasst werden. Das Sauerstoffatom teilt quasi eine Kohlenstoffkette in zwei Alkylreste. Prinzipiell wird zwischen symmetrischen ($R = R'$) und unsymmetrischen ($R \neq R'$) Ethern unterschieden. Der klassische Ether schlechthin ist Diethylether (IUPAC-Name Ethoxyethan), der umgangssprachlich einfach als Ether bezeichnet wird.

17.5.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Die funktionelle Gruppe der Ether besteht aus einem sp^3-hybridisierten O-Atom, das zwei Einfachbindungen zu C-Atomen aufweist. Die organischen Reste können aliphatischer oder aromatischer Natur sein. Der C-O-C-Bindungswinkel ist mit 112° etwas größer als der ideale Tetraederwinkel von 109,5°, aufgrund des räumlichen Anspruchs der zwei Alkylreste. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Einfachbindung weist eine Länge von 143 pm auf und ist deutlich länger als die C=O-Doppelbindung in Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone) mit 121 pm. Strukturparameter von Methoxymethan (Dimethylether) zeigt Abb. 17.55.

Prinzipiell besteht ein Ether aus einem Alkoxysubstituenten (RO-), der mit einer Alkylgruppe verknüpft ist. Gemäß IUPAC-Nomenklatur wird der Name des Alkoxysubstituenten vor dem Namen des Kohlenwasserstoffs genannt. Die Trivialnamen offenkettiger Ether setzen sich aus den beiden Alkylresten und dem Suffix -ether zusammen (Abb. 17.56).

Die Etherfunktion kann auch integrierter Teil cyclischer Verbindungen sein. Bekannte cyclische Ether sind Ethylenoxid, Tetrahydrofuran (THF), Furan und 1,4-Dioxan (Abb. 17.57). Nach IUPAC-Nomenklatur wird dem Namen des Cycloalkans der Präfix Oxa- vorgesetzt

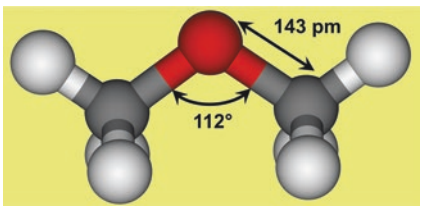


Abb. 17.55 Strukturparameter von Dimethylether

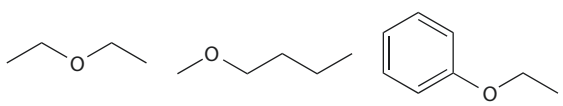


Abb. 17.56 Ethoxyethan, Methoxybutan, Ethoxybenzol

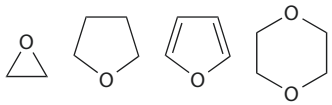


Abb. 17.57 Ethylenoxid, Tetrahydrofuran (THF), Furan, Dioxan

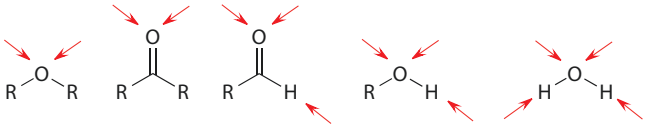


Abb. 17.58 Anzahl möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

17.5.2 Physikalische Eigenschaften

Ether können untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, sodass Siedepunkte und Wasserlöslichkeit geringer sind als die von Alkoholen vergleichbarer molarer Masse. Generell gilt, dass Löslichkeit und Siedepunkt mit der Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zunimmt, die ein Molekül eingehen kann (Abb. 17.58). So nimmt tendenziell der Siedepunkt in der Reihe Methoxyethan (7 °C), Propanon (56 °C), Propanal (49 °C), Propanol (97 °C), Wasser (100 °C) zu.

In polaren Lösemitteln wie Wasser sind nur Ether mit vier und weniger C-Atomen leicht löslich. In organischen unpolaren Lösemitteln sind sie dagegen gut löslich. Viele Ether, insbesondere Diethylether, wirken narkotisierend. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Ether sind in Tab. 17.5 beschrieben.

17.5.3 Typische Vertreter – Diethylether, Ethylenoxid, MTBE, THF, Kronenether

Eine klassische Route zu Ethern stellt die Williamson-Ethersynthese dar. Im ersten Schritt wird Alkohol mit Natrium zu Natriumalkoholat umgesetzt, das dann mit Alkylhalogenid zu Alkoxyalkan und Natriumhalogenid weiter reagiert (Abb. 17.59).

17.5.3.1 Diethylether (Ethoxyethan)

Ethoxyethan ist der kommerziell bedeutendste Ether. Diethylether ist eine wasserklare, stark flüchtige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 35 °C. Er wird wie andere symmetrische Ether durch Erwärmen von Ethanol mit konzentrierter Schwefelsäure auf 130 °C unter Wasserabspaltung hergestellt (Abb. 17.60 und 17.61).

Im Umgang mit Diethylether ist Vorsicht geboten. Diethylether muss von Zündquellen ferngehalten werden, da seine Dämpfe über größere Distanzen auf der Laborbank „kriechen“ und „ferngezündet“ werden können. Besondere Gefahr geht auch bei längerer Lagerung von Diethylether aus. Mit Luftsauerstoff bildet sich Etherperoxid, das höchst explosiv ist. Insbesondere die Destillation von Diethylether ist nur von fachkundigem Personal durchzuführen, da sich das höher siedende Peroxid im Destillationssumpf anreichert, was zu heftigsten Detonationen führen kann. Die Bildung von Peroxiden kann durch Lagerung des Ethers in braunen Flaschen (Sonnenlicht begünstigt die Peroxidbildung) über Natriumhydroxid verhindert werden.

Werden Diethyletherdämpfe eingeatmet, tritt Narkose ein. Bewusstsein, Muskelreflexe und Schmerzempfinden schwinden, sodass bereits 1846 der Zahnarzt William Morton Diethylether als Narkotikum verwendete. Allerdings erfolgt aufgrund der geringen Fett- zu Blutkonzentrationen des Diethylethers das

Tab. 17.5 Eigenschaften wichtiger Ether. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

IUPAC-Name	Trivialname	Verwendung	Molare Masse [g/mol]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Methoxymethan	Dimethylether	Treibmittel	46,1	–25/–141
Ethoxyethan	Diethylether	Lösemittel, Extraktionssolvens, Narkotikum	74,1	35/–116
2-Methoxy-2-methylpropan	Methyl-*tert*-butylether	Lösemittel, Klopfschutzmittel	88,2	55/–109
1,2-Epoxyethan	Epoxid, Ethylenoxid	Grundstoff für Ethylenglycol, Kronenether und Polyethylenoxid	44,1	11/–113
1,4-Epoxybutan	Tetrahydrofuran	Lösemittel, Zwischenprodukt für Kunststoffe	72,1	64/–108
1,4-Dioxan	Diethylendioxid	Lösemittel	88,1	101/10

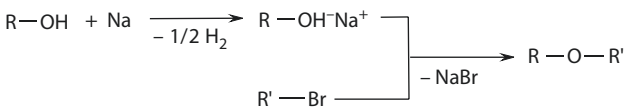


Abb. 17.59 Williamson-Ethersynthese zur Herstellung unsymmetrischer Ether

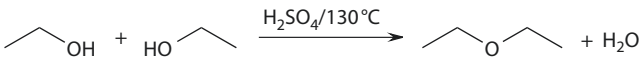


Abb. 17.60 Herstellung symmetrischer Ether durch Dehydratisierung von Alkoholen

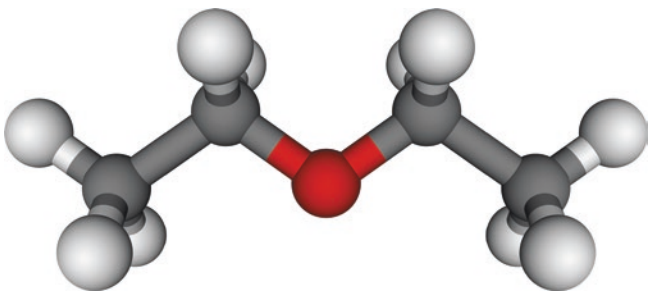


Abb. 17.61 Ethoxyethan (Diethylether, C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

An- und Abfluten im Gehirn nur langsam, weshalb die Narkose nur schwer kontrollierbar ist, sodass heute andere Narkotika verwendet werden.

17.5.3.2 Ethylenoxid (1,2-Epoxyethan)

Ethylenoxid ist ein farbloses, leicht entflammbares Gas von süßlichem Geruch. Bei Erwärmung auf 560 °C zerfällt es explosionsartig, bei Raumtemperatur ist es jedoch unbeschränkt beständig. Es löst sich sowohl in Wasser als auch in organischen Lösemitteln wie Ethanol, Aceton, Benzol etc. gut.

Ethylenoxid (Abb. 17.62) ist ein großtechnisches Zwischenprodukt für die Herstellung von Ethylenglycol ($HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH$) und Polyethylenoxiden ($H\text{-}[O\text{-}CH_2CH_2]_n\text{-}OH$). Außerdem wird es als Desinfektionsgas für medizinische Geräte verwendet.

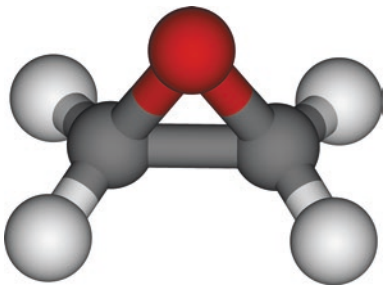


Abb. 17.62 1,2-Epoxyethan (Ethylenoxid)

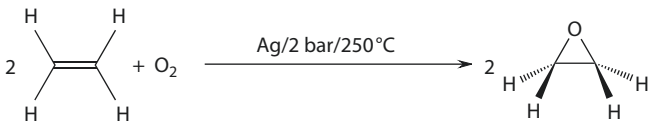


Abb. 17.63 Großtechnische Herstellung von Ethylenoxid

Ethylenoxid wird großtechnisch durch Oxidation von Ethen im Rohrbündelreaktor mithilfe eines Silberkatalysators auf Aluminiumoxid hergestellt (Abb. 17.63). Der globale Bedarf an Ethylenoxid beträgt ca. 20 Mio. Tonnen jährlich.

Ethylenoxid kann über Lunge und Haut in den Körper gelangen. Kurzfristige Exposition kann zur Reizung der Atemwege, Schwindel, Kopfschmerzen und Lungenödeme führen. Bei längerer Einwirkung ist es krebserregend.

17.5.3.3 Methyl-tert-butylether (MTBE)

MTBE (Abb. 17.64) ist eine farblose, leichtentzündliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Aufgrund seines hohen Dampfdrucks und intensiven Geruchs ist es bereits in geringen Konzentrationen (10 ppm) wahrnehmbar. In 100 g Wasser lösen sich ca. 5 g MTBE.

MTBE hat eine Oktanzahl von 102 und verbessert damit die Klopffestigkeit von Ottokraftstoffen (▶ Abschn. 16.6.5.4). Der MTBE-Gehalt in Normalbenzin beträgt 0,5 Vol.-% und in Super-Plus-Treibstoffen bis zu 10 Vol.-%. Andere giftige Antiklopfmittel wie Bleitetraethyl oder Benzol konnten damit substituiert oder wenigstens teilweise ersetzt werden. Die Weltproduktion von MTBE betrug 2015 ca. 15 Mio. Tonnen.

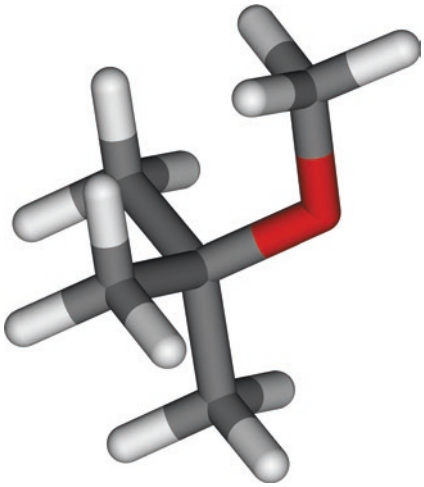


Abb. 17.64 2-Methoxy-2-methylpropan (Methyl-*tert*-butylether, C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

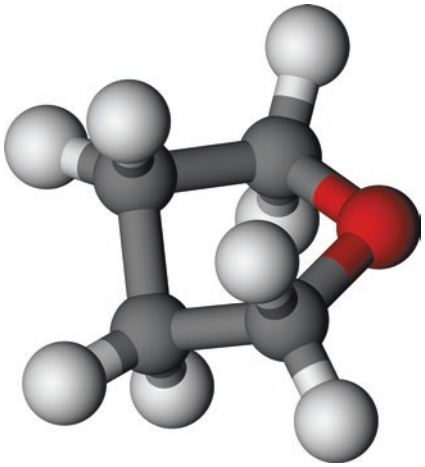


Abb. 17.66 1,4-Epoxybutan (Tetrahydrofuran)

Da MTBE keine Peroxide bildet, wird es auch verstärkt als Ersatz für Diethylether und Tetrahydrofuran als Lösemittel eingesetzt.

Insbesondere in den USA wurde die Grundwassergefährdung durch MTBE heftig diskutiert, was zum Verbot von MTBE in einigen Staaten, z. B.in Kalifornien führte. Der Grenzwert für die Grundwasserkonzentration beträgt in der BRD 15 µg/l (Schweiz 2 µg/l). In Deutschland wurde mittlerweile MTBE fast vollständig durch Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) ersetzt, da ETBE aus Bioethanol produziert werden kann und somit von der Mineralölsteuer befreit ist.

Industriell wird MTBE durch säurekatalysierte Umsetzung von Methanol und 2-Methylpropen (Isobuten) hergestellt (Abb. 17.65).

17.5.3.4 1,4-Epoxybutan (Tetrahydrofuran)

Tetrahydrofuran (THF C_4H_8O, Abb. 17.66) ist eine leicht entzündliche, farblose, flüchtige Flüssigkeit mit acetonartigem Geruch. Es löst sich in Wasser und in organischen Lösemitteln. Da es bereits bei Raumtemperatur mit Luft Hydroperoxide bildet, wird es mit Hydrochinon stabilisiert.

THF wird als Lösemittel für PVC, Polyacrylate, Polystyrol etc. und als Reaktionsmedium für die Herstellung metallorganischer Verbindungen, z. B. Grignard-Verbindungen verwendet. Außerdem ist THF Zwischenprodukt von Polytetrahydrofuran, das zur Produktion hochelastischer Fasern benötigt wird.

17.5.3.5 Kronenether

Cyclische Polyethoxyether werden aufgrund ihrer gezackten Kohlenstoffkette als Kronenether oder Coronanden bezeichnet. Da die korrekte IUPAC-Namensgebung umständlich ist, hat sich für Kronenether eine eigene Nomenklatur etabliert. Beispielsweise besteht der Kronenether 12-Krone-4 aus 12 Ringatomen und 4 Ethoxyeinheiten ($-CH_2CH_2O-$). Der IUPAC-Name ist 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan.

Durch die kronenartige dreidimensionale Konfiguration weisen Kronenether einen hydrophoben äußeren Perimeter und einen polaren, hydrophilen Innenbereich auf. Je nach Ringgröße und Anzahl der Sauerstoffatome komplexieren Kronenether über die freien Elektronenpaare der O-Atome selektiv Metallionen, vorausgesetzt diese passen in den Innenraum des Kronenethers (Abb. 17.67). So löst 12-Krone-4 Lithiumsalze, 15-Krone-5 Natriumsalze und 18-Krone-6 Kaliumsalze (Abb. 13.18).

Mithilfe von Kronenethern können anorganische Salze in organische Lösemittel transferiert werden. So ist beispielsweise Kaliumpermanganat in Chloroform unlöslich, kann jedoch mithilfe von 18-Krone-6 in Lösung gebracht werden.

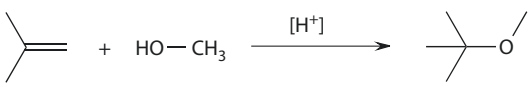


Abb. 17.65 Großindustrielle Produktion von Methyl-*tert*-butylether

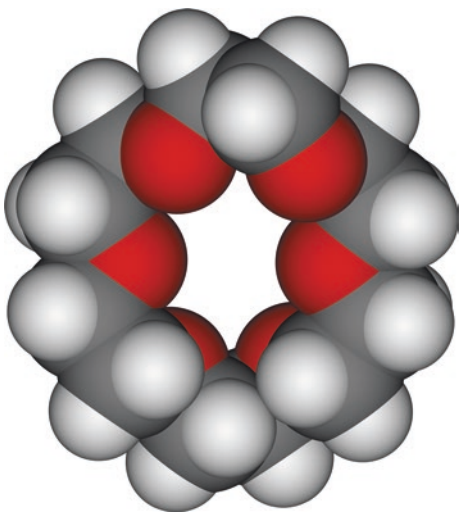


Abb. 17.67 18-Krone-6 – die hydrophilen Sauerstoffatome befinden sich im inneren Bereich

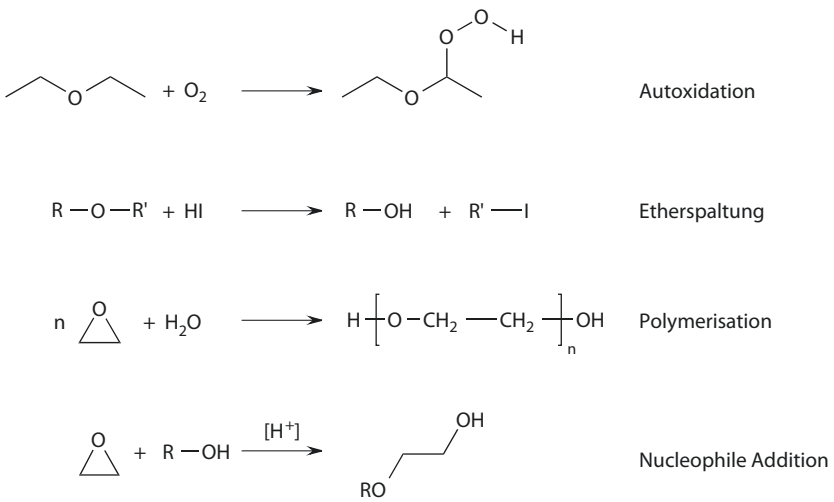


Abb. 17.68 Chemisches Reaktionsverhalten von Ethern

Aufgrund dieser Charakteristik werden in der Chemie Kronenether als **Phasentransferkatalysatoren** eingesetzt. Dabei wird ein wasserlöslicher Katalysator mithilfe eines Kronenethers in die organische Phase geschleppt, wo er dann die gewünschte Reaktion katalysiert.

17.5.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Autoxidation, Etherspaltung, Polymerisation

Ether sind im Allgemeinen sehr reaktionsträge Verbindungen. Abbildung 17.68 gibt einen Überblick über mögliche Reaktionen. Gefürchtet ist jedoch die Peroxidbildung von Ethern, die lichtkatalysiert bei Raumtemperatur autokatalytisch abläuft. Mit starken Säuren können Ether in Alkohol und Alkylhalogenid gespalten werden.

Epoxide sind aufgrund der hohen Ringspannung reaktive cyclische Ether. So polymerisiert Ethylenoxid säurekatalysiert unter Ringöffnung mit sich selbst zu Polyethylenoxid (Abb. 17.68, vorletzte Gleichung), wenn kein anderes Nucleophil wie z.B. Alkohol präsent ist (Abb. 17.68, letzte Gleichung).

17.6 Organische Peroxide

Organische Peroxide können als Derivate von Wasserstoffperoxid (H_2O_2, H-O-O-H) angesehen werden. Sie enthalten als funktionelle Gruppe eine Peroxideinheit (-O-O-). Die Peroxidfunktion ist temperaturlabil, sodass Peroxide reaktive chemische Verbindungen sind. Im Wesentlichen kann zwischen Hydroperoxiden, Dialkylperoxiden, Peroxysäuren, Peroxyestern und Diacylperoxiden unterschieden werden (Abb. 17.69).

17.6.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Die Peroxygruppe (-O-O-) besteht aus zwei sp^3-hybridisierten Sauerstoffatomen. Die Bindungslänge zwischen den beiden O-Atomen beträgt ca. 148 pm. Der Bindungswinkel O-O-C liegt in der Größenordnung von 107° (Abb. 17.70). Die beiden C-O-Bindungen der Alkylsubstituenten sind je nach räumlichem Anspruch der Substituenten gegeneinander verdreht. Ein typischer Diederwinkel zwischen den C-O-O-Ebenen beträgt 120°. Die Dissoziationsenergie der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung ist in der Größenordnung von ca. 200 kJ/mol und somit nur halb so groß wie die Bindungsstärke von C-C-, C-H- und C-O-Einfachbindungen.

17.6.2 Physikalische Eigenschaften

Da die Stabilität von Peroxiden temperaturabhängig ist (Abb. 17.71), müssen vorgegebene Lagertemperaturen eingehalten werden. Auf keinen Fall darf die sogenannte SADT-Temperatur (SADT: *self-accelerating decomposition temperature*, engl. für Temperatur, bei der selbstbeschleunigende Zersetzung eintritt) überschritten werden. Ab dieser Temperatur wird durch den

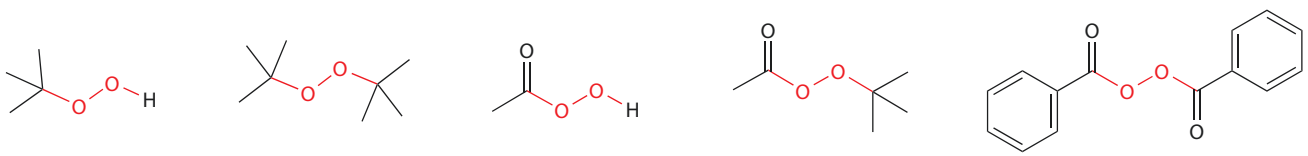


Abb. 17.69 Organische Peroxide – Hydroperoxide, Dialkylperoxide, Peroxysäuren, Peroxyester, Diacylperoxide (von links nach rechts)

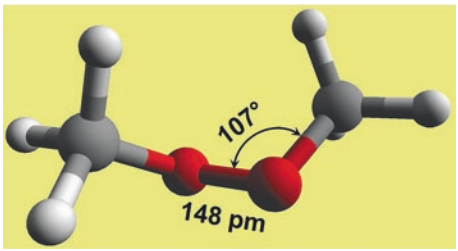


Abb. 17.70 Strukturparameter von Dimethylperoxid

Zerfall des Peroxids mehr Wärme produziert, als an die Umgebung abgegeben werden kann, sodass das Peroxid innerhalb einer Woche vollständig zerfällt (Abb. 17.71).

Für die Verwendung als Radikalstarter für Polymerisationsreaktionen ist die sogenannte Halbwertszeittemperatur von Peroxiden von Bedeutung. Während einer Halbwertszeit zerfällt bei einer definierten Temperatur die Hälfte des Peroxids. Organische Peroxide zerfallen bei Erwärmung unter homolytischer Spaltung der Peroxyfunktion in Oxyradikale (Abb. 17.72).

Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt neben der chemischen Struktur von der Temperatur und dem Lösemittel ab. Der thermische Zerfall ist eine Reaktion erster Ordnung, d. h. bei gegebener Temperatur besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Konzentrationsänderung des Peroxids (► Abschn. 9.4). Eine Temperaturerhöhung um 10 °C erhöht die Zerfallsgeschwindigkeit um das Zwei- bis Dreifache (Abb. 17.71).

Tabelle 17.6 gibt eine Übersicht zu Lager-, Halbwertszeit- und SADT-Temperaturen organischer Peroxide.

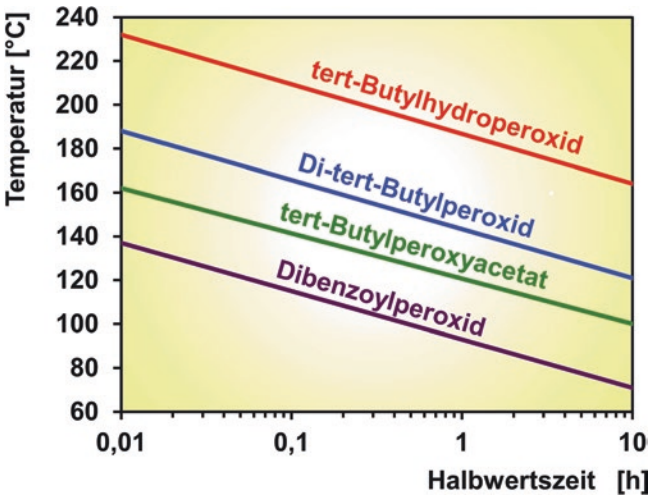


Abb. 17.71 Die Halbwertszeit von organischen Peroxiden nimmt mit zunehmender Temperatur ab

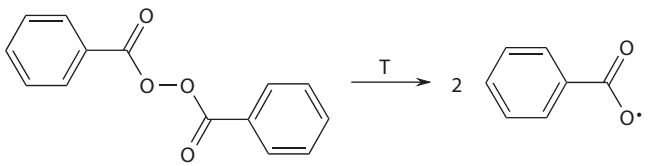
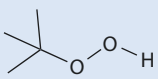
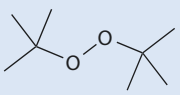
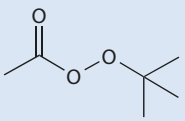
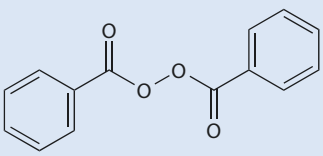


Abb. 17.72 Thermischer Zerfall von Dibenzoylperoxid in Benzoyloxyradikale

Tab. 17.6 Lager-, Halbwertszeit- und SADT-Temperaturen organischer Peroxide. Daten aus: Initiators and Reactor Additives for Thermoplastics, AkzoNobel (2010) S. 12ff

Peroxid	Max. Lagertemperatur [°C]	Halbwertszeittemperaturen [°C]			SADT-Temperatur [°C]	Lieferform und Peroxidgehalt
		10 h	1 h	1 min		
 ***tert*-Butylhydroperoxid**	35	164	185	227	80	Lösung in Wasser 70 %
 **Di-*tert*-butylperoxid**	<40	121	141	183	50	Flüssigkeit 98 %
 ***tert*-Butylperoxyacetat**	10	100	119	157	70	Lösung in Aliphaten 50 %
 **Dibenzoylperoxid**	40	71	91	132	80	wasser-feuchtes Pulver

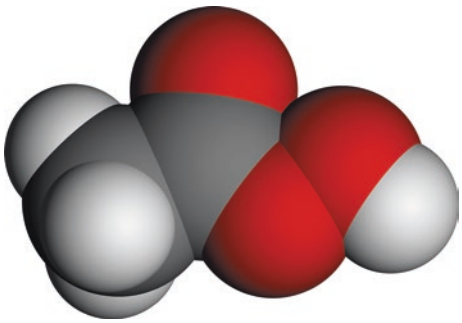


Abb. 17.73 Peroxyessigsäure (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot)

Abb. 17.74 Dibenzoylperoxid

17.6.3 Typische Vertreter – Peroxyessigsäure, Dibenzoylperoxid

17.6.3.1 Peroxyessigsäure

Peroxyessigsäure ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von –8 °C. Peroxyessigsäure kann in jedem Verhältnis mit Wasser gemischt werden. Mit zunehmender Konzentration nimmt das Explosionspotenzial von Peroxyessigsäure zu. So detoniert 60-%ige Peroxyessigsäure bereits bei 20 °C, während 20-%ige Peroxyessigsäure sich erst ab 112 °C explosiv zersetzt. Im Handel erhältlich ist Peroxyessigsäure bis zu einem Gehalt von 40 %.

Peroxyessigsäure (Abb. 17.73) ist eine stark oxidierende Chemikalie und wird als Bleichmittel in der Papier- und Textilindustrie eingesetzt. Außerdem wird Peroxyessigsäure in einer Konzentration von 1 % zur Desinfektion von chirurgischen Instrumenten und zur Flächendesinfektion gegen Keime, Pilze und Viren verwendet.

Peroxyessigsäure kann durch Umsetzung von konzentrierter Essigsäure, sog. Eisessig, mit Wasserstoffperoxid hergestellt werden ($CH_3COOH + H_2O_2 \rightarrow CH_3COOOH + H_2O$).

17.6.3.2 Dibenzoylperoxid

Dibenzoylperoxid ist ein farbloser, kristalliner, wasserunlöslicher Feststoff. Wie andere feste Peroxide reagiert es in wasserfreiem Zustand auf Schlag, Reibung oder Feuer explosiv. Zur Phlegmatisierung (*Stabilisierung*) wird Dibenzoylperoxid mit Phthalsäureestern abgemagert.

Dibenzoylperoxid (Abb. 17.74) dient als Initiator bei der radikalischen Polymerisation (▶ Abschn. 22.1.1.1) und ist ein starkes Oxidationsmittel. Es kann aus Benzoylchlorid und Wasserstoffperoxid hergestellt werden (Abb. 17.75).

17.6.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Epoxidbildung, thermischer Zerfall

Abbildung 17.76 gibt einen Überblick über die Reaktionen von Peroxiden.

Ein Vorteil von organischen Peroxiden ist ihre gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Kurzkettige Peroxide sind auch in Wasser gut löslich. Peroxysäuren wie Peroxyessigsäure werden z. B. zur Epoxidierung von Alkenen wie Propen eingesetzt. Dabei wird ein Sauerstoffatom des Peroxids auf das Alken übertragen, wodurch ein Epoxid gebildet wird.

Mithilfe der Baeyer-Villiger-Reaktion können Ketone in Ester überführt werden. Kommerziell am wichtigsten ist die großtechnische Herstellung von ε-Caprolacton aus Cyclohexanon durch Oxidation mit Peroxyessigsäure. Der ringförmige Ester, eine farblose Flüssigkeit, ist Grundstoff für die Herstellung von Polycaprolacton, einem biologisch abbaubaren Kunststoff.

Zur Initiation der Polymerisation von Alkenen (▶ Abschn. 22.1.1.1) dienen sogenannte Radikalstarter wie Dibenzoylperoxid. Bei Erwärmung der Polymerisationslösung zerfällt die O-O-Bindung homolytisch, wodurch zwei Benzoyloxyradikale entstehen. Das Sauerstoffatom des Radikals mit ungepaartem Elektron aktiviert die π-Doppelbindung eines Monomermoleküls wie z.B. von Styrol und startet dadurch die Polymerisation (Abb. 17.76, unten).

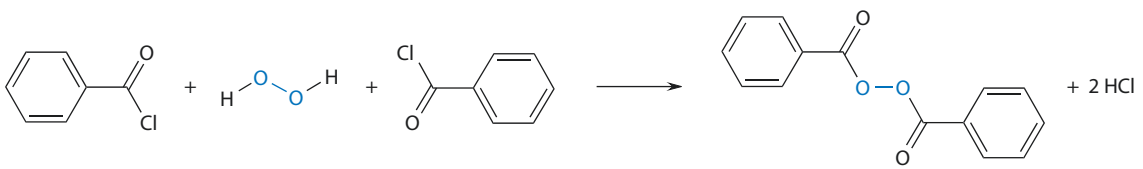


Abb. 17.75 Synthese von Dibenzoylperoxid

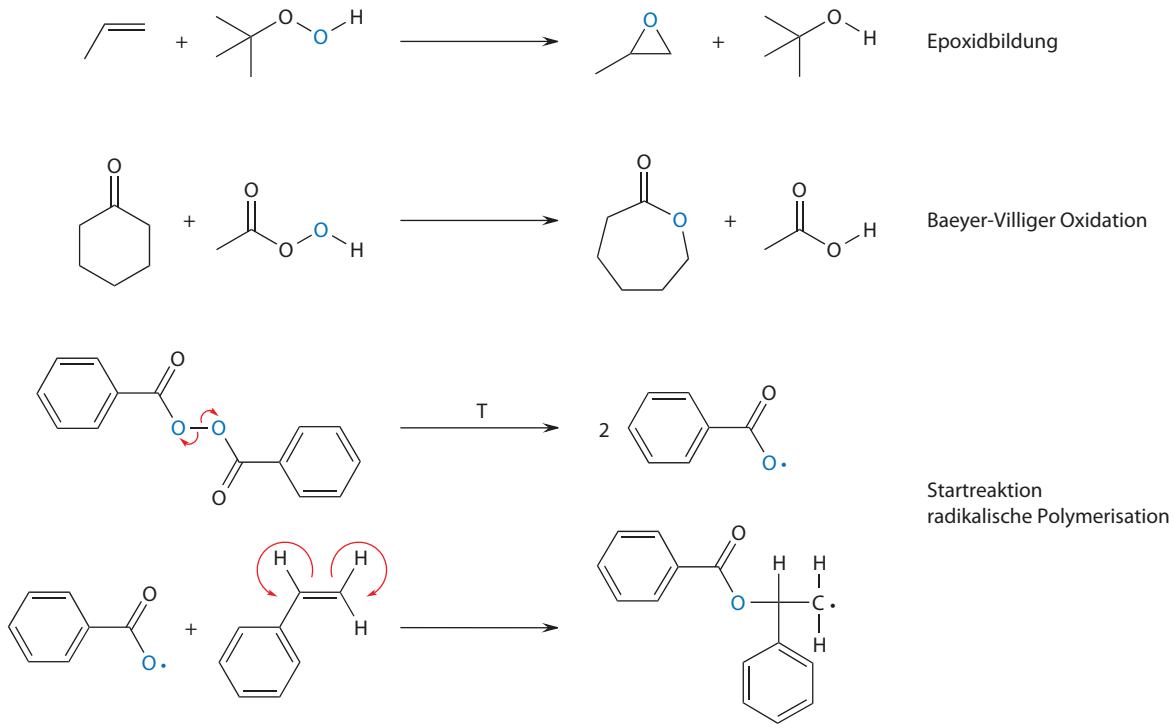


Abb. 17.76 Chemisches Reaktionsverhalten organischer Peroxyverbindungen

17.7 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Funktionelle Gruppe, Alkanole, Alkohole, Vergällungsmittel, Phenole, Verseifung, Alkanale, Aldehyde, nucleophile Addition, Aldolreaktion, Alkanone, Ketone, Carbonsäuren, Fettsäuren, Veresterung, Ester, Alkoxyalkane, Ether, Williamson-Ethersynthese, Peroxide, Halbwertszeittemperatur, Baeyer-Villiger-Oxidation

Verständnisfragen

Übung 1
Geben Sie einen Überblick über organische Sauerstoffverbindungen und deren funktionelle Gruppen. Was ist eine funktionelle Gruppe? Welche Arten an Bindungen kann Sauerstoff mit Kohlenstoff eingehen?

Übung 2
Was sind primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole? Wie verhalten sich diese bei Oxidation mit Luft?

Übung 3
Die nucleophile Addition an Carbonylverbindungen ist ein wichtiger Reaktionstyp in der organischen Chemie. Beschreiben Sie den Mechanismus!

Übung 4
Was ist der Unterschied zwischen Aldoladdition und Aldolkondensation? Führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 5
Warum weisen Alkanone (Ketone) geringere Siedepunkte und Wasserlöslichkeit auf als Alkohole vergleichbarer molarer Masse?

Übung 6
Erklären Sie, warum die Säurestärke in der Reihe Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure zunimmt? Machen Sie sich mit dem pK_S-Wert als Maß für die Säurestärke vertraut.

Übung 7
Was versteht man unter Fettsäuren? Was ist der Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren?

Übung 8
Beschreiben Sie zwei Synthesewege zur Herstellung von Ethern! Warum dürfen Diethylether, Diisopropylether und Tetrahydrofuran nicht destilliert werden?

Übung 9
Peroxide sind temperaturlabile Verbindungen? Was ist die SADT-Temperatur und warum darf diese beim Lagern von Peroxiden keinesfalls überschritten werden?

Übung 10
Mit der Baeyer-Villiger-Oxidation können Ketone in Ester transformiert werden. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Organische Stickstoffverbindungen – Stickstoff steigert die Reaktivität

18.1 Amine – Derivate des Ammoniaks – 487
18.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 487
18.1.2 Physikalische Eigenschaften – 487
18.1.3 Herstellung und typische Vertreter – Anilin, Pyridin, Alkaloide – 488
18.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Basizität, Neutralisation, Amidbildung – 490

18.2 Carbonsäureamide – formales Neutralisationsprodukt von Carbonsäure und Amin – 492
18.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 492
18.2.2 Typische Vertreter – Dimethylformamid, Harnstoff, Caprolactam – 492
18.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Hydrolyse, Reduktion – 493

18.3 Nitrile – Derivate der Blausäure – 494
18.3.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 494
18.3.2 Physikalische Eigenschaften – 494
18.3.3 Herstellung und typische Vertreter – Acetonitril, Acrylnitril – 495
18.3.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Reduktion zu Aminen – 496

18.4 Isocyanate – hochreaktive Verbindungen für die Kunststoffindustrie – 496
18.4.1 Funktionelle Gruppe – 497
18.4.2 Physikalische Eigenschaften – 497
18.4.3 Herstellung und typische Vertreter – TDI, MDI, HDI – 497
18.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Urethanbildung und Dimerisierung – 497

18.5 Azo-, Diazo- und Diazoniumverbindungen – funktionelle Gruppen mit zwei N-Atomen – 498
18.5.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 498
18.5.2 Physikalische Eigenschaften – 499
18.5.3 Typische Vertreter – AIBN, Azofarbstoffe, Diazomethan – 499
18.5.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Methylierung, Azokupplung, Sandmeyer-Reaktion – 500

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_18

18.6 Nitroverbindungen – je mehr Nitrogruppen, desto explosiver – 501
18.6.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 501
18.6.2 Physikalische Eigenschaften – 501
18.6.3 Herstellung und typische Vertreter – Nitromethan, Nitrobenzol, TNT – 501
18.6.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Reduktion zu Aminen – 502

18.7 Lernkontrolle – 503

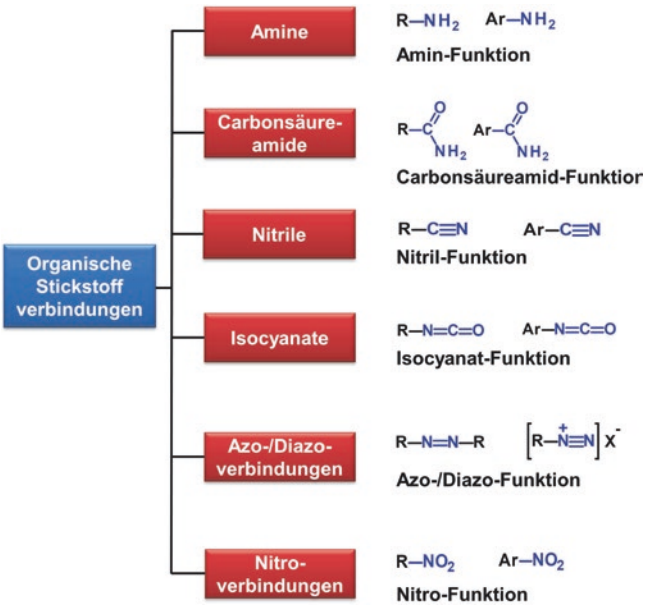


Abb. 18.1 Wichtige organische Stickstoffverbindungen mit funktioneller Gruppe

Dem Element Stickstoff (N) kommt in der belebten Welt hohe Bedeutung zu, da es als zentraler Bestandteil von Aminosäuren, Proteinen und Desoxyribonucleinsäure (engl. *deoxyribonucleic acid*, DNA) die Vielfalt des Lebens erst ermöglicht. Abbildung 18.1 zeigt wichtige Verbindungsklassen mit stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen.

Als Element der 15. Gruppe (5. Hauptgruppe) verfügt Stickstoff über fünf Valenzelektronen, sodass es noch drei Atombindungen mit organischen Resten (R) ausbildet, um die energetisch günstige Edelgaskonfiguration (Elektronenoktett) zu erzielen.

18.1 Amine – Derivate des Ammoniaks

Amine können als Derivate des Ammoniaks (NH_3) angesehen werden. Je nach Anzahl der durch organische Reste substituierten H-Atome werden sie als primäre, sekundäre oder tertiäre Amine bezeichnet. Es besteht sogar die Möglichkeit, dass das N-Atom vier Valenzbindungen mit organischen Resten eingeht. Das N-Atom hat dann eine komplette Elektronenachterschale und trägt eine positive Formalladung. Solche Verbindungen weisen salzartigen Charakter auf und werden als **quartäre Ammoniumsalze** bezeichnet (Abb. 18.2, rechts).

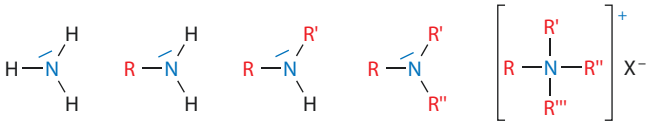


Abb. 18.2 Ammoniak, primäres Amin, sekundäres Amin, tertiäres Amin, quartäres Ammoniumsalz (von links nach rechts)

18.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Abbildung 18.3 zeigt eine Anzahl stickstoffhaltiger organischer Verbindungen. Wie werden diese eindeutig benannt?

Benennung stickstoffhaltiger Verbindungen

- Bestimmung der längsten fortlaufenden Kohlenstoffkette, die die Aminfunktion trägt. Anhängen des Suffixes -amin, z. B. Methanamin.
- Bei sekundären und tertiären Aminen bildet der längste Alkylrest den Stamm. Weitere Reste werden der Stammverbindung als *N*-Alkyl vorangestellt, z. B. *N*-Ethyl-*N*-methylpropanamin.
- Die Stellung der Aminfunktion wird durch die Positionsnummer des tragenden C-Atoms präzisiert. Dabei wird so gezählt, dass die Positionsnummer möglichst klein ist, z. B. Butan-2-amin. Bei endständiger Aminfunktion wird die Positionsnummer 1 weggelassen, z. B. Butanamin.
- Bei Verbindungen mit mehr als einer NH_2-Funktion werden mehrere Positionsnummern und die entsprechenden griechischen Zahlenwörter (di, tri, tetra, …) vor die Endung -amin gesetzt, z. B. Butan-1,3-diamin.
- Bei quartären Ammoniumverbindungen werden alle Kohlenwasserstoffreste als Substituenten aufgeführt, z. B. Trimethylbutylammoniumchlorid.
- Aromatische Amine werden als Aniline bezeichnet.
- Heterocyclische Stickstoffverbindungen haben meist Trivialnamen wie Pyridin, Pyrimidin, etc.

Das N-Atom in Aminverbindungen ist mit Ausnahme von aromatischen Heterocyclen sp^3-hybridisiert und weist somit tetraedrische Konfiguration auf (Abb. 18.4). Drei der vier Tetraederecken sind mit C-Atomen oder H-Atomen besetzt. Die vierte Ecke beheimatet das nichtbindende Elektronenpaar des N-Atoms.

18.1.2 Physikalische Eigenschaften

Alkylamine haben einen unangenehmen, fischartigen Geruch. Siedepunkt und Wasserlöslichkeit werden stark vom Substitutionsgrad der Amine beeinflusst. Primäre und sekundäre Amine können intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Da Stickstoff eine geringere Elektronegativität aufweist als Sauerstoff, sind die Wasserstoffbrückenbindungen etwas schwächer als die von Alkoholen. Folglich liegen die Siedepunkte von Aminen unter denen der Alkohole und eher im Bereich von Aldehyden und Ketonen vergleichbarer molarer Masse. Generell sind Amine mit bis zu vier C-Atomen in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, ab sieben C-Atomen ist die Wasserlöslichkeit bereits sehr gering.

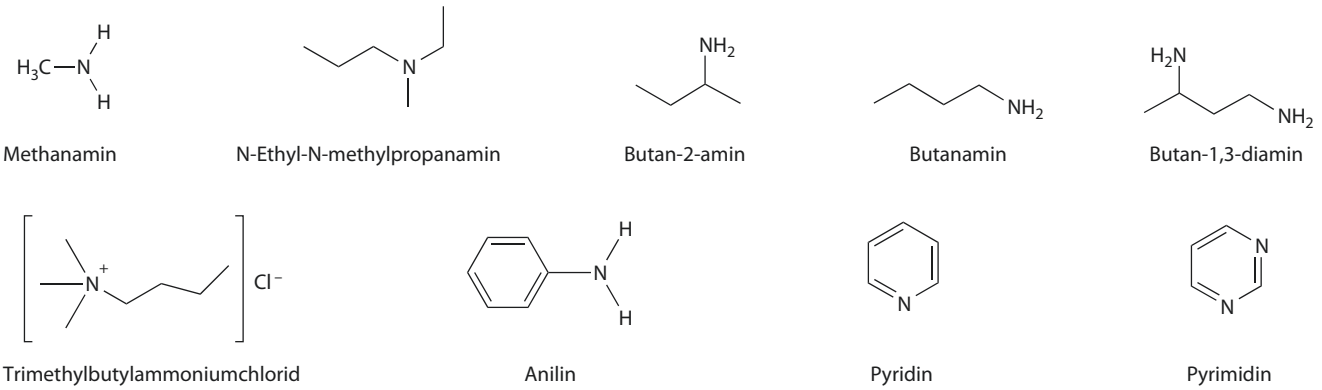


Abb. 18.3 Stickstoffhaltige organische Verbindungen

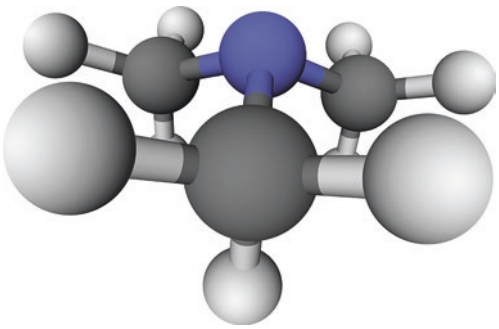


Abb. 18.4 Tetraedrische Struktur von Trimethylamin (C – anthrazit, H – grauweiß, N – blau)

Das freie Elektronenpaar verleiht Aminen basischen und nucleophilen Charakter. Protonen können sich an das freie Elektronenpaar addieren, wodurch Ammoniumsalze entstehen. Der basische Charakter ist umso stärker ausgeprägt, je höher die Elektronendichte am N-Atom ist. Somit steigt die Basizität in der Reihenfolge Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin zu Trimethylamin hin an.

Quartäre Ammoniumverbindungen sind salzartig und somit in der Regel Feststoffe. Da quartäre Ammoniumverbindungen besser wasserlöslich sind als die korrespondierenden tertiären Amine, werden Medikamente auf Aminbasis meist als Ammoniumsalze vermarktet und verabreicht.

Physikalische Eigenschaften wichtiger Amine sind in Tab. 18.1 zusammengefasst.

18.1.3 Herstellung und typische Vertreter – Anilin, Pyridin, Alkaloide

Es gibt zahlreiche Syntheserouten zu Aminen (Abb. 18.5). Umsetzung von Ammoniak mit Bromkohlenwasserstoffen (R-Br) ergibt im ersten Schritt ein primäres Amin. Da das entstandene Amin ebenfalls ein nucleophiles nichtbindendes Elektronenpaar aufweist, erfolgt weitere Alkylierung des Amins, sodass nach diesem Verfahren ein Gemisch von primären, sekundären und tertiären Aminen sowie quartäres Ammoniumverbindungen entsteht. Die Reaktion wird unter Druck in alkoholischer Lösung durchgeführt. Durch Destillation und Kristallisation kann das Reaktionsgemisch aufgetrennt werden.

Tab. 18.1 Typische Amine – Verwendung, Basizität, molare Masse, Siedepunkt und Schmelzpunkt. Daten aus: GESTIS Stoffdatenbank des IFA

IUPAC-Name (Trivialname)	Verwendung	Basizität pK_B	Molare Masse [g/mol]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Methanamin (Methylamin)	Zwischenprodukt für Farbstoffe, Pharmazeutika und Lösemittel	3,4	31,1	–6/–94
N-Methylmethanamin (Dimethylamin)	Zwischenprodukt für Detergenzien und Pflanzenschutzmittel	3,3	45,1	7/–92
N,N-Dimethylmethanamin (Trimethylamin)	Ausgangsprodukt für quartäre Ammoniumsalze z. B. für Ionenaustauscher	4,2	59,1	3/–117
N,N-Diethylethanamin (Triethylamin)	Lösemittel, Raketentreibstoff, Katalysator, Grundstoff für Farben	3,2	101,2	89/–115
Tetramethylammoniumchlorid	Fracking-Hilfsstoff, Detergenzien	n.z.	109,6	420 (Zers.)
Anilin	Grundstoff für Farben und Kunstfasern	9,4	93,1	184/–6
Pyridin	Lösemittel, Cokatalysator, Zwischenprodukt für Pharmazeutika und Pflanzenschutzmittel	8,8	79,1	115/–42

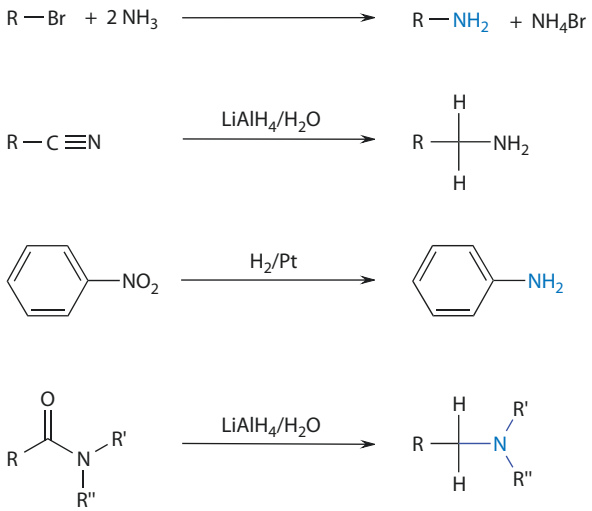


Abb. 18.5 Syntheserouten zu Aminen

Die Reduktion von Nitrilen (R-CN, ▶ Abschn. 18.3) und organischen Nitroverbindungen (R-NO_2, ▶ Abschn. 18.6) mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) und anschließender Hydrolyse oder katalytischer Hydrierung führt selektiv zu primären Aminen. Durch Reduktion von Säureamiden (R-CONR′R″, ▶ Abschn. 18.2) können gezielt sekundäre (R′=H) oder tertiäre Amine hergestellt werden.

18.1.3.1 Anilin

Anilin ist das einfachste aromatische Amin (Abb. 18.6). Es ist eine blassgelbe, viskose Flüssigkeit, die sich unter Lufteinwirkung dunkel färbt. Anilin hat einen charakteristischen Geruch und zersetzt sich bei 200 °C zu korrosiven Dämpfen, die Ammoniak und Stickoxide enthalten. Die Löslichkeit von Anilin in Wasser ist gering, in organischen Lösemitteln gut.

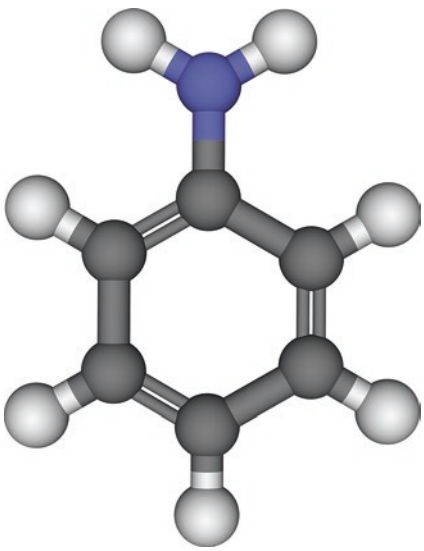


Abb. 18.6 Anilin – einfachstes aromatisches Amin (C – anthrazit, H – grauweiß, N – blau)

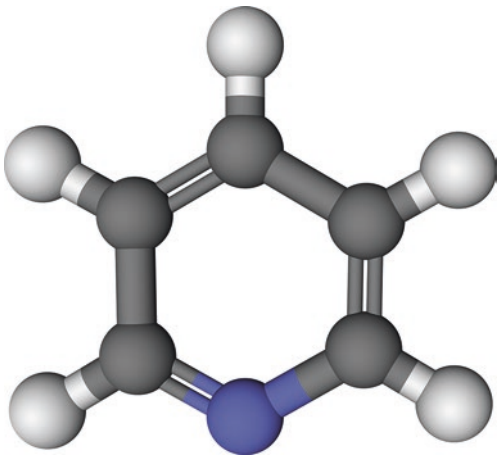


Abb. 18.7 Pyridin – eine heteroaromatische Verbindung

Anilin ist Bestandteil des Steinkohlenteers und wird großtechnisch durch katalytische Hydrierung von Nitrobenzol (Abb. 18.5, dritte Gleichung) hergestellt. Der weltweite Bedarf an Anilin beträgt 6 Mio. Jahrestonnen.

Anilin ist Zwischenprodukt für Farbstoffe wie Anilinschwarz, Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel und insbesondere für Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), das zur Herstellung von Polyurethanen (▶ Abschn. 22.2.10) benötigt wird.

18.1.3.2 Pyridin

Pyridin (Abb. 18.7) ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Beim Verbrennen bilden sich Stickoxide, Blausäure und Amine. Pyridin löst sich in Wasser und organischen Lösemitteln.

Pyridin kommt im Steinkohlenteer bis zu 0,1 % vor und kann daraus durch Destillation gewonnen werden. In der chemischen Industrie wird es als Lösemittel und zur Herstellung von Pharmazeutika und Herbiziden eingesetzt. Pyridin ist gesundheitsschädlich und verursacht Kopfschmerzen und Übelkeit. Der MAK-Wert beträgt 5 ppm.

18.1.3.3 Ionische Flüssigkeiten

Klassischerweise gibt es unpolare organische (Benzol, Hexan) und polare wässrige Lösemittel (Wasser). Ionische Flüssigkeiten, die sowohl organisch als auch polar sind, stellen eine neue Generation von Lösemitteln dar. Durch Kombination sperriger organischer quartäres Ammoniumverbindungen mit entsprechenden anorganischen Anionen ist es gelungen, Verbindungen zu realisieren, die selbst bei Raumtemperatur kein Kristallgitter ausbilden und flüssig bleiben. Ein Beispiel ist Butylmethylimidazolium-tetrafluoroborat (Abb. 18.8).

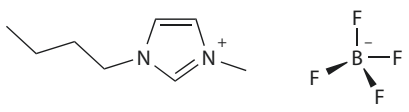


Abb. 18.8 Butylmethylimidazolium-tetrafluoroborat – sperrige Ionen verhindern die Kristallisation bei Raumtemperatur

Abb. 18.9 Ionische Flüssigkeiten (© BASF SE, 2016)

Schmelzpunkt, Viskosität und Lösepotenzial können durch Variation des Alkylrestes im Ammoniumgrundkörper und durch Wahl des Anions gezielt beeinflusst werden („Designer-Solvent"). In ionischen Flüssigkeiten gelöste Stoffe werden letztendlich durch Extraktion mit unpolaren organischem Lösemittel und anschließender Destillation isoliert.

Anwendung finden ionische Flüssigkeiten (Abb. 18.9) als Reaktionsmedium für Hochtemperatursynthesen, Extraktionsmittel für Metalle und Schwefel, zur galvanischen Abscheidung von Alkalimetallen und als einzigartiges Lösemittel für Cellulose. Vorteilhaft wirkt sich dabei ihre thermische Stabilität, niedriger Dampfdruck, selektive Löseeigenschaften und Nichtbrennbarkeit aus.

18.1.3.4 Alkaloide

Alkaloide sind organische Stickstoffverbindungen natürlichen Ursprungs von komplizierter chemischer Struktur mit meist basischem Charakter und hoher physiologischer Wirkung. Viele Alkaloide sind Pflanzenbestandteile, die als zentralen Strukturbestandteil einen Stickstoffheterocyclus aufweisen (Abb. 18.10).

Alkaloide schützen aufgrund ihres bitteren Geschmacks Pflanzen vor natürlichen Feinden. Sie wirken generell nervenanregend, krampflösend und blutdrucksteigernd, können aber auch hochgiftig sein. Alkaloide wurden seit jeher als Medikamente oder Schönheitsmittel genutzt. Beispielsweise träufelten sich früher Adelsdamen alkaloidhaltigen Tollkirschenextrakt in die Augen, um die Pupillen zu erweitern.

Bekannte Suchtmittel wie Nicotin (Tabakpflanze), Cocain (Kokastrauch), Heroin und LSD (Mutterkorn) sind ebenfalls Alkaloide. **Nicotin** ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die sich in Wasser löst. Nicotin wurde früher als Pflanzenschutzmittel und Insektizid gegen z. B. Hundeflöhe eingesetzt (Abb. 18.11). Der Rauch einer Zigarette enthält ca. 10 mg Nicotin, das allerdings schnell im Köper verteilt und abgebaut wird, sodass die akute toxische Wirkung des Nicotins nicht zur Geltung kommt. Verschluckt dagegen ein Kleinkind eine Zigarette, kann dies zum Tode führen.

Cocain diente im 19. Jahrhundert als lokales Betäubungsmittel und wird heute noch für Augenoperationen verwendet. Es zählt zu den Modedrogen, weil es zur Steigerung des Selbstwertgefühls und Leistungsvermögens führt. Allerdings erkauft man sich das euphorische Gefühl schnell durch psychische Abhängigkeit, persönliche Enthemmung und Erschöpfungszustand. **Heroin** wirkt entspannend, schmerzlösend, bewusstseinsmindernd und stark euphorisierend, aber führt zu Realitätsverlust. Es hat höchstes Suchtpotenzial, sodass in kürzester Zeit Abhängigkeit, Persönlichkeitsveränderung und soziale Verelendung die Folgen sind. Außerdem ist ein hohes Risiko einer Überdosierung mit tödlichem Ausgang gegeben.

18.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Basizität, Neutralisation, Amidbildung

Das Reaktionsverhalten von Aminen wird insbesondere durch ihr basisches Verhalten bestimmt. Die Stärke der Basizität korreliert mit der Elektronendichte am N-Atom. Elektronenschiebende Substituenten (z. B. Alkyl, R) erhöhen den basischen Charakter, während elektronenziehende Gruppen (Phenyl, Ph) die Elektronendichte erniedrigen. Aromatische Amine wie Anilin sind schwache Basen, da das freie Elektronenpaar des N-Atoms in Resonanz tritt mit den π-Elektronen des aromatischen Phenylrestes, was zur Absenkung der Elektronendichte am Stickstoff führt. Die Stärke der Basizität wird durch den pK_B-Wert beschrieben (Tab. 18.1). Je kleiner der pK_B-Wert, desto stärker der basische Charakter des Amins, desto weiter ist das Gleichgewicht zur Seite des Hydroxidanions verlagert (Abb. 18.12, erste Gleichung).

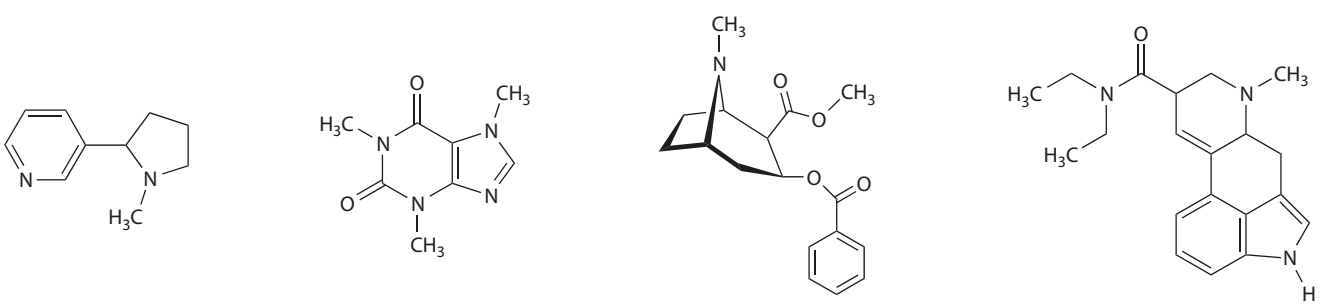


Abb. 18.10 (Von links nach rechts) Nicotin, Coffein, Cocain, Lysergsäurediethylamid (LSD) – Alkaloide mit z. T. hohem Suchtpotenzial

„Engelrein ist sein Gefieder!
Aber Schrupp wird eingezwängt.
In ein Faß voll Tabakslauge
Tunkt man ihn mit Haut und Haar,
Ob er gleich sich heftig sträubte
Und durchaus dagegen war.
Drauf so wird in einem Stalle
Er mit Vorsicht internirt
Bis, was man zu tadeln findet,
So allmählig sich verliert.“
(Wilhelm Busch, Pater Filucius, 1872 Bassermann Verlag)

Abb. 18.11 Was Wilhelm Busch bereits wusste – Tabakslauge wirkt gegen Hundeflöhe

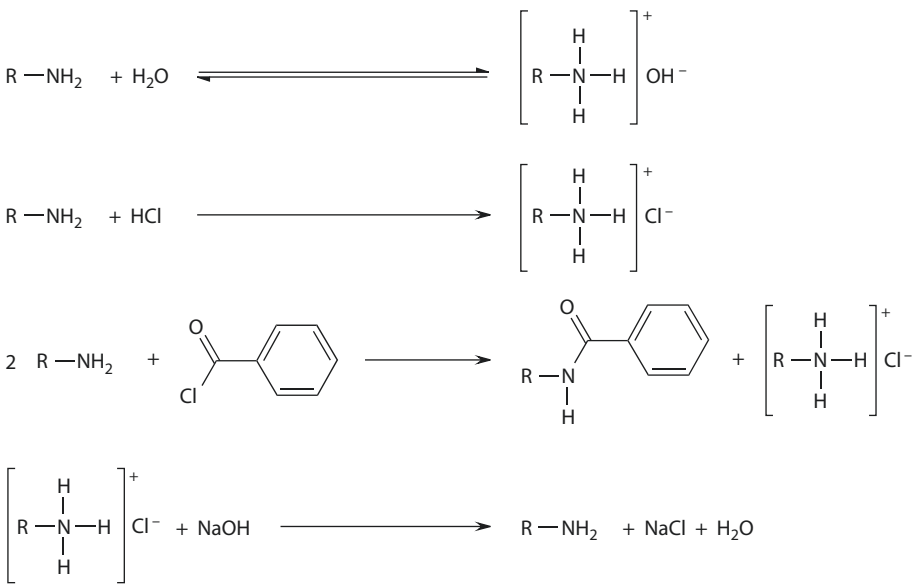


Abb. 18.12 Das chemische Reaktionsverhalten von Aminen wird von deren basischen Charakter bestimmt

Mit starken Säuren wie Salzsäure erfolgt eine klassische Säure-Base-Reaktion, wobei Alkylammoniumchloride entstehen.

Die Reaktion von Säurechloriden wie Benzoylchlorid (PhCOCl) mit einem Überschuss an Amin ergibt Säureamide (PhCONHR). Das freigesetzte Molekül Chlorwasserstoff (HCl) reagiert mit überschüssigem Amin zu Alkylammoniumchlorid weiter.

Generell gilt, dass starke Basen schwache Basen aus Salzen verdrängen. Folgerichtig wird bei der Umsetzung von organischen Ammoniumsalzen mit Natriumhydroxid (starke Base) Amin (schwache Base) freigesetzt (Abb. 18.12, letzte Gleichung).

18.2 Carbonsäureamide – formales Neutralisationsprodukt von Carbonsäure und Amin

Carbonsäureamide entstehen bei der Reaktion von Carbonsäurechloriden oder Carbonsäureanhydriden mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen. Die Reste R können Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Substituenten sein. Weist das Amin einen Phenylrest auf (z. B. $R' = C_6H_5$) spricht man von Carbonsäureaniliden (Abb. 18.13).

Carbonsäureamide haben große pharmakologische und biochemische Bedeutung. So weist das Antibiotikum Penicillin eine Carbonsäureamidstruktur auf (▶ Abschn. 18.2.2). In Proteinen verknüpfen Carbonsäureamidbindungen, sogenannte Peptidbindungen (▶ Abschn. 20.2.1.1) die einzelnen Aminosäuren zu einer Polymerkette.

18.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Da die drei Atome der Säureamidfunktion C, N und O sp^2-hybridisiert sind, bilden sie mit den α-ständigen Atomen der R-Substituenten eine planare Struktur (Abb. 18.14). Zusammen mit der Beobachtung, dass das nichtbindende Elektronenpaar des N-Atoms keine basische Wirkung aufweist und der C-N-Abstand mit 133 pm deutlich kürzer ist als beispielsweise in Trimethylamin (145 pm), muss von einer Mesomeriestabilisierung der

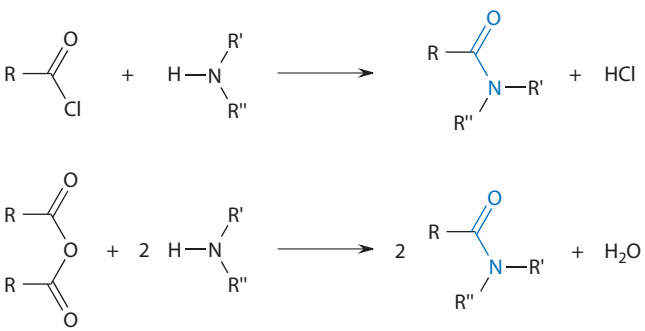


Abb. 18.13 Herstellung von Carbonsäureamiden aus Carbonsäurechlorid oder Carbonsäureanhydrid

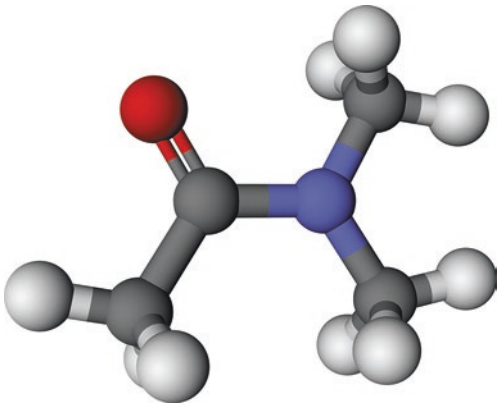


Abb. 18.14 Planare Struktur von *N,N*-Dimethylethanamid (C – schwarz, H – grauweiß, N – blau, O – rot)

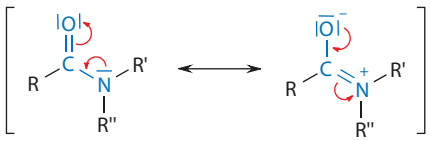


Abb. 18.15 Mesomeriestabilisierung der Carbonsäureamidgruppe verringert die Basizität des N-Atoms

Carbonsäureamidfunktion ausgegangen werden (Abb. 18.15). Ein weiterer Beleg für eine wenigstens partielle Doppelbindung zwischen C- und N-Atom ist die fehlende freie Drehbarkeit um die C-N-Bindungsachse.

Je nachdem, ob das N-Atom keinen, einen oder zwei organische Substituenten aufweist, spricht man von Carbonsäureamiden, *N*-Alkylcarbonsäureamiden oder *N,N*-Dialkylcarbonsäureamiden. Ist die Säureamidfunktion Bestandteil eines Ringsystems, werden die Verbindungen als **Lactame** bezeichnet (Abb. 18.16, Mitte-rechts).

18.2.2 Typische Vertreter – Dimethylformamid, Harnstoff, Caprolactam

18.2.2.1 Dimethylformamid

N,N-Dimethylformamid (DMF) ist eine farblose, klare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 155 °C und aminartigem Geruch. Die Dämpfe sind schwerer als Luft und können explosionsfähige Gemische bilden. DMF ist gut in polaren Lösemitteln wie Wasser löslich.

Hauptsächlich wird DMF als Koagulationsmittel zur Herstellung von Polyurethan-Kunstlederprodukten eingesetzt. Außerdem dient es als Extraktionssolvens für Benzol und Butadien in der Petrochemie. Dimethylformamid ist außerdem ein gutes Lösemittel für Kunststoffe wie PVC, Polyurethane, Polyamide und Epoxidharze. Dimethylformamid reizt Haut, Augen und Atemwege. Es wird über die Haut aufgenommen und wirkt als Lebergift.

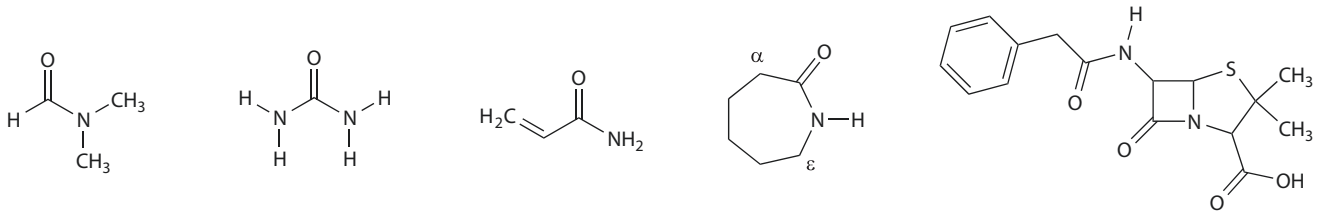


Abb. 18.16 *N,N*-Dimethylformamid (DMF), Harnstoff, Acrylamid, ε-Caprolactam, Penicillin G (von links nach rechts)

18.2.2.2 Harnstoff

Harnstoff (IUPAC-Name Kohlensäurediamid) ist ein farbloser, geruchloser, kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 133 °C (Abb. 18.17) Chemisch gesehen ist es ein zweifaches Amid (Diamid) der Kohlensäure (H_2CO_3). Harnstoff löst sich gut in polaren Lösemitteln wie Wasser und Methanol, aber nicht in apolaren Lösemitteln wie Hexan.

Harnstoff (Stickstoffgehalt ca. 47 %) ist der weltweit bedeutendste Stickstoffdünger. So wurden 2011 ca. 175 Mio. Tonnen Harnstoffdünger aber nur 100 Mio. Tonnen Nitratdünger auf Feldern und Wiesen ausgebracht. Weltweit werden ca. 200 Mio. Tonnen Harnstoff durch Umsetzung von Ammoniak mit Kohlendioxid produziert (Abb. 18.18).

Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd ergibt Harnstoff-Formaldehydharze (Melaminharze), die z. B. als Bindemittel für Spanholzplatten, Furniere, Lackharze etc. Verwendung finden.

Harnstoff ist Endprodukt des Proteinstoffwechsels. So scheidet der Mensch ca. 20 g Harnstoff pro Tag über den Urin aus. Harnstoff hilft der Haut, Feuchtigkeit zu binden und wird deshalb in Cremes (1–2 %) als Feuchtigkeitsspender verwendet. In erhöhter Konzentration werden Harnstoffcremes zur Behandlung von Schuppenflechte und Neurodermitis eingesetzt.

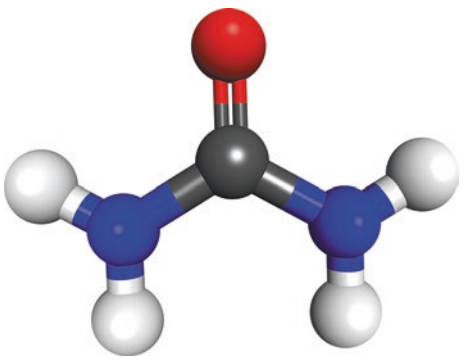


Abb. 18.17 Harnstoff, eine wertvolle Stickstoffquelle für Pflanzen (C – schwarz, N – blau, O – rot, H – weiß)

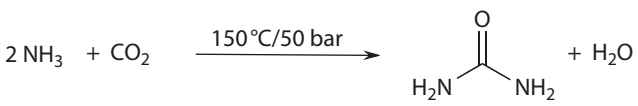


Abb. 18.18 Großindustrielle Herstellung von Harnstoff

18.2.2.3 Caprolactam

Moleküle, die sowohl eine Säurefunktion (-COOH) als auch eine Aminfunktion aufweisen, können intramolekulare Säureamide, sogenannte **Lactame** bilden.

Caprolactam ist ein schneeweißer, kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 69 °C. Es ist hygroskopisch und gut in Wasser löslich. ε-Caprolactam wird aus Cyclohexanon durch Umsetzung mit Hydroxylamin zu Cyclohexanoxim und anschließender Umlagerung unter drastisch sauren Bedingungen (Oleum, rauchende Schwefelsäure) erhalten (Abb. 18.19). Der griechische Buchstabe ε ist der fünfte Buchstabe des griechischen Alphabets und indiziert, dass die Aminfunktion mit dem fünften C-Atom relativ zur Carboxylfunktion verknüpft ist.

Die weltweite Produktion von ε-Caprolactam (Abb. 18.20) beträgt ca. 5 Mio. Tonnen jährlich. 70 % des Caprolactams werden für die Herstellung von Polyamidfasern (Kleider, Teppiche, Industriefasern) verwendet. Die anderen 30 % gehen in Gusspolyamidteile wie z. B. Ansaugrohre für Automotoren.

18.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Hydrolyse, Reduktion

Wegen der Mesomeriestabilisierung der Säureamidfunktion sind Carbonsäureamide reaktionsträge. Durch das quasi fehlende freie Elektronenpaar am N-Atom zeigen Säureamide keine basische Wirkung. Selbst die Hydrolyse erfolgt erst in Gegenwart konzentrierter Laugen und Säuren bei Temperaturen über 100 °C (Abb. 18.21).

Bei der alkalischen Hydrolyse entsteht freies Amin (R_2N-H) und das Alkalisalz der Carbonsäure, während bei der sauren Hydrolyse Carbonsäure und Alkylammoniumchlorid gebildet wird.

Eine elegante Syntheseroute zu primären Aminen ist die katalytische Hydrierung von Carbonsäureamiden bzw. deren Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

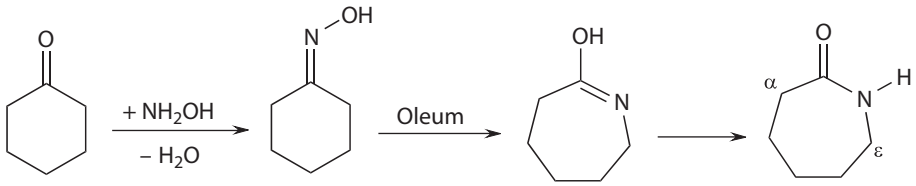


Abb. 18.19 Herstellung von ε-Caprolactam aus Cyclohexanon über Cyclohexanoxim und Ringerweiterung

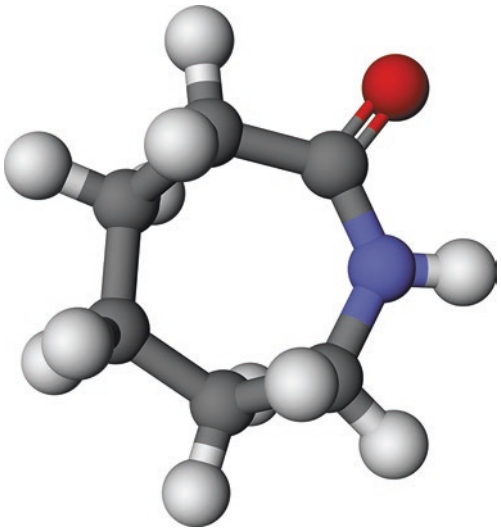


Abb. 18.20 Kugel-Stab-Modell von ε-Caprolactam (C – anthrazit, H – grauweiß, N – blau, O – rot)

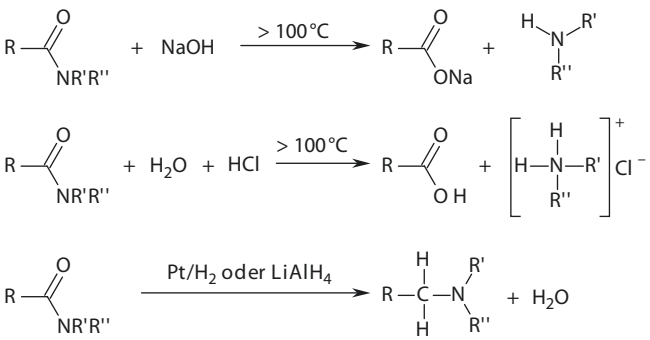


Abb. 18.21 Hydrolyse und Reduktion (letzte Gleichung) von Carbonsäureamiden

18.3 Nitrile – Derivate der Blausäure

Nitrile sind organische Verbindungen mit einer Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung (R–C≡N). Sie können formal als Derivate der Blausäure (H–C≡N) betrachtet werden, weshalb sie früher als Alkylcyanide bezeichnet wurden.

18.3.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Sowohl das C- als auch das N-Atom der Nitrilfunktion sind sp-hybridisiert. Die Nitrilfunktion und das α-ständige Kohlenstoffatom des Substituenten sind deshalb linear angeordnet. Die C≡N-Dreifachbindungslänge ist mit 116 pm deutlich kürzer als die C-N-Einfachbindung in Aminen (147 pm). Die C-C-Einfachbindung in Acetonitril beträgt 146 pm und ist somit kürzer als eine C-C-Einfachbindung in Alkanen (154 pm), aber deutlich länger als C=C-Doppelbindungen (134 pm) (Abb. 18.22).

Verbindungen mit endständiger Nitrilfunktion werden durch Anhängen der Nachsilbe -nitril an den Stammnamen bezeichnet. Dabei wird das C-Atom der Nitrilfunktion zum Stamm dazugezählt. Ist die Nitrilfunktion von untergeordneter Priorität, dann wird diese als Cyansubstituent mit Positionsnummer im Molekülnamen aufgeführt. Einige Beispiele für Nitrile mit ihren Benennungen sind in Abb. 18.23 gezeigt.

18.3.2 Physikalische Eigenschaften

Nitrile können untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, da kein H-Atom in direkter Bindung zu einem elektronegativen Atom vorhanden ist. Jedoch ist die Polarisierung der Nitrilfunktion aufgrund der hohen Elektronegativität des N-Atoms sehr stark, sodass die Siedepunkte von Nitrilen sogar noch etwas höher liegen als die von Alkoholen vergleichbarer molarer Masse.

Nitrile bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen aus. So löst sich Acetonitril in jedem Verhältnis in Wasser.

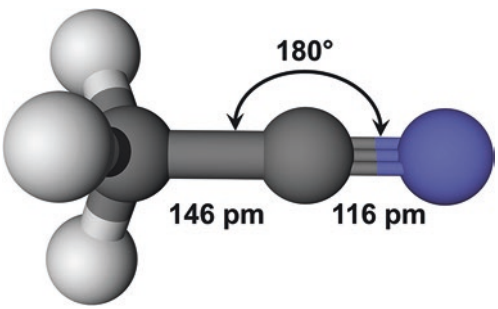


Abb. 18.22 Acetonitril – wichtige Strukturparameter

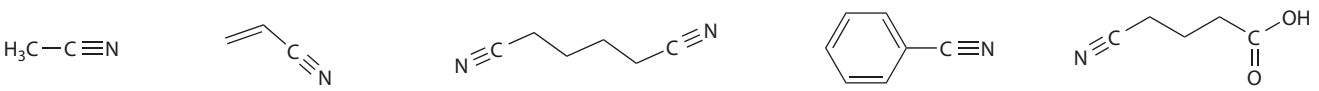


Abb. 18.23 Von links nach rechts: Ethannitril (Acetonitril), Prop-2-ennitril (Acrylnitril), 1,6-Hexandinitril, Benzonitril, 4-Cyanbutansäure

Mit zunehmender C-Anzahl des organischen Rests (R) nimmt der hydrophobe Charakter zu und die Wasserlöslichkeit ab.

18.3.3 Herstellung und typische Vertreter – Acetonitril, Acrylnitril

Wichtige Nitrile mit einen Eigenschaften sind in Tab. 18.2 aufgelistet.

18.3.3.1 Herstellung

Werden Halogenalkane und Kaliumcyanid in Ethanol gelöst unter Rückfluss erwärmt, erfolgt nucleophile Substitution des Halogens durch das Cyanidanion (Abb. 18.24, oberste Gleichung). Die Kohlenstoffkette des resultierenden Nitrils ist um ein C-Atom länger als die des Halogenalkans.

Säureamid und Phosphorpentoxid (P_2O_5) reagieren beim Erwärmen unter Wasserabspaltung zu Nitrilen, die durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden können. Carbonylverbindungen wie Aldehyde und Ketone addieren im sauren Milieu ($pH = 4$) Blausäure unter Bildung von α-Hydroxynitrilen (Abb. 18.24, unten).

18.3.3.2 Acetonitril

Acetonitril (IUPAC-Name Ethannitril) ist eine farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Acetonitril ist in Wasser und den meisten organischen Lösemitteln gut löslich.

Tab. 18.2 Wichtige organische Nitrile – Verwendung, Dichte, Wasserlöslichkeit, Siede- und Schmelzpunkte. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

IUPAC-Name	Verwendung	Dichte [g/ml]	Wasserlöslichkeit [g/100 g]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Ethannitril (CH_3-CN)	Lösemittel, Extraktionssolves für Fettsäuren und Butadien	0,78	vollständig	82/–45
Propannitril (C_2H_5-CN)	Chemischer Synthesebaustein	0,78	10,3	97/–92
Acrylnitril (HC = CH–CN)	Ausgangsstoff für Acrylsäure, Monomer für Kunststoffe	0,81	7,3	77/–82
1,6-Hexandinitril (NC-$(CH_2)_4$-CN)	Vorstufe von Hexamethylendiamin	0,95	5	295/2
Benzonitril (Ph-CN)	Zwischenprodukt für Pestizide, Pharmazeutika, Lösemittel	1,01	1	191/–13

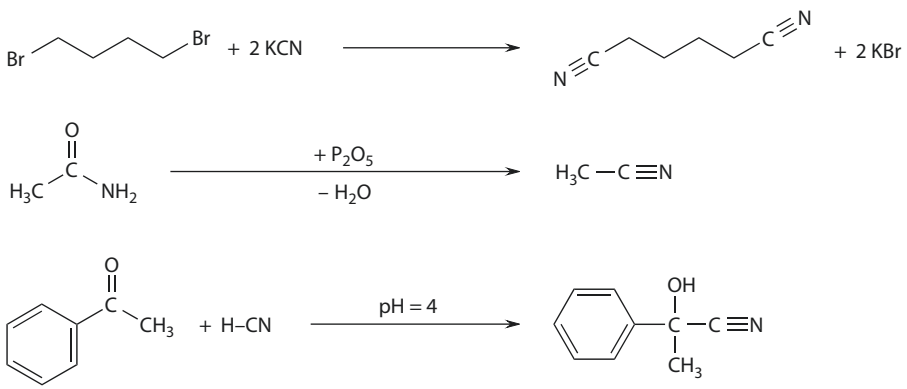


Abb. 18.24 Syntheserouten zu Nitrilen

Acetonitril wird als Lösemittel für Fettsäuren verwendet. Es löst Kunststoffe und Gummi an. In analytischen Labors kommt es als mobile Phase in der HPLC-Chromatographie zum Einsatz.

Beim Verbrennen von Acetonitril entstehen hochgiftige Gase wie Cyanwasserstoff (HCN) und Stickoxide. Dämpfe von Acetonitril sind schwerer als Luft und können sich am Boden ausbreiten, sodass Fernzündung möglich ist. Der MAK-Wert von Acetonitril beträgt 40 ppm.

18.3.3.3 Acrylnitril

Acrylnitril (IUPAC-Name Prop-2-ennitril) ist eine klare, leicht gelbliche, brennbare Flüssigkeit von schwach stechendem Geruch und einem Siedepunkt von 77 °C. Acrylnitril löst sich gut in organischen Lösemitteln, aber nur mäßig in Wasser.

Acrylnitril wird durch katalytische Oxidation von Propen und Ammoniak hergestellt (Abb. 18.25) Das Verfahren wurde in den 1950-er Jahren durch die Firma Standard Oil of Ohio etabliert und ist als SOHIO-Verfahren bekannt.

Acrylnitril (Abb. 18.26) ist ein wichtiges Monomer für die Produktion von Acrylfasern, Kunststoffen und synthetischem Kautschuk. Acrylnitrilpolymere werden zur Herstellung von Kleidung, Verpackungen etc. verwendet und im Automobilbau eingesetzt. Der weltweite Bedarf an Acrylnitril beträgt ca. 6 Mio. Tonnen pro Jahr.

Acrylnitril führt zu Augen- und Schleimhautreizungen. Es besteht Verdacht auf kanzerogene Wirkung beim Menschen.

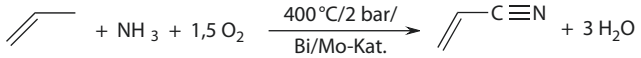


Abb. 18.25 Herstellung von Acrylnitril nach dem SOHIO-Verfahren

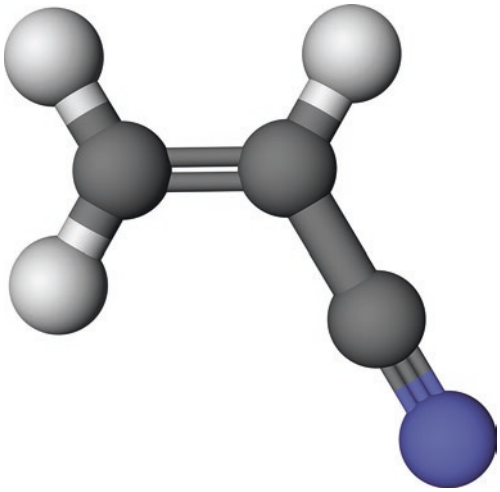


Abb. 18.26 Kugel-Stab-Modell von Acrylnitril (C – anthrazit, N –Blau, H – grauweiß)

18.3.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Reduktion zu Aminen

Typische Reaktionen von Nitrilen sind in Abb. 18.27 dargestellt. Werden Nitrile mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge unter Rückfluss erwärmt, tritt Hydrolyse der Nitrilfunktion ein. Bei saurer Hydrolyse setzt die starke Säure (HCl) die schwache Carbonsäure frei und neutralisiert den entstehenden Ammoniak zu Ammoniumchlorid. Im Falle der alkalischen Hydrolyse setzt die starke Base (NaOH) die schwache Base Ammoniak frei und neutralisiert die resultierende Carbonsäure zum Natriumsalz (Abb. 18.27, 2.Gleichung).

Organische Nitrile, gelöst in Diethylether, können mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) oder durch katalytische Hydrierung zu primären Aminen reduziert werden. Dabei erniedrigt sich die Oxidationszahl des Nitril-C-Atoms von +III auf –I im primären Amin (Abb. 18.27, letzte Gleichung).

18.4 Isocyanate – hochreaktive Verbindungen für die Kunststoffindustrie

Isocyanate weisen die funktionelle Gruppe -N=C=O auf. Sie haben hohe kommerzielle Bedeutung als Härterkomponente für

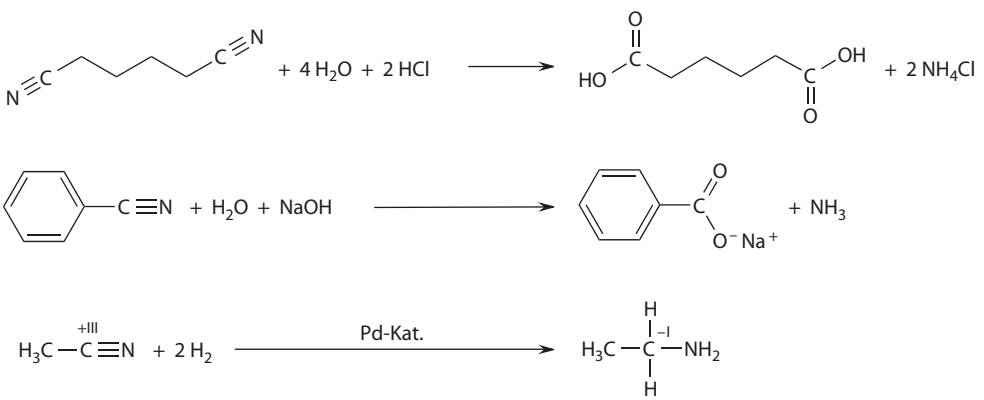


Abb. 18.27 Chemisches Reaktionsverhalten organischer Nitrile

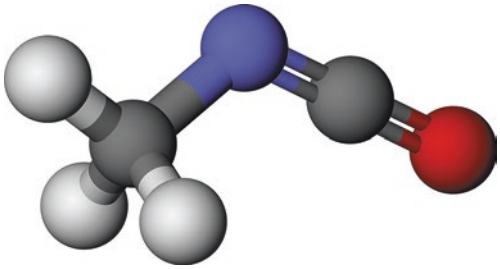


Abb. 18.28 Kalottenmodell von Methylisocyanat (C – anthracit, H – grauweiß, N – blau, O – rot)

die Herstellung von Polyurethanen. Moleküle können eine oder mehrere Isocyanatgruppen enthalten.

18.4.1 Funktionelle Gruppe

Formal sind Isocyanate (R-N=C=O) Ester der Isocyansäure (H-N=C=O). Das C-Atom der Isocyanatfunktion ist sp-hybridisiert, sodass die drei Atome der funktionellen Gruppe linear angeordnet sind. Der organische Rest R bildet einen 120°-Winkel mit der Isocyanatfunktion, da das N-Atom sp^2-hybridisiert ist und somit trigonale Geometrie aufweist (Abb. 18.28).

Sowohl das Stickstoff- (blau) als auch das Sauerstoffatom (rot) ist negativ polarisiert (▶ Abschn. 4.3.1). Das C-Atom (grau) der Isocyanateinheit dagegen ist stark positiv polarisiert (Abb. 18.31).

18.4.2 Physikalische Eigenschaften

Verwendung und Eigenschaften wichtiger Iscyanate sind in Tab. 18.3 zusammengestellt.

18.4.3 Herstellung und typische Vertreter – TDI, MDI, HDI

Die Hauptanwendung von Isocyanaten ist die Herstellung von Polyurethanen (▶ Abschn. 22.2.10). Durch Variation der Basiskomponente (Alkandiol) und des Vernetzers (Diisocyanat) können harte, weiche, lichtechte, wetterfeste etc. Polyurethane, hergestellt werden.

Isocyanate entstehen bei tiefen Temperaturen, wenn Amine mit einem Überschuss an Phosgen ($COCl_2$) umgesetzt werden. Das intermediär gebildete Carbamoylchlorid zerfällt bei Erwärmung in Isocyanat und Chlorwasserstoff (HCl). Die freiwerdende Salzsäure reagiert mit Amin zu Alkylammoniumchlorid ($[RH_3N^+]Cl^-$). Zur Herstellung eines Mols Isocyanat werden somit drei Mol primäres Amin verbraucht, davon zwei Mol zur Neutralisation des freigesetzten Chlorwasserstoffs (Abb. 18.29).

Die Strukturen wichtiger Isocyanate sind in Abb. 18.30 dargestellt.

▪ Toluoldiisocyanat (TDI)

TDI ist eine leicht gelbliche, sehr giftige Flüssigkeit von stark stechendem Geruch. TDI wird meist als Gemisch von 80 % 2,4-Toluoldiisocyanat und 20 % 2,6-Toluoldiisocyanat zur Herstellung von PU-Weichschäumen für die Automobil- und Möbelbranche, Lacken und Beschichtungen eingesetzt. Der weltweite Jahresbedarf beträgt 1,5 Mio. Tonnen.

▪ Methylendiphenyldiisocyanat (MDI)

Kommerziell eingesetztes MDI ist ein Gemisch aus 4,4′-Methylendiphenyldiisocyanat und 2,4′-Methylendiphenyldiisocyanat (Abb. 18.30), ein kristalliner, weißer Feststoff mit niedrigem Dampfdruck. Polyurethane auf MDI-Basis vergilben bei Sonneneinstrahlung und sind somit nicht als Decklacke oder -beschichtungen im optisch ansprechenden Bereich geeignet. Verwendung finden MDI-basierte Polyurethane als Hartschäume für Isolierungen, Autositze und Schuhsohlen. Weltweit werden ca. 5 Mio. Jahrestonnen MDI verbraucht.

▪ 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI)

HDI und Isophorondiisocyanat (IPDI) sind aliphatische Isocyanate, die zur Herstellung UV-stabiler Polyurethane (Kleber, Lacke) und als Zwischenprodukte für Unkrautbekämpfungsmittel und Bindemittel Verwendung finden.

18.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Urethanbildung und Dimerisierung

Die Reaktivität der Isocyanate wird geprägt durch den elektrophilen Charakter des C-Atoms der Isocyanatfunktion. Die

Tab. 18.3 Verwendung und Eigenschaften kommerziell wichtiger Isocyanate. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

Isocyanat	Verwendung	Dichte [g/ml]	Dampfdruck [Pa bei 20 °C]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Methylisocyanat	Synthesebaustein	0,96	46.000	38/–45
1,6-Hexamethylendiisocyanat	Härter für UV-stabile PU-Lacke und Beschichtungen	1,05	1,4	255/–67
Isophorondiisocyanat	Härter für UV-stabile Lacke und Polyurethane	1,06	<0,01	304/–60
2,4-Toluoldiisocyanat	Härter für Bindemittel, Lacke, Schaumstoffe, Schuhsohlen	1,22	1,3	251/21
4,4′-Methylendiphenyldiisocyanat	Härter für Polyurethane für Weichschäume und Klebstoffe	1,18	<0,01	300/40

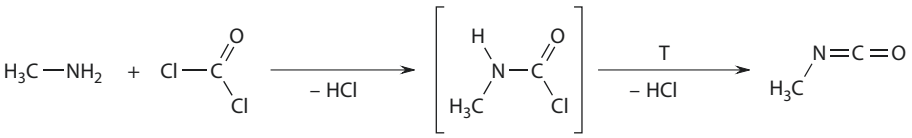


Abb. 18.29 Herstellung von Methylisocyanat aus Methanamin und Phosgen via Carbamoylchlorid

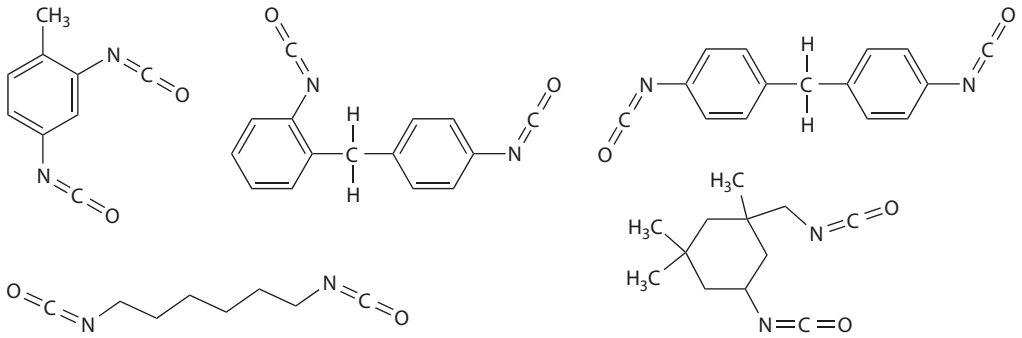


Abb. 18.30 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI), 2,4′-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), 4,4′-Methylendiphenyldiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI)

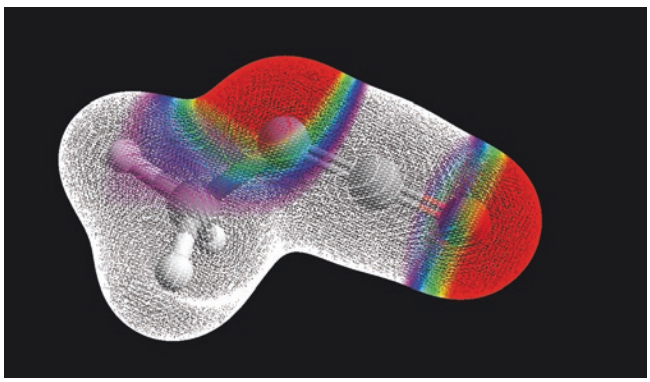


Abb. 18.31 Elektronendichteverteilung von Methylisocyanat (rot – negative Partialladung, weiß – positive Partialladung)

Elektronendichteverteilung in Abb. 18.31 zeigt eine hohe Elektronendichte am elektronegativen Stickstoff- und Sauerstoffatom (roter Bereich). Das C-Atom der Isocyanateinheit weist dagegen eine geringe Elektronendichte auf (weißer Bereich). Somit sind nucleophile Additionsreaktionen am C-Atom der Isocyanatgruppe der vorherrschende Reaktionstyp organischer Isocyanate.

Abbildung 18.32 zeigt den Mechanismus der nucleophilen Addition von Wasser an Isocyanat. Im ersten Schritt bildet das nucleophile O-Atom des Wassers mit dem elektrophilen C-Atom des Isocyanats eine Bindung. Anschließend addiert das freiwerdende Proton elektrophil an die C=N-Doppelbindung. Das intermediäre Carbamidsäurederivat (Abb. 18.32, Mitte) ist unbeständig und zerfällt zu Kohlendioxid und primärem Amin.

Völlig analog verläuft die nucleophile Addition von Alkoholen (R′-OH) und Aminen (R′-NH_2). Im Gegensatz zu Wasser bleibt allerdings die Reaktion auf der ersten Stufe stehen, sodass im Falle von Alkoholen und Aminen stabile Urethan- bzw. Harnstoffderivate erhalten werden (Abb. 18.33, 1. und 2. Gleichung).

Ein Spezialfall der nucleophilen Addition von Isocyanaten ist die Dimerisierung von zwei Molekülen Isocyanat zu Uretdion (Abb. 18.33, letzte Gleichung). Insbesondere aromatische Isocyanate neigen zur Dimerisierung. Uretdione zerfallen über 150 °C wieder in die monomeren Isocyanatmoleküle.

18.5 Azo-, Diazo- und Diazoniumverbindungen – funktionelle Gruppen mit zwei N-Atomen

18.5.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Azoverbindungen (R-N=N-R′) enthalten als funktionelle Gruppe zwei über eine Doppelverbindung verknüpfte Stickstoffatome, die je einen organischen Rest tragen. Formal leiten sich Azoverbindungen von Diimin (H-N=N-H) ab. Der größere Kohlenwasserstoffrest bildet den Stamm. Der andere organische Rest

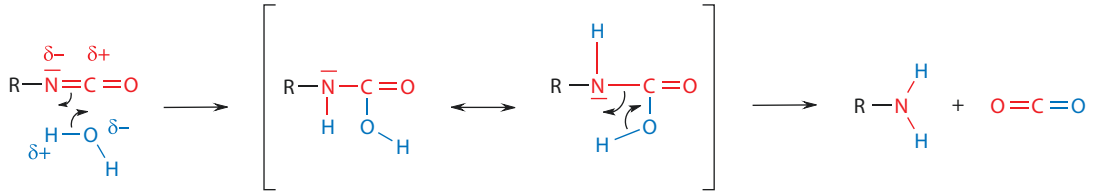


Abb. 18.32 Nucleophile Addition von Wasser an Isocyanat

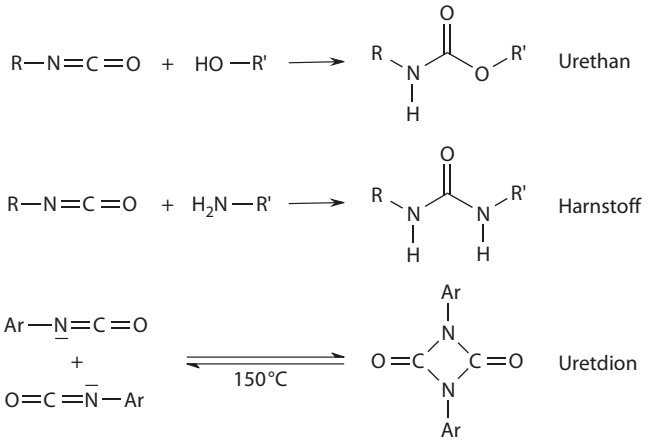


Abb. 18.33 Chemisches Reaktionsverhalten von Isocyanaten

bildet das Präfix Alkylazo oder Arylazo, z. B. Methylazoethan (CH_3-N=N-C_2H_5) oder Phenylazobenzol (Ph-N=N-Ph).

Im Unterschied zu Azoverbindungen ist in **Diazoverbindungen** (R_2C=N=N) nur ein N-Atom mit einem organischen Rest per N=C-Doppelbindung verbunden. Diazoverbindungen sind weitaus weniger stabil als Azoverbindungen.

Diazoniumverbindungen ([R-N≡N^+]X^-) sind Salze, die als funktionelle Gruppe die positiv geladene Diazoniumgruppe (-N≡N^+) aufweisen. Diazoniumverbindungen sind instabiler als Diazoverbindungen. Sie werden durch Anhängen des Suffixes -diazonium an den Namen der Stammverbindung bezeichnet, z. B. Benzoldiazoniumchlorid.

Die tpyischen Strukturelemente von Azo-, Diazo- und Diazoniumverbindungen finden sich in Abb. 18.34.

18.5.2 Physikalische Eigenschaften

Aromatische Azoverbindungen sind bei Raumtemperatur stabil. Im Gegensatz zu aliphatischen Azoverbindungen sind aromatische farbig.

Diazoverbindungen sind sehr giftige Verbindungen, da sie physiologisch wirksame Moleküle wie DNA methylieren. Sie sind bei tiefen Temperaturen isolierbar und zerfallen beim Erwärmen unter Abgabe von Stickstoff (N_2). Einfache Diazoverbindungen wie Diazomethan (CH_2N_2) sind darüber hinaus explosiv.

Aliphatische Diazoniumverbindungen sind bei Raumtemperatur instabil und zerfallen unter Stickstoffabgabe in Halogenalkane. Aryldiazoniumsalze sind isolierbar, da das aromatische Ring-π-Elektronensystem die Diazoniumeinheit durch mesomere Verteilung der positiven Ladung stabilisiert. Sie sind unter Eiskühlung beständig und werden für chemische Synthesen *in situ* (an Ort und Stelle), also „frisch" in wässriger Lösung in der erforderlichen Menge hergestellt. Isolierte Aryldiazoniumsalze sind farblos und mit äußerster Vorsicht zu handhaben, da sie beim Erwärmen und bei Erschütterung explodieren können.

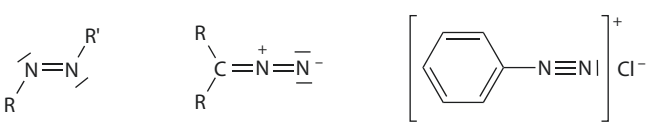


Abb. 18.34 Allgemeine Strukturformeln für Azo- (*links*), Diazo- (*Mitte*) und Diazoniumverbindungen (*rechts*)

18.5.3 Typische Vertreter – AIBN, Azofarbstoffe, Diazomethan

18.5.3.1 Azobis(isobutyronitril)

Azobis(isobutyronitril) (AIBN, Abb. 18.35) ist ein farbloser, wasserunlöslicher, kristalliner Feststoff (Smp. 100 °C), der sich in organischen Lösemitteln löst. Durch Reibung, Schlag und Hitze zerfällt AIBN in Stickstoff, Blausäure (HCN) und nitrose Gase. AIBN muss unter 15 °C und Lichtausschluss gelagert werden.

Bei Erwärmung über 25 °C zerfällt AIBN kontrolliert in Stickstoff und zwei Isobutyronitril-Radikale (Abb. 18.36). Die treibende Kraft hierfür ist die hohe Stabilität des entstehenden Stickstoffmoleküls. Die resultierenden Isobutyronitril-Radikale werden durch die elektronenziehende Wirkung der Nitrilfunktion stabilisiert und dienen als Starter radikalischer Polymerisationsreaktionen (▶ Abschn. 22.1.1.1).

18.5.3.2 Azofarbstoffe

Azofarbstoffe (Ar-N=N-Ar′) sind aromatische Verbindungen, die mindestens eine oder mehrere Azogruppen (-N=N-) enthalten (Abb. 18.37). Sie zeichnen sich durch große Farb- und Lichtechtheit aus und werden in Lebensmitteln, Farben, Lacken, Pharmazeutika, Plastikwaren, Textilien, Leder, Papier etc. verwendet.

Durch Variation der beiden aromatischen Reste können Farbe und Wasserlöslichkeit modifiziert werden, sodass Azofarbstoffe mit mehr als 2.000 Vertretern die größte Farbstoffklasse darstellen. Azofarbstoffe absorbieren einen Teilbereich des sichtbaren Lichtspektrums (Abb. 18.38, z. B. roter Wellenbereich), sodass vom menschlichen Auge nur das restliche Spektrum, die Komplementärfarbe (grün) wahrgenommen wird (Abb. 7b).

Auf molekularer Ebene erfolgt die Anregung eines Elektrons aus dem energetisch höchsten mit Elektronen besetzten

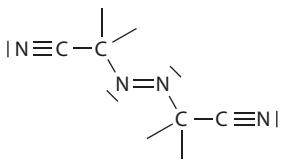


Abb. 18.35 Strukturformel von Azobis(isobutyronitril) (AIBN)

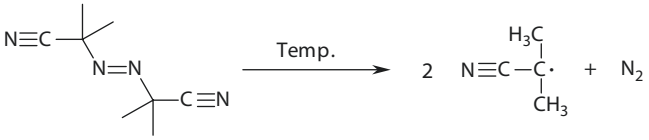


Abb. 18.36 Thermischer Zerfall von AIBN in Stickstoff und Isobutyronitril-Radikale

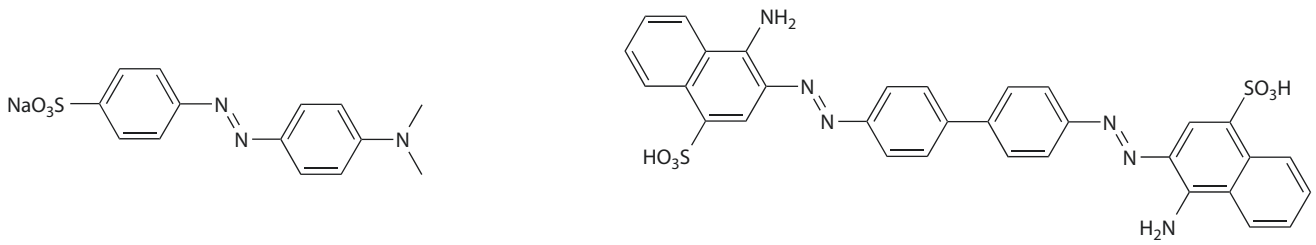


Abb. 18.37 Methylorange (**a**) und Kongorot (**b**) als Beispiele für Azofarbstoffe

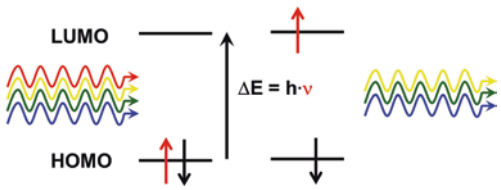


Abb. 18.38 Azofarbstoffe absorbieren sichtbares Licht und leuchten in der Komplementärfarbe

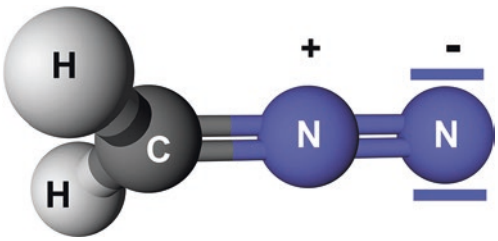


Abb. 18.40 Diazomethan – giftig und explosiv zugleich

Molekülorbital (HOMO) durch das rote Licht in das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Durch Variation der Substituenten der Arylreste kann gezielt die Energiedifferenz ΔE (Abb. 18.38) zwischen HOMO und LUMO und somit die Farbe der Azoverbindung modifiziert werden (Abb. 18.39).

Azofarbstoffe werden insbesondere zum Einfärben von Textilien und von Lebensmitteln (Gummibärchen, Speiseeis, Limonade etc.) verwendet. Seit einigen Jahren stehen Azofarbstoffe unter Verdacht, dass sie bei Kindern hyperaktives Verhalten hervorrufen. Mit Azofarbstoffen eingefärbte Lebensmittel müssen deshalb den Warnhinweis „Kann Aktivität und Aufmerksamkeit von Kindern beeinträchtigen" tragen.

18.5.3.3 Diazomethan

Diazomethan (CH_2N_2, Abb. 18.40) darf wegen seiner Giftigkeit und Explosivität nur unter Aufsicht erfahrener Chemiker hergestellt werden. Diazomethan ist ein gelbes Gas (Sdp. 23 °C), das nach feuchtem Laub riecht. Da Diazomethan sowohl als Gas als auch als Flüssigkeit äußerst explosiv ist, wird es aus Sicherheitsgründen nur vor Gebrauch in etherischer Lösung in der benötigten Menge hergestellt.

Diazomethan wird in der Chemie als Methylierungsmittel eingesetzt. Überschüssiges Diazomethan kann am besten mit etherischer Carbonsäurelösung zerstört werden (Abb. 18.41).

Abb. 18.39 Azofarbstoffe decken das gesamte Regenbogenspektrum ab (© BASF SE, 2016)

18.5.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Methylierung, Azokupplung, Sandmeyer-Reaktion

18.5.4.1 Methylierung mit Diazomethan

Diazomethan eignet sich als Methylierungsmittel für organische Verbindungen mit acidem H-Atom. So ergibt die Umsetzung von Phenol mit Diazomethan Methylphenylether. Carbonsäuren, gelöst in einer Ether-Methanol-Lösung (9:1), reagieren mit Diazomethan zu Carbonsäuremethylestern und Stickstoff (Abb. 18.41).

18.5.4.2 Sandmeyer-Reaktion

Mithilfe der Sandmeyer-Reaktion werden aus primären, aromatischen Aminen Arylhalogenide synthetisiert (Abb. 18.42). Im ersten Reaktionsschritt werden die aromatischen Amine mit Natriumnitrit ($NaNO_2$) bei 0 °C in saurer Lösung (HX, X = Cl, Br, -CN, $-NO_2$) zum Aryldiazoniumsalz umgesetzt

Abb. 18.41 Methylierung von Butansäure zu Butansäuremethylester

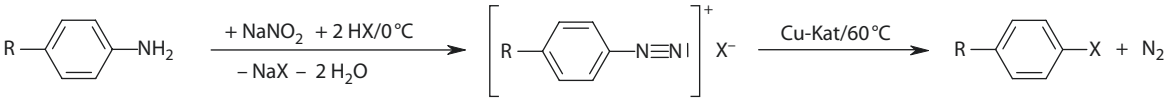


Abb. 18.42 Sandmeyer-Reaktion – Herstellung von Halogenaromaten aus Anilinderivaten

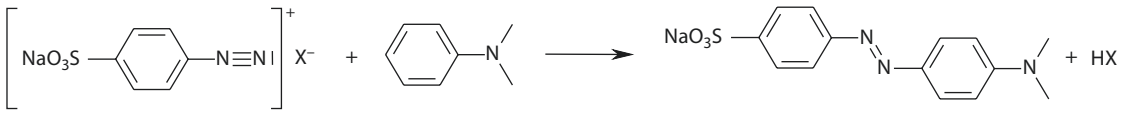


Abb. 18.43 Kopplung eines Diazoniumsalzes mit *N,N*-Dimethylanilin zum Azofarbstoff Methylorange

(**Diazotierungsreaktion**). Unter 5 °C sind Aryldiazoniumsalze in wässriger Lösung beständig. Im zweiten Reaktionsschritt wird die wässrige Diazoniumlösung zu einer mit Salzsäure oder Bromwasserstoff angesäuerten, 60° warmen Kupferhalogenidlösung (CuX, X = Cl, Br, -CN, $-NO_2$) getropft. Unter Stickstoffentwicklung bildet sich Arylhalogenid.

18.5.4.3 Azokupplung

Die Azokupplung wurde 1863 von dem deutschen Chemiker Schiff entdeckt. Sie ist die zentrale Reaktion zur Herstellung von Azofarbstoffen, da sie aromatische Aryldiazoniumsalze (Ar-$N_2^+X^-$, X = Halogen) mit einer zweiten aromatischen Verbindung, z. B. Phenol- oder Anilinderivaten (Ar′-OH, Ar′-NH_2) zu Azoverbindungen verknüpft (Ar-N=N-Ar′, Abb. 18.43) Die Reaktion wird unter Eiskühlung durchgeführt, damit die thermische Zersetzung der Diazokomponente (s. o.) nicht mit der Kupplungsreaktion konkurriert.

18.6 Nitroverbindungen – je mehr Nitrogruppen, desto explosiver

Organische Verbindungen mit der funktionellen Gruppe $-NO_2$ werden als Nitroverbindungen bezeichnet. Das N-Atom der Nitrofunktion ist direkt mit einem C-Atom verbunden.

18.6.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Die Nitrofunktion kann durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden (Abb. 18.44). Sowohl das Stickstoffatom als auch die beiden Sauerstoffatome weisen ein Elektronenoktett auf. Allerdings ist dies nur möglich, wenn das Stickstoffatom eine positive (4 statt 5 Valenzelektronen) und ein Sauerstoffatom eine negative Formalladung (7 statt 6 Valenzelektronen, ▶ Abschn. 11.1.2.1) trägt.

Gemäß IUPAC-Nomenklatur wird dem Stammnamen des Alkans die Vorsilbe Nitro- vorangestellt. Beispiele organischer Nitroverbindungen sind Nitromethan (CH_3-NO_2) und Nitrobenzol (Ph-NO_2).

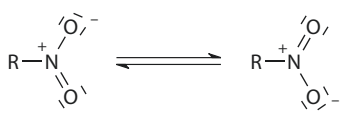


Abb. 18.44 Mesomere Grenzstrukturen der Nitrofunktion

18.6.2 Physikalische Eigenschaften

Nitroverbindungen sind gelbe bis farblose, lipophile (fettlösliche) Flüssigkeiten oder Feststoffe. Aufgrund der hohen Polarität der Nitrofunktion treten intermolekulare Wechselwirkungen auf, sodass Nitroverbindungen ähnlich hohe Siedepunkte wie Carbonsäuren mit gleicher C-Zahl aufweisen. Aromatische Nitroverbindungen reduzieren durch Mesomerie die Polarität an der Nitrofunktion, sodass diese stabiler sind als aliphatische Nitroverbindungen. Organische Nitroverbindungen sind kaum wasserlöslich, jedoch gut löslich in organischen Lösemitteln.

Die Stabilität von Nitrobenzolen nimmt mit zunehmender Anzahl an Nitrogruppen am aromatischen Ring ab. Während Mono- und Dinitrobenzol stabil sind, reagieren Trinitro-, Tetranitro- und Hexanitrobenzole zunehmend explosiver auf Erschütterung oder Erwärmung. Im Prinzip wirken die Nitrogruppen als intramolekulares Oxidationsmittel für das aromatische Kohlenstoffgerüst, sodass eine innige „Vermischung" von Oxidations- und Reduktionsmittel auf Molekülebene gegeben ist.

18.6.3 Herstellung und typische Vertreter – Nitromethan, Nitrobenzol, TNT

Aliphatische Nitroverbindungen werden durch Umsetzung von Halogenalkanen mit Silbernitrit ($AgNO_2$) oder durch Reaktion von Alkanen mit Salpetersäure bei erhöhter Temperatur hergestellt (Abb. 18.45).

Aromatische Nitroverbindungen werden durch Umsetzung aromatischer Verbindungen mit Nitriersäure (Gemisch aus HNO_3 und H_2SO_4) hergestellt. Bei der Nitrierung von 1 mol Toluol entsteht als Hauptprodukt ein Gemisch aus 2-Nitrotoluol

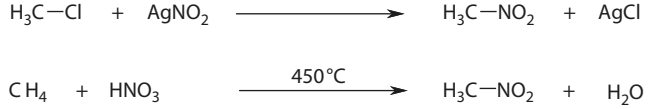


Abb. 18.45 Nitrierung von Halogenalkanen und Alkanen

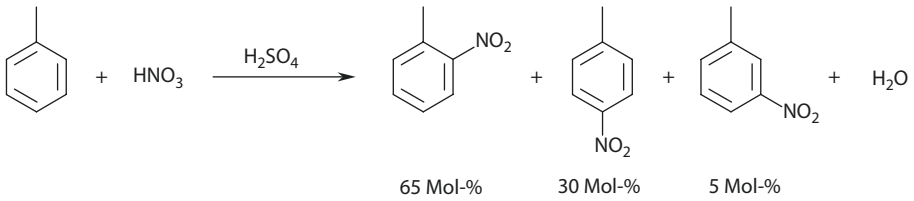


Abb. 18.46 Nitrierung von Toluol zu Nitrotoluol

(0,65 mol), 4-Nitrotoluol (0,30 mol) und 3-Nitrotoluol (0,05 mol) (Abb. 18.46).

Nitromethan

Nitromethan ist eine farblose, viskose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Schmelzpunkt und Siedepunkt betragen –29 °C resp. 101 °C, die Dichte 1,14 g/ml.

Nitromethan wird insbesondere zur Formulierung von Raketentreibstoffen verwendet. Im Hochleistungsrennsport und Modellbau gelangen Methanol/Nitromethan-Gemische zur Motorleistungssteigerung zum Einsatz.

Nitrobenzol

Nitrobenzol (Abb. 18.47) ist eine gelbliche Flüssigkeit von hoher Dichte (1,2 g/ml) und bittermandelartigem Geruch. Es schmilzt bei 6 °C und siedet bei 211 °C. Nitrobenzol löst sich gut in organischen Lösemitteln wie Benzol und Ether, jedoch kaum in Wasser (0,2 g/100 g). Da Nitrobenzol ein starkes Blutgift ist, dürfen die Dämpfe nicht eingeatmet werden.

Nitrobenzol ist ein wichtiges Ausgangsprodukt zur Herstellung von Anilin und Azofarbstoffen. In geringerem Umfang wird Nitrobenzol bei der Vulkanisation von Kautschuk verwendet.

Trinitrotoluol (TNT) und Pikrinsäure

2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) und Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) (Abb. 18.48) sind Explosivstoffe. Sie bildet Kristallnadeln ohne Geruch, die sich gut in organischen Lösemitteln wie Aceton, Benzol, Ether etc. lösen. Wegen der starken elektronenziehenden Wirkung der drei Nitrofunktionen gibt Pikrinsäure sehr leicht ein Proton an Wasser ab und wirkt somit stark sauer.

In trockener Form kann Pikrinsäure durch Reibung und Erwärmung detonieren, deshalb muss Pikrinsäure mit Wasser (>30 %) phlegmatisiert werden. Sie darf auch nicht in Metallbehältern oder Behältern mit Metallverschluss aufbewahrt werden, da sie mit Metallen hochexplosive Salze bildet.

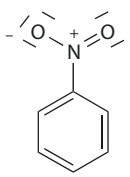


Abb. 18.47 Nitrobenzol

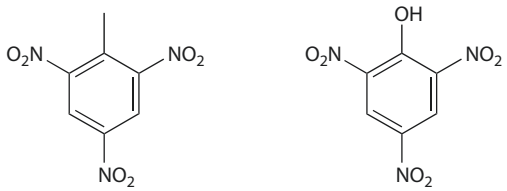


Abb. 18.48 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT, links) und 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure, rechts)

18.6.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Reduktion zu Aminen

Bei der Explosion von Pikrinsäure und Trinitrotoluol werden innerhalb kürzester Zeit große Energiemengen und Gasvolumina (700 Liter Gas pro Kilogramm Explosivstoff) freigesetzt. Es werden Temperaturen bis zu 6.000 °C, Drucke von 1.000 bar und Gasausdehnungsgeschwindigkeiten bis zu 7.000 m/s erreicht. Als militärischer Explosivstoff wurde Pikrinsäure vom leichter zu handhabbaren 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) abgelöst. TNT ist bis 140 °C stabil und kann im Vakuum destilliert werden. Bei 80 °C schmilzt TNT, sodass es in beliebige Formen gegossen werden kann. Gerät TNT in Brand, explodiert es nicht, sondern brennt ab. Um es zur Explosion zu bringen, bedarf es einer Initialzündung; deshalb wird TNT auch als Sicherheitssprengstoff bezeichnet.

Die Reduktion von Nitroverbindungen führt zu primären Aminen (Abb. 18.49). Die Reduktion kann katalytisch (H_2/Pd), mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) oder durch *in-situ*-Erzeugung von atomarem Wasserstoff aus Eisenspänen und Salzsäure durchgeführt werden.

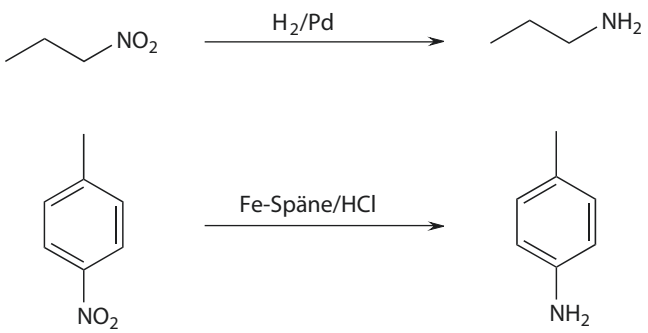


Abb. 18.49 Reduktion von Nitroverbindungen zu primären Aminen

18.7 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Amine, Ammoniumverbindungen, quartäre N-Verbindungen, ionische Flüssigkeiten, Alkaloide, Carbonsäureamide, Mesomeriestabilisierung, Harnstoff, Caprolactam, Nitrile, Isocyanate, Azoverbindung, Diazoverbindung, Diazoniumverbindung, Azofarbstoff, HOMO, LUMO, Sandmeyer-Reaktion, Azokupplung, Nitroverbindung, TNT, Explosivstoff

Verständnisfragen

Übung 1
Stickstoff ist ein Element der 15. Gruppe (5. Hauptgruppe) des PSE. Wie viele kovalente Bindungen mit Alkylresten will Stickstoff eingehen? Erklären Sie den ionischen Aufbau von Ammoniumverbindungen.

Übung 2
Erklären Sie den Unterschied zwischen primären, sekundären, tertiären und quartären N-Verbindungen. Erklären Sie den zunehmenden basischen Charakter in der Reihe Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin.

Übung 3
Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die katalytische Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin.

Übung 4
Was sind Alkaloide chemisch betrachtet? Wo kommen Alkaloide vor? Welche Gefahr geht von vielen Alkaloiden aus?

Übung 5
Wie werden Carbonsäureamide hergestellt? Erklären Sie die Struktur der Carbonsäureamidfunktion. Warum weist das N-Atom der Carbonsäureamidfunktion keinen basischen Charakter auf?

Übung 6
Harnstoff und Caprolactam sind technisch sehr wichtige Verbindungen. Für welche Zwecke finden diese Produkte Verwendung?

Übung 7
Isocyanate sind hochreaktive Verbindungen. Erklären Sie die Polarisierung der Isocyanatgruppe und welcher bevorzugte Reaktionstyp ergibt sich daraus? Was ist ein Urethan?

Übung 8
Was sind Azofarbstoffe? Erklären Sie, warum Azofarbstoffe farbig erscheinen. Wie werden Azofarbstoffe hergestellt?

Übung 9
Diazo- und insbesondere Diazoniumverbindungen sind sehr instabil. Woran liegt das?

Übung 10
Verbindungen die mehrere Nitrogruppen gleichzeitig tragen wie TNT, sind explosiv und können durch Initialzünder zur Detonation gebracht werden. Warum ist das so?

Nitroglycerin ist ebenfalls ein Sprengstoff. Was ist Nitroglycerin chemisch gesehen? Ist der Name Nitroglycerin eigentlich richtig. Was hat Nitroglycerin mit Dynamit und Alfred Nobel zu tun? Führen Sie zum Thema Nitroglycerin eine Internetrecherche durch.

Organische Schwefelverbindungen – Schwefel sorgt für Geruch

19.1 Thiole – Verbindungen mit unangenehmen Geruch – 506
19.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 507
19.1.2 Physikalische Eigenschaften – 507
19.1.3 Herstellung – 507
19.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Disulfidbildung, Oxidation zu Sulfonsäuren – 507

19.2 Sulfide, Disulfide – Verbindungen mit antibakterieller Wirkung – 507
19.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 507
19.2.2 Herstellung – 509
19.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxidation zu Sulfoxiden, Sulfonen und Sulfonsäuren – 510

19.3 Sulfoxide, Sulfone – polare, wasserlösliche Verbindungen mit hoher Oxidationszahl – 511
19.3.1 Funktionelle Gruppe – 511
19.3.2 Herstellung – 511
19.3.3 Typische Vertreter – Dimethylsulfoxid, Sulfolan – 511

19.4 Sulfonsäuren – Substanzen mit tensidischen Eigenschaften – 511
19.4.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur – 511
19.4.2 Physikalische Eigenschaften – 512
19.4.3 Herstellung – 512
19.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Neutralisation zu Sulfonamiden und Sulfonaten – 513

19.5 Lernkontrolle – 513

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_19

Tab. 19.1 Bindungslängen und Bindungsenergien von Sauerstoff- und Schwefelbindungen. Aus: Neufingerl, Chemie 1 – Allgemeine und Anorganische Chemie, Jugend und Volk (2006, S. 47)

Bindung	S-S	O-O	S-H	O-H	S-C	O-C
Bindungslänge in pm	205	146	134	97	182	143
Bindungsenergie in kJ/mol	255	148	367	463	272	358

Das Element Schwefel ist in der belebten Welt allgegenwärtig. Schwefel ist essenzieller Bestandteil physiologisch wichtiger Verbindungen wie den Aminosäuren Cystein, Taurin und Methionin, des Vitamins B_1 und des Gerinnungshemmers Heparin. Leichtflüchtige Schwefelverbindungen weisen einen unangenehmen Geruch auf, der mit zunehmender molarer Masse der Verbindung abnimmt.

Im Vergleich zu Sauerstoff (EN = 3,5, 2. Periode) hat Schwefel (EN = 2,6, 3. Periode) eine geringere Elektronegativität, sodass Bindungen von Schwefel zu C oder H eine geringere Bindungsstärke als O-C- oder O-H-Bindungen bei größerer Bindungslänge aufweisen (Tab. 19.1). Da Schwefel die freien Elektronenpaare weniger stark bindet, gehen Organoschwefelverbindungen leichter Komplexbindungen (▶ Abschn. 4.5) ein.

Abbildung 19.1 zeigt einige wichtige Klassen von Organoschwefelverbindungen.

Die einzelnen Schritte zur Ermittlung der Oxidationszahl (▶ Abschn. 11.1) an S-Verbindungen werden für Methansulfonsäure (CH_3-SO_3H) beispielhaft erläutert (Abb. 19.2).

Ermittlung der Oxidationszahl (OZ) von Schwefel am Beispiel von Methansulfonsäure

- Elektronegativität: $EN_C = 2,5$; $EN_H = 2,2$; $EN_S = 2,6$; $EN_O = 3,5$. Die Elektronegativität nimmt in der Reihenfolge O > S > C > H ab.
- Zuordnung der Elektronenpaare der Atombindungen zu den Elementen höherer Elektronegativität (rote Pfeile in Abb. 19.2).
- Die OZ des Schwefels errechnet sich aus der Differenz 6 (6 Valenzelektronen, Schwefel ist ein Element der 6. Hauptgruppe) minus 2 (Anzahl Elektronen nach der Zuordnung). Somit ist die formale Oxidationszahl für Schwefel $OZ_S = 6 - 2 = +IV$.

19.1 Thiole – Verbindungen mit unangenehmen Geruch

Thiole (R-SH) leiten sich von Alkanolen (R-OH) durch Substitution des O-Atoms durch ein Schwefelatom ab. Thiole, früher auch als Mercaptane bezeichnet, kommen in Erdöl und als Geschmackstoffe in Gemüse wie Broccoli, Zwiebeln, Knoblauch, Spargel etc. vor. Bei Fäulnisprozessen von organischem Material werden Thiole freigesetzt. Thiole werden zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, Farbstoffen und als Odorierungsmittel für Erdgas verwendet. Odorierungsmittel ermöglichen aufgrund ihres intensiven Geruchs, z. B. Lecks in Gasleitungen schnell zu erkennen, sodass die Bildung explosiver Gasgemische vermieden wird. Stinktiere schützen sich durch Verspritzen eines bestialisch riechenden Thiolsekretnebels oder -strahls (Hauptkomponenten: Butanthiol, Prop-2-en-1-thiol, Abb. 19.4) vor allzu zudringlichen Zeitgenossen.

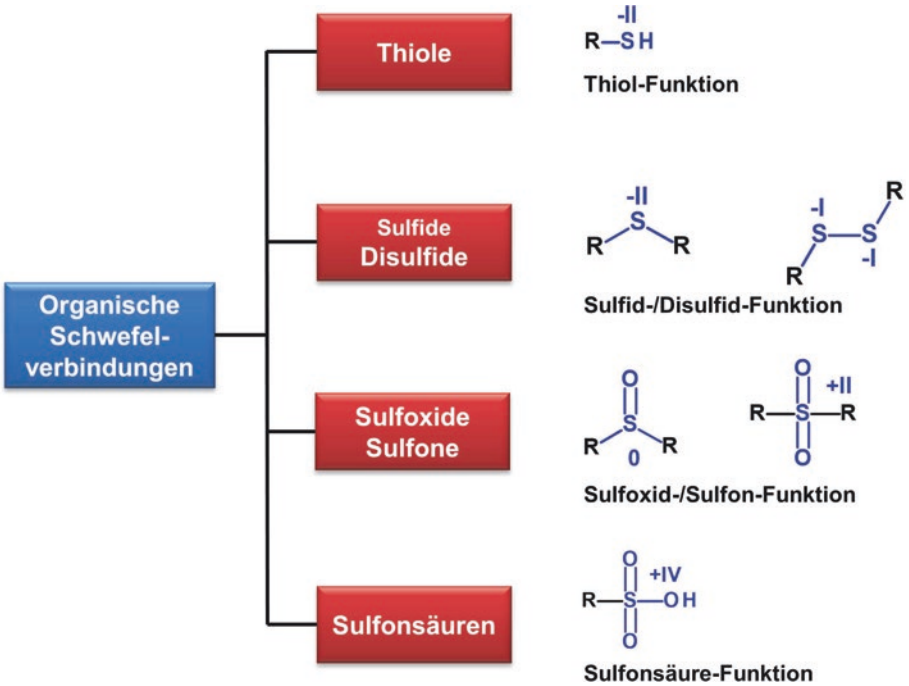


Abb. 19.1 Organoschwefelverbindungen mit funktioneller Gruppe und Oxidationszahl des Schwefels

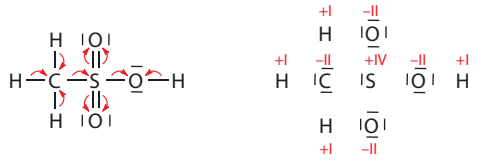


Abb. 19.2 Bestimmung der formalen Oxidationszahl in organischen Verbindungen

Abb. 19.3 Skunks produzieren übel riechende Thiole aus tierischem Eiweiß (© corbis_infinite/Fotolia)

19.1.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Die funktionelle Gruppe der Thiole (R-SH) ist die SH-Funktion, die als Thiol- oder Mercaptogruppe bezeichnet wird. Thiole können als Derivate von Schwefelwasserstoff (H_2S) – Ersatz eines H-Atoms durch einen Kohlenwasserstoffrest – resp. von Alkanolen (R-OH) angesehen werden.

Die Namensgebung ist völlig analog zu den Alkanolen (▶ Abschn. 17.1.1). Dem Alkanstammnamen wird der Suffix -thiol angefügt. Beispiele einiger Thiole zeigt Abb. 19.4.

19.1.2 Physikalische Eigenschaften

Thiole bilden aufgrund der geringeren Elektronegativität des Schwefels schwächere Wasserstoffbrückenbindungen aus als die analogen Alkohole und haben deshalb niedrigere Siedepunkte. Während Ethanol bei 78 °C siedet, siedet Ethanthiol bereits bei 37 °C. Niedrigmolekulare Thiole riechen selbst in sehr kleinen Konzentrationen ekelerregend. Thiole sind kaum wasserlöslich, lösen sich jedoch gut in Alkoholen, Ethern und Kohlenwasserstoffen. Leichtflüchtige Thiole sind wie Schwefelwasserstoff (H_2S) toxisch.

Tabelle 19.2 enthält physikalische Eigenschaften einiger Thiolverbindungen.

19.1.3 Herstellung

Üblicherweise werden Thiole aus Halogenalkanen durch nucleophile Substitution mit Natriumhydrogensulfid (NaSH) hergestellt.

Abb. 19.5 Herstellung von Thiolen aus Halogenalkanen

19.1.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Disulfidbildung, Oxidation zu Sulfonsäuren

Thiole ($OZ_S = -II$) werden mit schwachen Oxidationsmitteln wie Luftsauerstoff oder Iod (I_2) zu Disulfiden ($OZ_S = -I$) oxidiert (Abb. 19.6). Mit stärkeren Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) erfolgt Oxidation zur Sulfonsäure ($OZ_S = +IV$). Die Oxidation von Thiolen zu Disulfidbrücken spielt für die dreidimensionale Struktur von Proteinmolekülen eine entscheidende Rolle (Abb. 19.7, ▶ Abschn. 20.2.2.1).

Thiole sind wesentlich saurer als Alkohole. So beträgt der pK_S-Wert von Ethanol (C_2H_5-OH) 16 und der des analogen Ethansulfids 8,5. Deshalb bilden Thiole mit Natronlauge (NaOH) sehr viel bereitwilligere Natriumthiolate (R-SNa) als Alkohole Natriumalkoholate (R-ONa).

Mit Schwermetallen wie Quecksilbersalzen reagieren Thiole zu unlöslichen Mercaptiden [$(RS)_2Hg$]. Deshalb werden Thiole auch als Mercaptane (lat. für Quecksilber einfangend) bezeichnet. So schützen Proteine mit hohem Schwefelanteil, sog. Thionine, den menschlichen Organismus vor evtl. aufgenommenen Schwermetallen durch Komplexierung und Ausscheidung.

19.2 Sulfide, Disulfide – Verbindungen mit antibakterieller Wirkung

19.2.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Organische Sulfide (R-S-R‘), auch als **Thioether** bezeichnet, sind Verbindungen, in denen ein Schwefelatom zwei Kohlenwasserstoffreste trägt (Abb. 19.8). Benannt werden die Verbindungen durch Voranstellen des Präfixes Alkylthio vor den Namen der Kohlenwasserstoffstammverbindung.

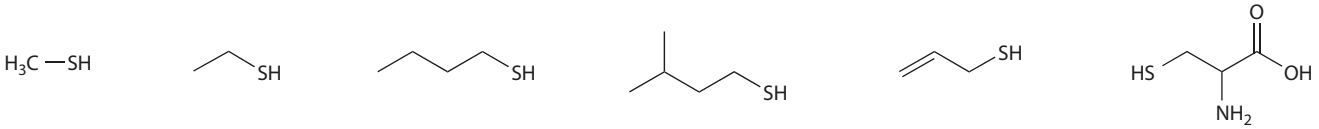
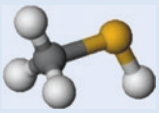
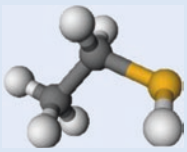
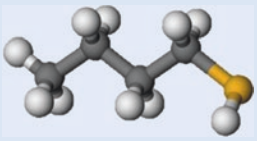
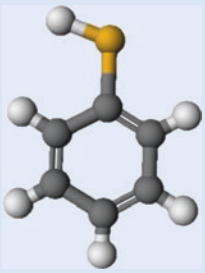


Abb. 19.4 Thiole – Methanthiol, Ethanthiol, Butanthiol, 3-Methylbutan-1-thiol, Prop-2-en-1-thiol, Cystein

Tab. 19.2 Physikalische Eigenschaften einiger Thiolverbindungen. Daten aus: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA

Verbindung	Summenformel	Strukturformel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/ml]	Sdp./Smp. [°C/°C]
Methanthiol	CH_3-SH		48,11	farbloses Gas	6/–123
Ethanthiol	C_2H_5-SH		62,14	0,84	35/–148
Butanthiol	C_4H_9-SH		90,19	0,84	98/–116
Thiophenol Benzolthiol	C_6H_5-SH		110,18	1,08	169/–15

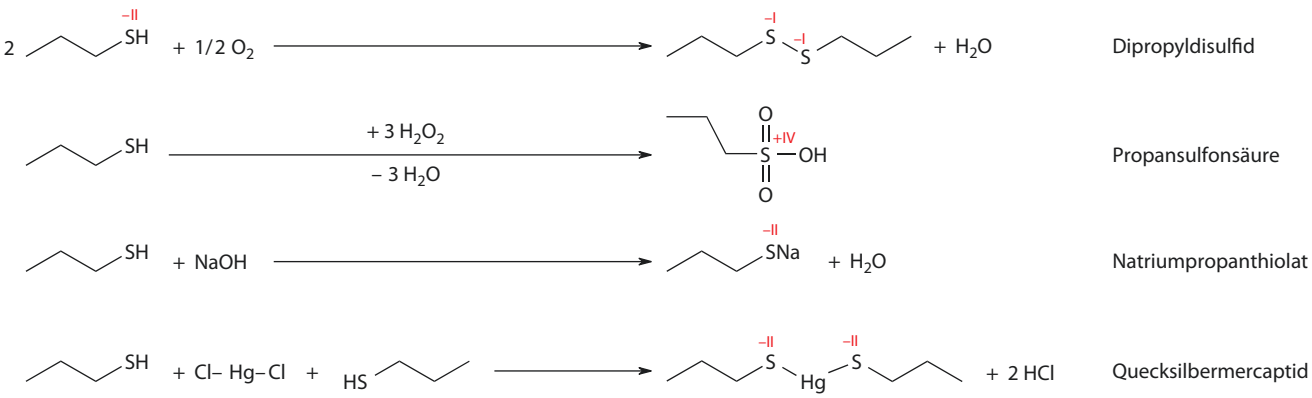


Abb. 19.6 Reaktionsverhalten von Thiolen

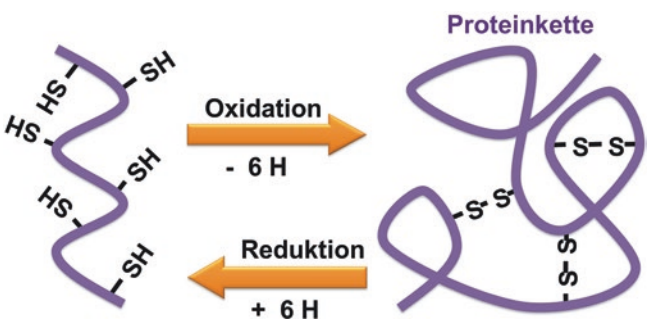


Abb. 19.7 Dreidimensionales Knäuel einer Proteinkette, stabilisiert durch Disulfidbrücken

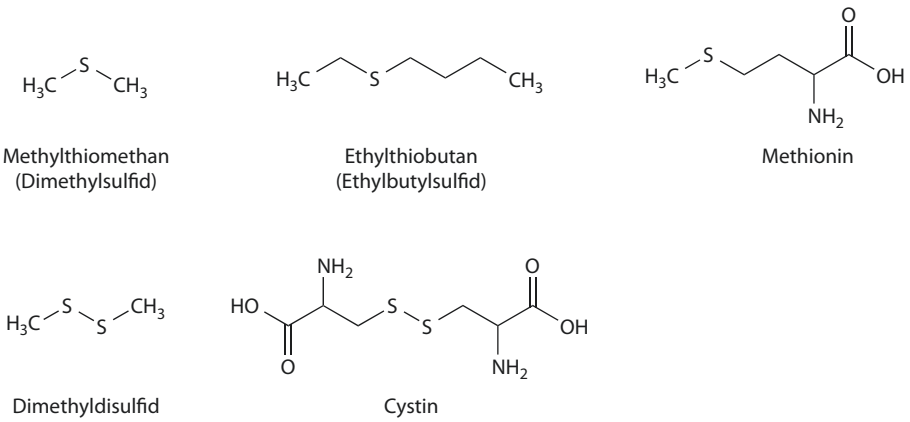


Abb. 19.8 Beispiele organischer Sulfide und Disufide

Organische Disulfide (R-S-S-R‘) enthalten als funktionelle Gruppe eine Schwefel-Schwefel-Gruppe mit je einem Kohlenwasserstoffrest pro Schwefelatom. Disulfide sind Bestandteil vieler biologisch aktiver Moleküle wie z. B. Cystin. In der Natur werden Disulfide in Lauchpflanzen wie Knoblauch, Schnittlauch und Zwiebel gefunden (▶ Exkurs 19.1). Lebensnotwendiger Schwefel wird vom Menschen in Form der Aminosäuren Methionin und Cystein aus der Nahrung aufgenommen.

19.2.2 Herstellung

Die Herstellung von symmetrischen Sulfiden erfolgt durch Reaktion von Halogenalkanen mit Natriumsulfid (Abb. 19.7). Unsymmetrische Sulfide werden durch Umsetzung von Natriumthiolaten mit Halogenalkanen (Abb. 19.7, zweite Gleichung) erhalten. Disulfide können durch Oxidation von Thiolen mit Luftsauerstoff bei milden Bedingungen synthetisiert werden.

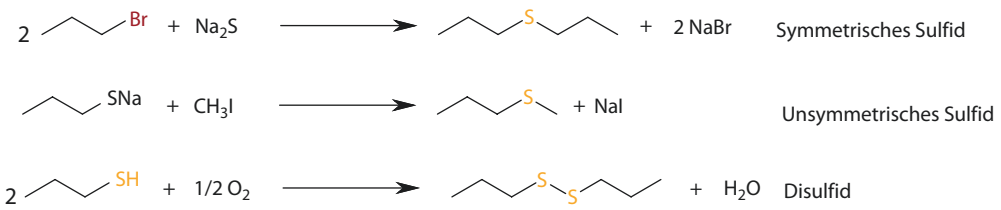


Abb. 19.9 Herstellung organischer Sulfide und Disufide

Exkurs 19.1

Vampire, Knoblauch und Organoschwefelverbindungen

Wer kennt nicht solche oder ähnliche Filmszenen? Es ist Mitternacht. Die Kirchenuhr schlägt zwölf Mal. Ein knarzender Sargdeckel öffnet sich. Ein Vampir mit fahlem Gesicht entsteigt dem Sarg und nähert sich einer schlummernden Jungfrau mit zarter weißer Haut. Der Dracula-Abkömmling setzt gerade zum Biss am schlanken Hals des bildhübschen Mädchens an, als er im letzten Moment einen Knoblauchzopf im Herrgottswinkel erkennt. Er schreckt sofort zurück und lässt von der friedlich Schlafenden ab. Was ist der Grund für die Knoblauchphobie von Vampiren? Eventuell gibt es eine biochemische Erklärung für diesen Mythos. Porphyrie ist eine seltene Stoffwechselkrankheit, bei der die Bildung des roten Blutfarbstoffes Häm gestört ist. Als Folge treten Blutarmut, Lichtempfindlichkeit der Haut, Blässe, Tagesschläfrigkeit, starke Gesichtsbehaarung, Verlust von Nase, Lippen, Ohren und rot verfärbte sog. „Blutzähne“ auf. In früheren Jahrhunderten konnten sich an Porphyrie erkrankte Personen nur durch Tagschlaf, Nachtaktivität und durch Trinken von Tierblut „therapieren“.

Knoblauch enthält ca. 2 % Organoschwefelverbindungen wie Alliin (Abb. 19.10 und 19.11). Erst wenn Knoblauchzehen zerdrückt werden, reagiert das nahezu geruchlose Alliin sofort enzymatisch zu dem intensiv riechenden Allicin. Der schlechte Atemgeruch nach dem Genuss von Knoblauch rührt u. a. von Allicin, Allylmethylsulfid und Diallyldisulfid her. Die Naturmedizin weiß, dass Knoblauch pharmakologische Wirkung hat und beispielsweise die Elastizität von Blutgefäßen erhöht und Bakterien und Pilze abtötet. Organoschwefelverbindungen wie Diallylsulfid verhindern aber auch den Aufbau des roten Blutfarbstoffs und beschleunigen zudem dessen Abbau. Dies führt zu einer Verschlimmerung der Symptome von Porphyriepatienten, weshalb diese Knoblauch meiden.

Der ungewöhnliche Habitus der Porphyriekranken in Verbindung mit Nachtaktivität und Blutkonsum führte wahrscheinlich zum Vampir-Mythos und könnte die Abneigung der blutsaugenden Nachtkreaturen gegen Knoblauch erklären?

Exkurs 19.1 Fortsetzung

Abb. 19.10 Knoblauch enthält zahlreiche Organoschwefelverbindungen (© kovaleva_ka/Fotolia)

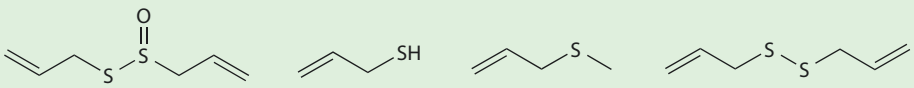


Abb. 19.11 Allicin, Allylsulfid, Allylmethylsulfid und Diallyldisulfid – Knoblauchbestandteile verursachen schlechten Atem

19.2.3 Chemisches Reaktionsverhalten – Oxidation zu Sulfoxiden, Sulfonen und Sulfonsäuren

Organische Sulfide können in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sukzessive mit Wasserstoffperoxid zu Sulfoxiden und Sulfonen oxidiert werden (Abb. 19.12). Dabei steigt die Oxidationszahl des Schwefels von –II (Sulfid) über 0 (Sulfoxid) auf +II (Sulfon) an. Das Schwefelatom in Sulfoxiden und Sulfonen verstößt scheinbar gegen die Oktettregel. Durch Formulierung ionischer Lewis-Formeln (► Abschn. 5.5.5) wird jedoch die Oktettregel wieder erfüllt.

Disulfide sind im Vergleich zu Thiolen reaktionsträge. Die schwächste Bindung in Disulfiden ist die Schwefel-Schwefel-Bindung. Erwärmung auf 100 °C führt zu homolytischer Spaltung von Disulfiden. Reduktion von Disulfiden ergibt Thiole, Oxidation führt zu Sulfonsäuren (Abb. 19.10).

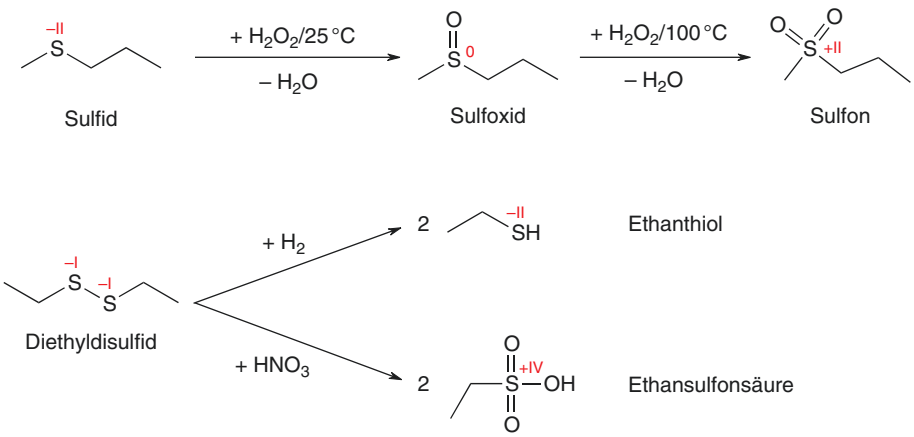


Abb. 19.12 Reaktionen organischer Sulfide und Disulfide

19.3 Sulfoxide, Sulfone – polare, wasserlösliche Verbindungen mit hoher Oxidationszahl

19.3.1 Funktionelle Gruppe

Sulfoxide und Sulfone weisen die allgemeine Formel $R_2S{=}O$ resp. R-SO_2-R auf. Die beiden Alkylreste sind je über ein Kohlenstoffatom direkt mit dem Schwefelatom verbunden. Es sind schwer flüchtige Verbindungen, die als Lösemittel Verwendung finden. Die bekanntesten Vertreter sind Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

19.3.2 Herstellung

Bei der Oxidation von organischen Sulfiden ($OZ_s = -II$) mit 30-%iger Wasserstoffperoxidlösung entstehen bei Raumtemperatur Sulfoxide ($R_2S{=}O$, $OZ_s = 0$). Wird die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht oder Sulfoxid mit Natriumperiodat ($NaIO_4$) umgesetzt, erfolgt Weiteroxidation zu Sulfonen ($OZ_s = +II$) (Abb. 19.13).

19.3.3 Typische Vertreter – Dimethylsulfoxid, Sulfolan

19.3.3.1 Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid (DMSO, C_2H_6OS, Abb. 19.14) ist eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch nach Zwiebeln. Sie ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Der Schmelzpunkt von DMSO liegt bei ca. 20 °C.

DMSO ist ein gutes, nichtwässriges Lösemittel und durchdringt Zellwände mühelos. Es wird deshalb in der Pharmakologie als Carrier (Trägersubstanz) für auf die Haut applizierte, physiologisch wirksame Substanzen verwendet. DMSO löst Blutgerinnsel auf, weshalb es bei Schlaganfällen oral verabreicht wurde. Es zeigt darüber hinaus antirheumatische und entzündungshemmende Eigenschaften.

In der Chemie wird DMSO als Reaktionsmedium und zur Abtrennung von Aromaten aus Benzin eingesetzt.

19.3.3.2 Sulfolan

Sulfolan ($C_4H_8O_2S$, Abb. 19.15) ist eine farblose Flüssigkeit und dient als polares Lösemittel (Sdp. 285 °C, Dichte 1,26 g/ml), das

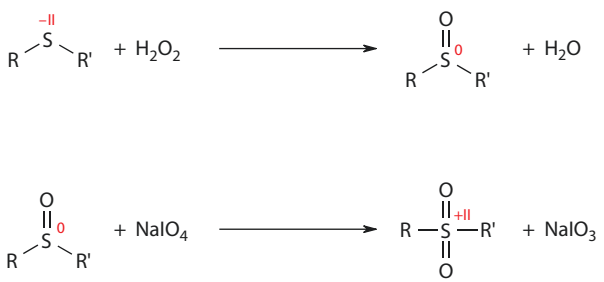


Abb. 19.13 Synthese von Sulfoxiden (*oben*) und Sulfonen (*unten*)

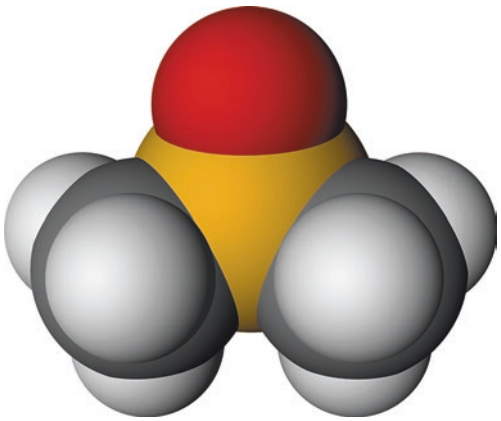


Abb. 19.14 Kalottenmodell von Dimethylsulfoxid (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot, S – goldbraun)

sehr gut in Wasser löslich ist. Bei Raumtemperatur liegt die Substanz in Form farbloser Kristalle vor. Der Schmelzpunkt beträgt 27 °C. Die Zellgängigkeit von Sulfolan ist weit geringer als von DMSO.

Sulfolan wird in Raffinerien zum „Auswaschen" von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Kohlendioxid aus Erdgas und zur Entfernung von aromatischen Verbindungen aus flüssigen Kohlenwasserstofffraktionen via Flüssig-Flüssig-Extraktion verwendet.

19.4 Sulfonsäuren – Substanzen mit tensidischen Eigenschaften

19.4.1 Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

Sulfonsäuren weisen die allgemeine Strukturformel R-SO_3H auf. Das Schwefelatom ist direkt mit dem Kohlenstoffatom des organischen Restes verbunden. Die Benennung von Sulfonsäuren erfolgt durch Anhängen des Suffixes -sulfonsäure an den Kohlenwasserstoffstammnamen. Salze der Sulfonsäure werden als **Sulfonate** bezeichnet (Abb. 19.16).

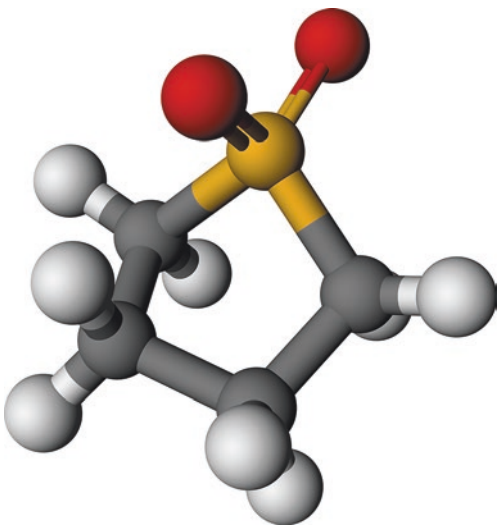


Abb. 19.15 Kugel-Stab-Modell von Sulfolan (C – anthrazit, H – grauweiß, O – rot, S – goldbraun)

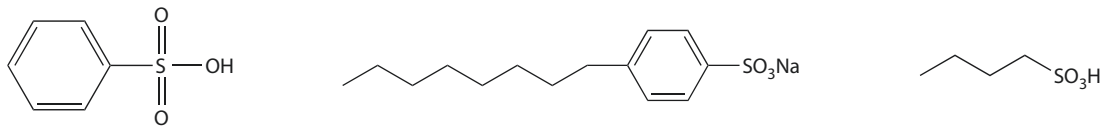


Abb. 19.16 IUPAC-Bezeichnungen für Sulfonsäuren – Benzolsulfonsäure, Natrium-4-octylbenzolsulfonat, Butansulfonsäure

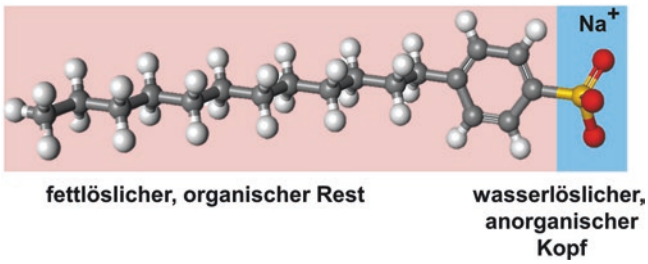


Abb. 19.17 Natrium-4-dodecylbenzolsulfonat mit lipophilen Schwanz und hydrophilen Kopf

19.4.2 Physikalische Eigenschaften

Freie Sulfonsäuren sind meist farblose, kristalline Verbindungen. Die funktionelle Gruppe (-SO_3H) ist verantwortlich für den polaren Charakter und die Wasserlöslichkeit von Natriumalkylbenzolsulfonaten, die als Na-ABS abgekürzt werden.

Natriumsalze von linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS) sind als Detergenzien (waschaktive Substanzen) Bestandteil von Wasch-, Spül- und Haushaltsreinigern. Typischerweise beträgt die Kettenlänge des Alkylrests 10 bis 12 C-Atome; dieser ist in *para*-Stellung zur SO_3H-Gruppe lokalisiert (Abb. 19.17). Jährlich werden ca. vier Mio. Tonnen LAS hergestellt. Weitere Anwendungsbeispiele für Sulfonsäuren sind wasserlösliche Farbstoffe und Kationenaustauscher.

Sulfonsäuren sind starke Säuren und zerfallen in Wasser vollständig zu Proton (H^+) und Sulfonat.

Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) werden seit 50 Jahren als waschaktive Substanzen in Waschmitteln eingesetzt. Früher wurden auch verzweigte Alkylbenzolsulfonate verwendet, die allerdings nicht biologisch abbaubar waren und sich in der Umwelt anreicherten. Ein typisches LAS ist Dodecylbenzolsulfonat. Es löst sich in kaltem Wasser und schäumt über den ganzen Temperaturbereich. Dodecylbenzolsulfonat besteht aus einem lipophilen (fettlöslichen) Alkylbenzolteil und einem hydrophilen (wasserlöslichen) Natriumsulfonatkopf (Abb. 19.17).

Zur Entfernung von Fettflecken müssen diese von der Wasserflotte aufgenommen werden. Reinigungsversuche mit purem Wasser wären nicht zielführend, da Wasser unpolare Fettflecken nicht lösen kann. Zugabe von LAS-Detergenzien ändert die Situation. Das fettlösliche Ende der Tensidmoleküle löst sich im Fettfleck, während der hydrophile Kopf in

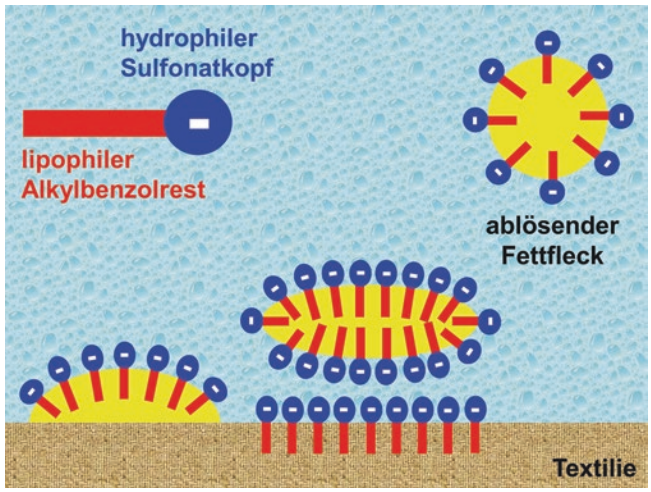


Abb. 19.18 Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) lösen sich sowohl in Fett (gelb) als auch in Wasser

die Waschflotte zeigt (Abb. 19.18). Da Textilien in der Regel hydrophoben Charakter aufweisen, bilden sich zwischen Textilfaser und Fettflecken ebenfalls Tensidschichten mit einander zugewandten hydrophilen Köpfen (Abb. 19.18). Dadurch verringert sich die Anhaftung der Schmutzpartikel auf dem Textil, sodass sich diese mit der Zeit von der Faser lösen. Durch die hydrophile Hülle der Fettpartikel können sich diese auf dem Textil nicht mehr festsetzen und verbleiben deshalb in der Waschflotte.

19.4.3 Herstellung

Im Wesentlichen gibt es drei Wege zur Herstellung von Sulfonsäuren.

- Sulfochlorierung von Alkanen
- Sulfonierung aromatischer Verbindungen
- Oxidation von Thiolen

Aliphatische Sulfonsäuren können durch Sulfochlorierung von Alkanen hergestellt werden. Im ersten Schritt erfolgt photolytische Sulfochlorierung mit Schwefeldioxid und Chlor zu Alkansulfonylchloriden. Nach anschließender Hydrolyse wird unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (HCl) Sulfonsäure freigesetzt.

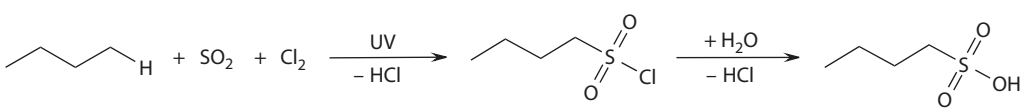


Abb. 19.19 Photolytische Sulfochlorierung von Alkanen zu Sulfonsäuren

Konzentrierte Schwefelsäure reagiert mit Benzol nicht bei Raumtemperatur. Als sulfonierendes Reagens wird deshalb „rauchende" Schwefelsäure (Oleum) benötigt. Rauchende Schwefelsäure enthält gelöstes Schwefeltrioxid (SO_3). Schwefeltrioxid addiert elektrophil z. B. an Toluol zu Toluolsulfonsäure (Abb. 19.20).

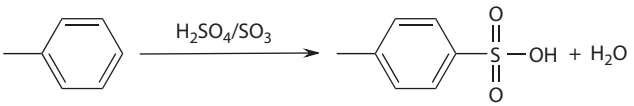


Abb. 19.20 Sulfonierung aromatischer Verbindungen

Mit starken Oxidationsmitteln wie Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid können Thiole zu Sulfonsäuren oxidiert werden.

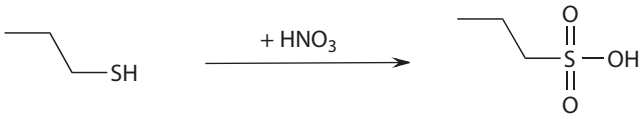


Abb. 19.21 Oxidation von Thiolen

19.4.4 Chemisches Reaktionsverhalten – Neutralisation zu Sulfonamiden und Sulfonaten

Sulfonsäuren sind oft nicht reaktiv genug, um Folgereaktionen einzugehen. Deshalb werden sie mit hochreaktivem Thionylchlorid ($SOCl_2$, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, Dichte 1,64 g/ml) in die wesentlich reaktiveren, da stärker polarisierten Sulfonylchloride (R-SO_2Cl) überführt (Abb. 19.17).

Sulfonylchloride reagieren mit Ammoniak oder Amin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (HCl) zu Sulfonamiden oder mit Natronlauge zu organischen Natriumsulfonaten (R-SO_3Na). Einige Sulfonamide weisen antibakterielle Wirkung auf und haben deshalb große Bedeutung in der Pharmazie.

19.5 Lernkontrolle

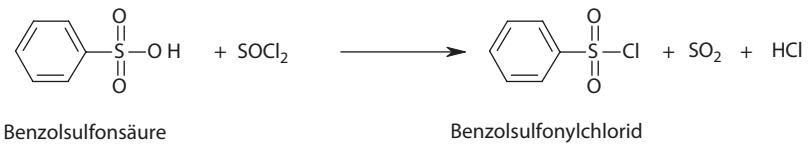
Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Organoschwefelverbindung, Oxidationszahl, Thiole, organische Sulfide, organische Disulfide, Dimethylsulfoxid, Sulfoxide, Sulfone, Sulfonsäuren, Tensid, Sulfochlorierung, lineares Alkylbenzolsulfonat (LAS)

Verständnisfragen

Übung 1
Warum weisen Alkanthiole niedrigere Siedepunkte auf als die analogen Alkanole?

Übung 2
Die Reaktion von Luftsauerstoff mit Ethanthiol zu Diethyldisulfd ist eine Redoxreaktion. Geben Sie die Reaktionsgleichung an und ermitteln Sie die Oxidationszahlen der einzelnen Atome. Welches Element wird oxidiert und welches wird reduziert?

Übung 3
Dimethylsulfoxid (DMSO) dient als eine Art Huckepack-Träger für Pharmazeutika. Was versteht man darunter? Führen Sie eine Internetrecherche durch.



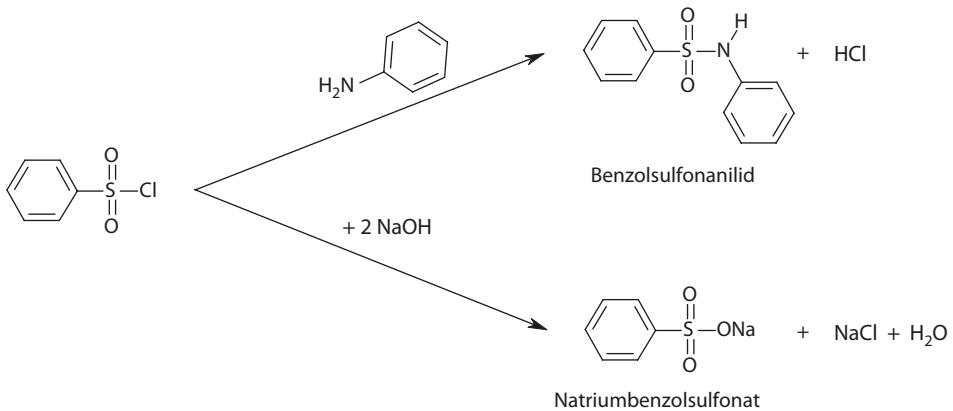


Abb. 19.22 Organische Sulfonylchloride sind gut zugänglich und hoch reaktiv

Übung 4

Wie werden Sulfonsäuren hergestellt? Welche Eigenschaft verleiht die Sulfonsäurefunktion einer Kohlenwasserstoffverbindung?

Übung 5

Was ist ein Tensid? Erklären Sie die Wirkungsweise von Tensiden. Warum sind lineare Alkylbenzolsulfonate wie Natriumdodecylbenzolsulfonat wirksame Tenside?

Biomoleküle – Chemie und Leben sind eng miteinander verknüpft

20.1 Aminosäu-ren – Bausteine von Proteinen – 517
20.1.1 Struktur und Chiralität – 517
20.1.2 Seitenketten machen den Unterschied – 517

20.2 Proteine – unendliche Variationsmöglichkeiten als Voraussetzung für Leben – 518
20.2.1 Physiologische Bedeutung – Proteine als Universalwerkzeuge – 518
20.2.2 Proteinstruktur – Von der Aminosäureabfolge zur 3D–Knäuelung – 519
20.2.3 Chemischer Abbau – Hydrolyse und Denaturierung – 522

20.3 Kohlenhydrate – primäre Energiequelle des menschlichen Organismus – 522
20.3.1 Physiologische Bedeutung – Glucose als Engeriequelle – 523
20.3.2 Klassifizierung von Kohlenhydraten – 523
20.3.3 Fischerprojektion, Ketten- und Ringstruktur, Haworth-Formel, Sesselkonformation – 523
20.3.4 Kettenlänge – Mono-, Di- und Polysaccharide – 526

20.4 Lipide – Energiespeicher des menschlichen Körpers – 531
20.4.1 Physiologische Bedeutung – Einlagerung überschüssiger Energie in Fettdepots – 531
20.4.2 Struktur von Triglyceriden, Fettsäuren und Pflanzenölen – 531
20.4.3 Margarine – Härtung von Pflanzenfetten – 533
20.4.4 Qualitätsprüfung von Ölen und Fetten – 534

20.5 Vitamine – essenziell für Vitalität und Gesundheit – 535
20.5.1 Entdeckung und Namensgebung – 535
20.5.2 Klassifizierung nach Wasser- und Fettlöslichkeit – 535
20.5.3 Vitaminbedarf und Mangelerscheinungen – 536

20.6 Enzyme – Stoffwechselreaktionen bei milden Bedingungen – 537
20.6.1 Enzymnamen – Einteilung in sechs Wirkungsklassen – 538
20.6.2 Spezifizität und Wirkungsprinzip gemäß dem Schlüssel-Schloß-Prinzip – 538
20.6.3 Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen – 540

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_20

20.7 DNA – Doppelhelix als Träger des Erbguts – 541

20.7.1 Genom, Chromosom, DNA, Gen – 541

20.7.2 DNA – Doppelhelix ähnelt einer verdrillten Strickleiter – 542

20.7.3 DNA als Baupläne für Proteine – 544

20.8 Photosynthese und Zellatmung – Verlinkung von anorganischer und belebter Natur – 545

20.8.1 Lichtreaktion – Wasser wird mit Hilfe von Sonnenlicht in die Elemente gespalten – 545

20.8.2 Dunkelreaktion – Aufbau von Kohlenhydraten aus CO_2 und H_2O – 546

20.8.3 Zellatmung – stille Verbrennung von Glucose – 547

20.9 Lernkontrolle – 549

Die Natur verblüfft uns immer wieder aufs Neue durch ihre Diversität. Hunderttausende Arten an Pflanzen und Tieren und Milliarden von menschlichen Individuen „bevölkern" den Planet Erde und passen sich ständig wechselnden Umweltbedingungen an. Umso erstaunlicher ist es, dass Struktur und Metabolismus aller Lebewesen nur von wenigen, sog. Biomolekülen aufrechterhalten werden. Biomoleküle bestehen fast ausschließlich aus den sechs Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor. In diesem Kapitel werden wir die vier wichtigsten Arten von Biomolekülen Proteine, Kohlenhydrate, Lipide, Nukleinsäuren und deren Bausteine kennenlernen.

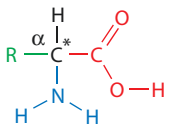
20.1 Aminosäuren – Bausteine von Proteinen

Aminosäuren sind die Grundbausteine für Proteine (▶ Abschn. 20.2). Die unendliche Variationsvielfalt von Proteinen macht den Artenreichtum von Flora und Fauna erst möglich. Am Aufbau der Proteine sind 20 verschiedene, sogenannte proteinogene Aminosäuren beteiligt. Davon kann der menschliche Organismus zwölf selbst herstellen, die anderen acht – sog. essenzielle Aminosäuren – müssen mit der Nahrung aufgenommen werden.

20.1.1 Struktur und Chiralität

Alle proteinogenen Aminosäuren weisen folgende Strukturmerkmale auf (◘ Abb. 20.1):

- eine Carboxylgruppe (rot),
- eine Aminogruppe in α-Position zur Carboxylgruppe (blau),
- ein Wasserstoffatom am α-Kohlenstoffatom,
- einen variablen organischen Rest R (grün), Seitenkette genannt
- ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (C*, Ausnahme Glycin, R=H).



◘ **Abb. 20.1** Die proteinogenen Aminosäuren unterscheiden sich nur im organischen Rest R

◘ **Abb. 20.2** Proteinogene Aminosäuren weisen ausschließlich L-Konfiguration (*links*) auf

Da Aminosäuren über ein chirales Zentrum verfügen, können sie als Bild und Spiegelbild in Enantiomeren vorliegen (▶ Abschn. 16.7.3). Natürliche Proteine bestehen ausschließlich aus L-Aminosäuren. In der Fischer-Projektion zeigt in der L-Form die Aminogruppe nach links, während sie in der D-Form auf der rechten Seite zu liegen kommt (◘ Abb. 20.2 und 16.133).

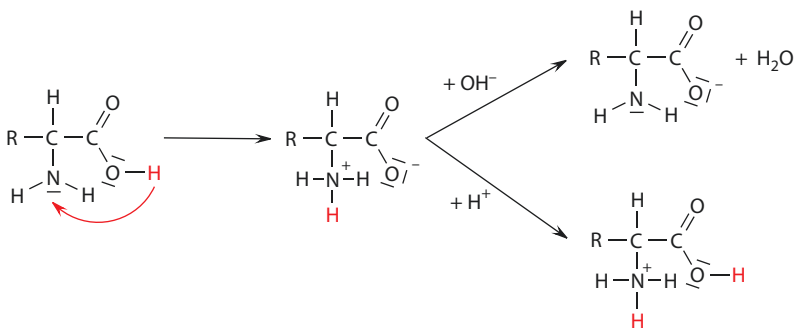
In der in ◘ Abb. 20.1 und 20.2 dargestellten ungeladenen Form liegen Aminosäuren in der Realität nicht vor. Aminosäuren weisen sowohl Säure- als auch Basencharakter im selben Molekül auf. Die Carboxylgruppe kann ein Proton (H^+) abgeben, das von der Aminfunktion aufgefangen werden kann, sodass gleichzeitig ein Carboxylanion und ein Ammoniumkation vorliegt (◘ Abb. 20.3, Mitte). Damit sind Aminosäuren Zwitterionen und haben eine puffernde Wirkung (▶ Abschn. 10.8).

Wie die Aminosäure tatsächlich geladen ist, hängt vom pH-Wert ab. Im sauren Milieu, also bei niedrigem pH-Wert, liegen Aminosäuren ausschließlich kationisch, im basischen Milieu dagegen ausschließlich anionisch vor. Dieses Verhalten erklärt die puffernde Wirkung von Aminosäuren. Der pH-Wert, bei dem Aminosäuren tatsächlich als Zwitterionen vorliegen, wird als **isoelektrischer Punkt** bezeichnet. Bei diesem pH-Wert bewegen sich die Aminosäuren im elektrischen Feld nicht, verharren also an der gleichen (*iso*, griech. für gleich) Stelle. Die meisten Aminosäuren weisen einen isoelektrischen Punkt im pH-Bereich von 5,5 bis 6,5 auf.

20.1.2 Seitenketten machen den Unterschied

Der organische Rest R, durch den sich die einzelnen Aminosäuren unterscheiden, kann polar oder unpolar, sauer oder basisch, groß oder klein, hydrophob oder hydrophil sein (◘ Abb. 20.4).

Unpolare, lipophile Seitenketten bestehen aus Kohlenwasserstoffen, also aus Atomen mit geringen Elektronegativitätsunterschieden. Polare Reste dagegen enthalten Heterofunktionen wie Hydroxy- (-OH) oder Thiolgruppen (-SH), die zwar aufgrund



◘ **Abb. 20.3** Aminosäuren sind Zwitterionen und verfügen über puffernde Wirkung

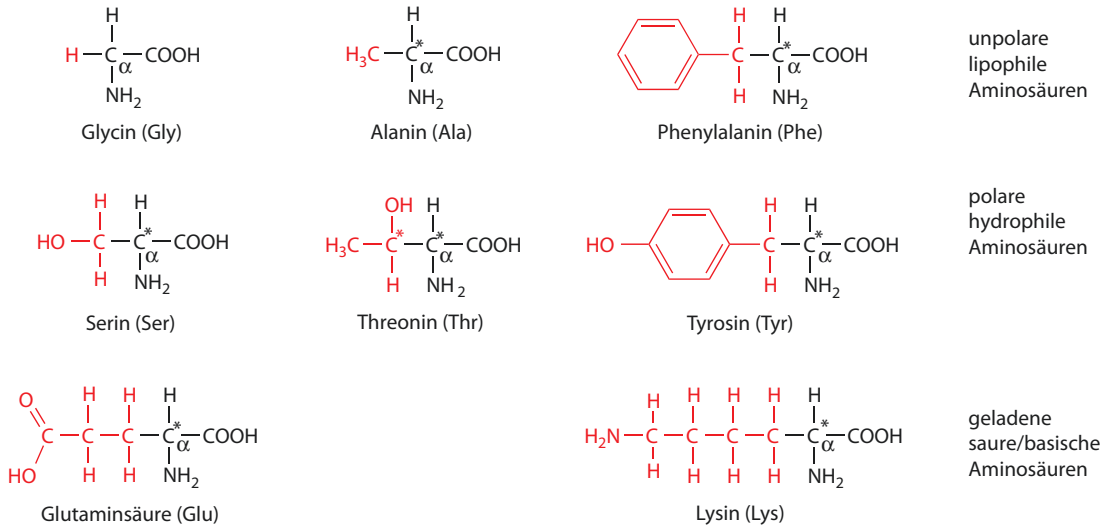


Abb. 20.4 Beispiele unpolarer, polarer und ionischer Aminosäuren

der großen Elektronegativitätsunterschiede stark polarisiert und somit hydrophil sind, aber nicht in ionischer Form vorliegen.

Enthält die Seitenkette R eine weitere Carboxyl- oder Aminofunktion wie bei Glutaminsäure oder Lysin, dann sind die Seitenketten anionisch resp. kationisch geladen, da die Polarisierung der Heteroatome so stark ist, dass entweder Protonen an Wasser abgegeben werden oder an die Aminfunktion anlagern.

Die polare schwefelhaltige Aminosäure Cystein (Cys) ist Bestandteil von Haaren, Haut und Horn. Cystein trägt eine Thiolfunktion, die durch enzymatische Reaktion mit einem zweiten Molekül Cystein **Disulfidbrücken** (-S-S-) ausbildet (Abb. 20.5). Sind Cysteinreste Bestandteile von Proteinsträngen, können diese über Disulfidbindungen verbrückt werden, was maßgeblichen Einfluss auf die dreidimensionale Gestalt von Proteinen ausübt.

20.2 Proteine – unendliche Variationsmöglichkeiten als Voraussetzung für Leben

20.2.1 Physiologische Bedeutung – Proteine als Universalwerkzeuge

Proteine bestehen aus Aminosäuren. Abhängig davon, wie viele Aminosäuren miteinander verknüpft sind, spricht man von Dipeptiden (zwei Aminosäuren), Tripeptiden (drei Aminosäuren), Oligopeptiden (zwei bis zehn Aminosäuren), Polypeptiden (elf bis hundert Aminosäuren) oder Proteinen (mehr als hundert bis zu 30.000 Aminosäuren). Peptide und Proteine haben eine fast unüberschaubare Vielfalt von Funktionen in Organismen (Tab. 20.1).

20.2.1.1 Peptidbindung

Aminosäuren verfügen sowohl über eine Amino- als auch über eine Carboxylfunktion – und somit über zwei reaktive Zentren, die als Kopplungsstellen für andere Aminosäuren dienen können. So kann beispielsweise die Carboxylfunktion von Glycin mit der Aminofunktion von Alanin unter Kondensationsreaktion (Wasserabspaltung) zu dem Dipeptid Glycylalanin reagieren (Abb. 20.6). Aufgrund ihrer herausragenden biochemischen Bedeutung wird die resultierende Säureamidfunktion als **Peptidbindung** bezeichnet.

Es ist internationale Vereinbarung, dass Peptidmoleküle so geschrieben werden, dass die Aminosäure mit der freien Aminofunktion links und die mit der freien Carboxylgruppe rechts zu liegen kommt. Glycylalanin weist an den beiden Molekülenden wieder freie Kopplungsstellen auf, sodass sich die Peptidbindung beliebig oft wiederholen kann.

Die Peptidbindung ist resonanzstabilisiert, d. h. die π-Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom ist über die drei Atome Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff „verschmiert", sodass alle drei Atome sp^2-hybridisiert sind. Das hat für die Struktur von Proteinen erhebliche Konsequenzen.

Merkmale der Peptidbindung

- Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung der Peptidfunktion ist mit 132 pm kürzer als eine typische C-N-Einfachbindung (147 pm), aber länger als eine C=N-Doppelbindung (128 pm).
- Freie Drehbarkeit um die C-N-Bindungsachse ist nicht gegeben.

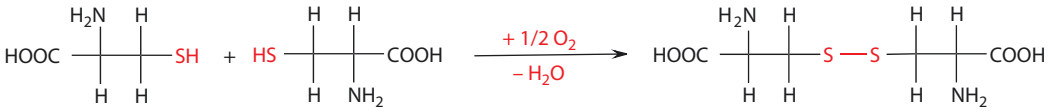


Abb. 20.5 Verknüpfung von Cysteinmolekülen zu Cystin unter Ausbildung einer Disulfidbrücke

Tab. 20.1 Funktion von Proteinen im menschlichen Körper

Proteine/Peptide	Funktion	Beispiel
Hormone	Botenstoffe zur Regelung körpereigener Funktionen	Insulin regelt den Glucosestoffwechsel von Körperzellen
Strukturproteine	Aufbau und Stabilisierung von Körperstrukturen	Keratin formt und stützt Nägel, Haare, Haut etc.
Schutzproteine	Antikörper gegen körperfremde Substanzen und Mikroorganismen	Immunglobuline stimulieren das Immunsystem gegen krank machende Bakterien
Transportproteine	Logistikeinheiten zum Transport von Stoffen in Körperflüssigkeiten	Hämoglobin transportiert Sauerstoff von der Lunge zu den Zellen
Enzyme	Biokatalysatoren, die Stoffwechselvorgänge bei milden Bedingungen ermöglichen	Alkoholdehydrogenase beschleunigt den Abbau von Ethanol
Speicherproteine	Pufferdepots für lebensnotwendige Substanzen	Ferritin speichert Eisen in der Leber
Muskelproteine	Fibrilläre Proteine, die durch Kontraktion und Elongation mechanische Arbeit verrichten	Muskelkontraktion durch die Proteine Myosin und Actin

Abb. 20.6 Glycin (Gly, *links*) und Alanin (Ala, Mitte) ergeben unter Wasserabspaltung das Dipeptid Glycylalanin (GlyAla, rechts)

- Die Atome der Peptidbindung (C, O, N, H) und die α-ständigen C-Atome kommen in einer Ebene (Abb. 20.7) zu liegen.
- Sowohl Sauerstoff- und Wasserstoffatom der Peptidbindung als auch die Seitenketten R am α-C-Atom weisen alternativ in entgegengesetzte Richtungen.
- Drehbarkeit ist nur zwischen dem α-ständigen C-Atom und dem C-Atom der Carbonylfunktion (Winkel ψ) resp. der Aminofunktion der Peptidbindung (Winkel φ) gegeben, sodass die Ebenen der einzelnen Peptidbindungen gegeneinander verdreht sind.

Die Drehwinkel ψ und φ werden maßgeblich durch die Substituenten R (violett) bestimmt.

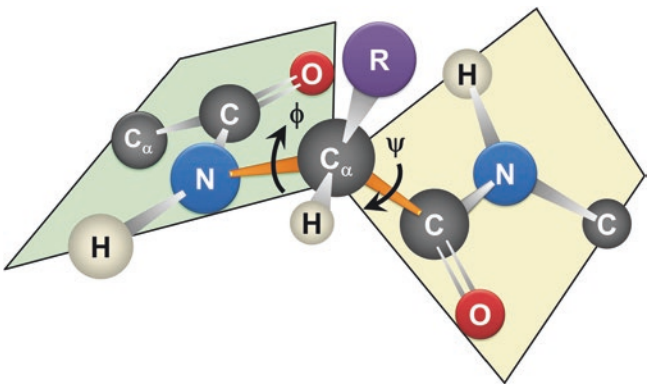


Abb. 20.7 Strukturparameter von Peptidbindungen in Proteinen

20.2.2 Proteinstruktur – Von der Aminosäureabfolge zur 3D–Knäuelung

Die räumliche Form von Proteinen ist entscheidend für deren biologische Funktion. Es wird zwischen primärer, sekundärer, tertiärer und quartärer Struktur unterschieden. Zur besseren Orientierung wird eine Kurzdefinition für diese Begriffe vorab gegeben.

Strukturebenen in Proteinen

- Primärstruktur: Reihenfolge der einzelnen Aminosäuren in der Proteinkette
- Sekundärstruktur: regionale, zweidimensionale Orientierung (α-Helix, β-Faltblatt) der Aminosäuren zueinander
- Tertiärstruktur: globale, dreidimensionale Knäuelung der gesamten Proteinkette
- Quartärstruktur: räumliche Aggregation mehrerer Proteinketten zu einem Proteinkomplex

20.2.2.1 Primärstruktur

Proteine können aus Zehntausenden von Aminosäuren bestehen. Die einzelnen Aminosäuren sind über Peptidbindung miteinander verkettet (Abb. 20.8). Das sog Rückgrat des Proteins besteht letztendlich aus alternierenden Peptidbindungen und α- Kohlenstoffatomen mit unterschiedlichen Seitenketten R, sodass die Kohlenstoff- und Stickstoffatome des Proteinrückgrats auf einer verdrillten Zickzacklinie zu liegen kommen.

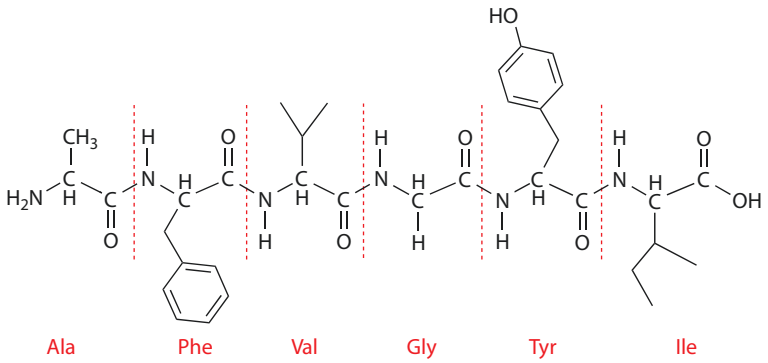


Abb. 20.8 Primärstruktur des Oligopeptids Alanyl-phenylalanyl-valyl-glycyl-tyrosyl-isoleucin

Die Primärstruktur gibt die Sequenz der einzelnen Aminosäuren in einer Proteinkette wieder. Die Benennung eines Proteins erfolgt durch Aneinanderreihung der Namen der einzelnen Aminosäuren. Dabei wird die Endung -in der einzelnen Aminosäure (den sog. Aminosäurerest) durch -yl ersetzt. Nur die terminale (lat. für endständig) Aminosäure mit freier Carboxylfunktion behält die Endung -in (Abb. 20.8). Für physiologisch bedeutende Proteine wäre diese Namensgebung jedoch zu umständlich, sodass diese Trivialnamen wie Insulin, Keratin, Casein etc. haben.

Insulin war das erste Protein, dessen Primärstruktur vollständig entschlüsselt wurde. Es besteht aus zwei Proteinsträngen, die durch zwei Disulfidbrücken miteinander verlinkt sind. Die Proteinkette A setzt sich aus 21 Aminosäuren, Kette B aus 30 Aminosäuren zusammen. Proteinkette A weist zusätzlich eine interne Disulfidbrücke auf (Abb. 20.9).

20.2.2.2 Sekundärstruktur

Proteinketten sind nicht wie eine ausgestreckte Schnur geformt, sondern weisen periodische zweidimensionale Molekülstrukturen auf. Wasserstoffbrückenbindungen (▶ Abschn. 6.1.2) zwischen N-H-Gruppierungen und den Sauerstoffatomen von Carbonylfunktionen (C=O) führen zu spiralförmigen (α-Helix, Abb. 20.10) oder faltblattförmigen (β-Faltblatt, Abb. 20.11) Strukturen. Beide Strukturelemente können gleichzeitig in einer Proteinkette vorliegen und sind durch Kehren oder Schleifen miteinander verbunden.

Die **α-Helix** (griech. für Wendel), die die Form einer Telefonschnur hat, ist nahezu ausnahmslos rechtsgängig, also im Uhrzeigersinn verdreht. Die Bezeichnung α wurde gewählt, da dieses Proteinstrukturelement als erstes entdeckt wurde. Die Peptidkette wendelt sich quasi um einen imaginären Zylinder, wobei sämtliche Seitenketten R radial nach außen ragen. Die Helix wird

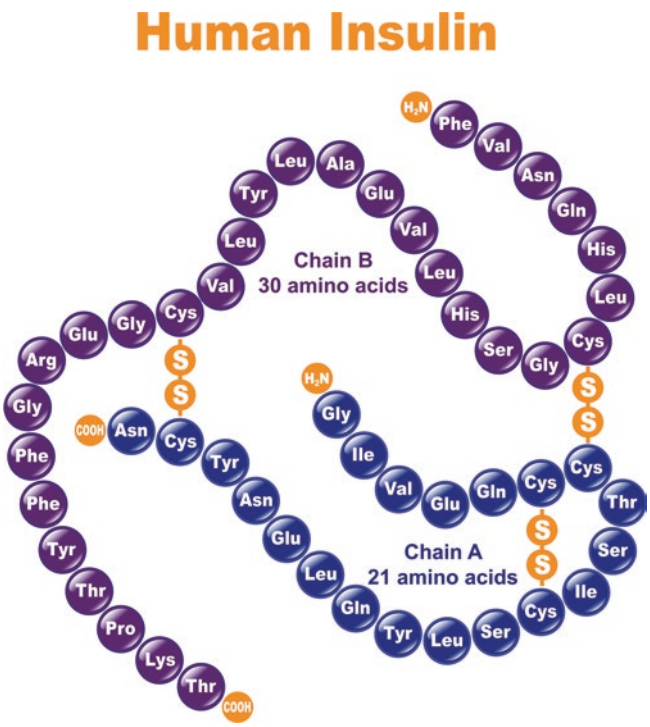


Abb. 20.9 Die Primärstruktur von Insulin besteht aus zwei Proteinketten und insgesamt 51 Aminosäuren (© spline_x/Shutterstock)

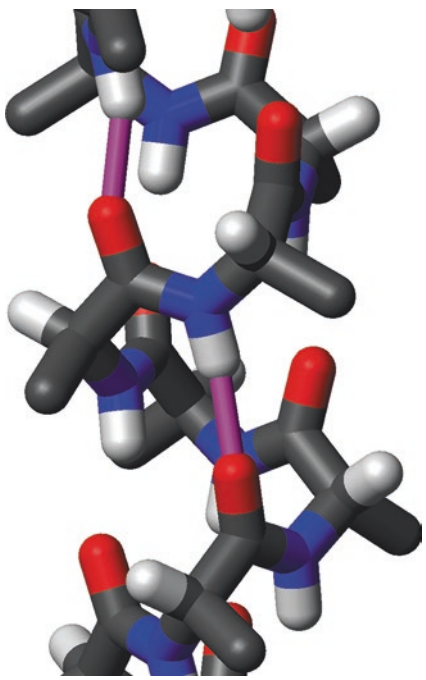


Abb. 20.10 α-Helix – intramolekulare Wasserstoffbrücken ergeben eine rechtsgängige Windung (© WiloW – Alpha helix sideview, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Alpha_helix_neg60_neg45_sideview.png)

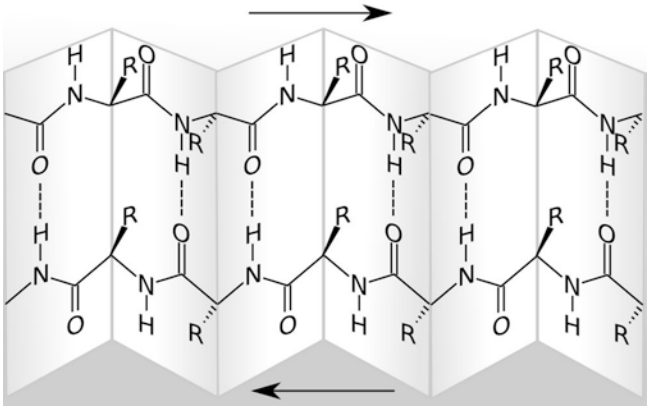


Abb. 20.11 β-Faltblattstruktur – antiparallel verlaufende Proteinketten bilden Wasserstoffbrücken aus (© Roland.chem – Beta-Faltblatt, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta-Faltblatt.svg)

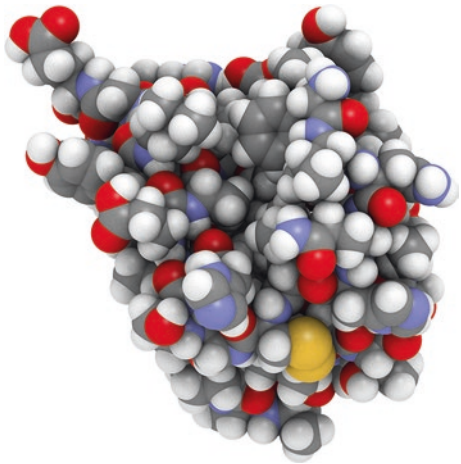


Abb. 20.12 Tertiärstruktur von Insulin (C – grau, O – rot, N–blau, S – gelb, H-weiß, © molekuul.be/Fotolia)

durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen von Carbonyl- und Wasserstoffatomen von NH-Funktionen der Peptidbindung, die vier Aminosäuren weiter steht, stabilisiert. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind parallel zur Helixachse angeordnet (Abb. 20.10).

β-**Faltblattstrukturen** (β - zweites aufgedecktes Strukturelement) sind zickzack-gefaltete Flächen, vergleichbar dem Blasebalg einer Ziehharmonika. Sie entstehen, wenn die Proteinkette abknickt und gegenläufig, parallel zu sich selbst zu liegen kommt. Stabilisiert wird die Faltblattstruktur durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den antiparallel verlaufenden Proteinketten. Die Substituenten der einzelnen Aminosäuren kommen alternierend über und unter dem Faltblatt zu liegen (Abb. 20.11).

20.2.2.3 Tertiärstruktur

Während die Sekundärstruktur die regionale „zweidimensionale" Geometrie benachbarter Aminosäuren entlang des Proteinrückgrats beschreibt, bezieht sich die Tertiärstruktur auf die globale Form des gesamten Proteinknäuels. Die dreidimensionale Gestalt entscheidet beispielsweise darüber, ob ein Substrat an eine Enzymeinbuchtung andocken kann oder nicht. Nur wenn das Substrat wie ein Schlüssel in das Schloss (Enzymeinbuchtung) passt, kann das Substrat verstoffwechselt werden (▶ Abschn. 20.6.2).

Die Tertiärstruktur von Proteinen ist sehr fragil und wird zusätzlich vom pH-Wert, der Salzkonzentration und der Temperatur des Lösungsmediums beeinflusst. Abb. 20.12 zeigt die Tertiärstruktur von Insulin.

Stabilisierung der Tertiärstruktur

Die dreidimensionale Knäuelung der Proteinkette ist das Resultat von

- Wasserstoffbrückenbindungen,
- Ionenbindungen zwischen entgegengesetzt geladenen Aminosäureseitenketten,
- Disulfidbrücken zwischen Cysteinresten,
- Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen unpolaren Seitenketten, wodurch sich hydrophobe „Taschen" – abgewandt vom wässrigen Medium – im Innern des Proteinknäuels ausbilden,
- Wechselwirkungen zwischen polaren, hydrophilen Seitenketten und dem wässrigen Medium.

20.2.2.4 Quartärstruktur

Mehrere Proteinketten können sich zu supramolekularen Proteinkomplexen aggregieren. Damit entsteht eine weitere Strukturebene von Proteinen, die Quartärstruktur. So besteht beispielsweise Hämoglobin aus je zwei paarweise identischen α- (rot in Abb. 20.13) und β-Proteinketten (blau). Jede der vier Proteinketten bettet ein Hämmolekül (grün) ein. Im Zentrum jedes der Hämmoleküle befindet sich ein Eisenatom, das reversibel Sauerstoff binden kann. Hämoglobin lädt sich an den Lungenaveolen mit Sauerstoff auf und transportiert diesen dann über den Blutkreislauf in jede noch so entfernte Körperzelle, wo Sauerstoff für die Zellatmung benötigt wird.

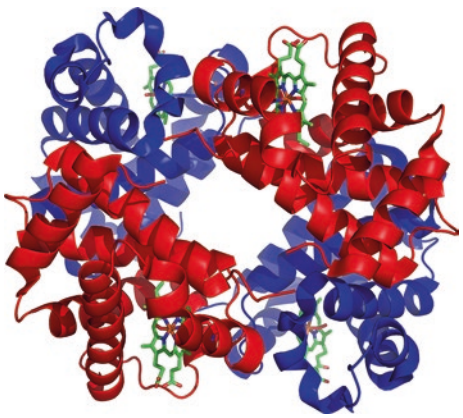


Abb. 20.13 Quartärstruktur von Hämoglobin (© Zephyris – Haemoglobin, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1GZX_Haemoglobin.png)

Proteinmoleküle können in kugelförmiger, wasserlöslicher Form (globuläre Proteine) wie Hämoglobin und Insulin oder in faserförmiger, wasserunlöslicher Struktur (fibrilläre Proteine) wie Keratin und Kollagen vorliegen. Globuläre Proteine gewährleisten den richtigen Ablauf von Stoffwechselvorgängen (Transport, Synthese, Katalyse, Steuerung, etc.) in unserem Körper. Fibrilläre Proteinen sind stabil und elastisch zugleich, sodass sie für den Aufbau von Körperstrukturen (Muskeln, Knochen, Haare, Nägel) verantwortlich sind.

20.2.2.5 Proteinstruktur – essenziell für die Funktion

Nach ihrer Biosynthese falten sich Proteine in ihre natürliche Struktur. Für die Funktion von Proteinen ist eine intakte Struktur – primär, sekundär, tertiär und quartär – unabdingbar. Viele Krankheiten gehen auf Strukturdefekte in Proteinen zurück, so wie die Alzheimer-Demenz (▶ Exkurs 20.1).

Exkurs 20.1

Proteinfaltung und Demenz

Alzheimer-Patienten leiden unter Sprach-, Gedächtnis- und Orientierungsstörungen. Gehirnzellen sind nicht mehr in der Lage, miteinander zu kommunizieren und Informationen auszutauschen. Mit zunehmender Erkrankung werden selbst nahestehende Personen nicht mehr erkannt. Das Risiko, an Alzheimer-Demenz zu erkranken, nimmt mit zunehmendem Alter zu. So leiden von den über Achtzigjährigen mehr als 20 % daran.

Die derzeit gängige Theorie nennt eine Akkumulation von fehlgefalteten Proteinen im Gehirn als Krankheitsursache. In jeder Zelle, so auch in Gehirnzellen, werden ohne Unterbrechung Proteine synthetisiert, die die zellulären Transport-, Aufbau- und Informationsvorgänge aufrechterhalten. Sowohl die Synthese der Primärstruktur als auch deren Faltung in die dreidimensionale Tertiärstruktur erfolgt mit extrem hoher Geschwindigkeit, weshalb auch Fehlfaltungen auftreten können. Fehlgefaltete Proteine sind physiologisch inaktiv und induzieren als Kristallisationskeime die Fehlfaltung weiterer Proteine. Deshalb führen gesunde Zellen eine „Qualitätskontrolle" durch und zersetzen fehlerhafte Proteine sofort enzymatisch. Wenn diese Qualitätskontrolle, aus welchen Gründen auch immer, versagt, so häuft sich Proteinmüll in der Zelle an, der zu langen Fäden, sog. Amyloid-Fibrillenbündeln aggregiert. Mit zunehmender „Vermüllung" der Gehirnzelle stirbt diese ab und die verklumpten Fibrillen lagern sich als Amyloid-Plaques im Gehirn ab, wodurch die Kommunikation zwischen den einzelnen Gehirnzellen mit der Zeit immer mehr erschwert wird. Warum die zelleigene „Qualitätskontrolle" mit der Zeit versagt, ist noch nicht klar. Eventuelle Auslöser können Vererbung, Virenbefall, Metallkontamination oder Alkoholmissbrauch sein.

20.2.3 Chemischer Abbau – Hydrolyse und Denaturierung

20.2.3.1 Hydrolytische Spaltung

Hydrolytische Spaltung mithilfe von Enzymen (Proteasen) zerlegt Proteinketten in einzelne Aminosäuren. Im Magen erfolgt dieser Verdauungsvorgang mit Unterstützung der Magensäure (Salzsäure) bei einem pH-Wert von 2.

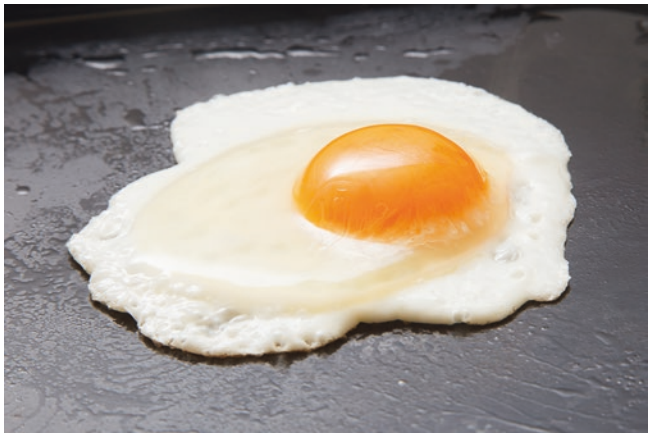


Abb. 20.14 Erhöhte Temperatur bringt die Eiproteine zum Gerinnen – sie werden denaturiert (© sasazawa/Fotolia)

20.2.3.2 Denaturierung

Denaturierung dagegen zerstört lediglich die Quartär-, Tertiär- und Sekundärstruktur von Proteinen. Die Primärstruktur, d. h. die Proteinkette als solche, bleibt intakt. Denaturierung kann durch Chemikalien wie Alkohol (Veränderung der hydrophoben Wechselwirkungen von Aminosäureseitenketten), pH-Änderung (Lösen von Ionenbindungen), Schwermetallsalze (Zerstörung von Disulfidbrücken), mechanische Einwirkung (Strecken von Proteinketten) und Temperaturen über 50 °C (Zerstörung von Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophoben Wechselwirkungen) hervorgerufen werden. Denaturierungsvorgänge laufen ab, wenn z. B. Eier gebraten (Abb. 20.14), Hände mit Isopropanollösung desinfiziert, Schlagsahne geschlagen, Milch zu Joghurt fermentiert oder chirurgische Instrumente in Autoklaven bei erhöhter Temperatur sterilisiert werden.

20.3 Kohlenhydrate – primäre Energiequelle des menschlichen Organismus

Der Name Kohlenhydrat leitet sich von der allgemeinen Summenformel $C_m(H_2O)_n$ vieler Zuckermoleküle ab. Vor der Strukturaufklärung Ende des 20. Jahrhunderts vermutete man, dass es sich um reine Anlagerungsverbindungen von Wasser (*hydor*, gr. für Wasser) an Kohlenstoff handelt.

Die komplexen Verbindungen werden von Pflanzen per Photosynthese (▶ Abschn. 20.8) aus den energiearmen Molekülen Kohlendioxid und Wasser mithilfe von Sonnenlicht aufgebaut. Der Vielfachzucker Cellulose, der ebenfalls durch Photosynthese entsteht, ist mit über 100 Mrd. Jahrestonnen das weltweit größte Syntheseprodukt.

Abb. 20.15 Kohlenhydrate versorgen den menschlichen Organismus mit Energie (© Printemps/Fotolia)

20.3.1 Physiologische Bedeutung – Glucose als Engeriequelle

Neben Proteinen und Lipiden stellen Kohlenhydrate die wichtigste Nährstoffgruppe dar. So decken wir etwa 50 % unseres Energiebedarfs mit Kohlenhydraten (Abb. 20.15). Kohlenhydratreiche Nahrungsmittel sind Getreide, Kartoffeln, Obst und Gemüse. Körperzellen verwerten fast ausschließlich Glucose, sodass andere Kohlenhydrate wie Saccharose, Stärke etc. zuerst zu Glucose verstoffwechselt werden müssen. Kohlenhydrate dienen nicht nur als Energiequelle, sondern auch als Gerüst- und Stützmaterial zum Aufbau von Zellwänden für Pflanzen. Darüber hinaus sind an Proteine gebundene Kohlenhydrate, sog. Glycoproteine, Informationsträger, die u. a. für die Codierung von Blutgruppen verantwortlich sind.

20.3.2 Klassifizierung von Kohlenhydraten

Es gibt eine nahezu unüberschaubare Vielfalt an Kohlenhydraten. Glucose (Traubenzucker), Fructose (Fruchtzucker), Saccharose (Haushaltszucker), Lactose (Milchzucker), Maltose (Malzzucker), Stärke und Cellulose sind der breiten Öffentlichkeit namentlich bekannt.

Monosaccharide (Einfachzucker) sind die Grundbausteine aller Kohlenhydrate. Sie können als Monomere, z. B. als Glucose oder Fructose, vorliegen oder sich zu Polysaccharidketten wie Stärke oder Cellulose verketten. Monosaccharide weisen mindestens folgende Strukturmerkmale auf:

- ein Kohlenstoffgerüst aus drei bis neun C-Atomen,
- mehrere Hydroxyfunktionen (C-OH) und
- eine Carbonylfunktion (C=O).

Eine vollumfängliche Beschreibung der Kohlenhydrate ist im Rahmen dieses Buches nicht möglich, sodass nur auf die wichtigsten Klassifizierungsmerkmale eingegangen werden kann wie:

- Anzahl der Kohlenstoffatome im Monosaccharid,
- Dominierende funktionelle Gruppe des Monosaccharids,
- Anzahl der miteinander verknüpften Monosaccharide.

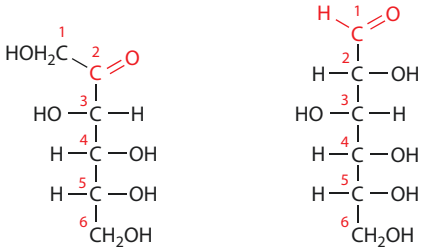


Abb. 20.16 Fructose (*links*) ist eine Ketohexose, während Glucose (*rechts*) zu den Aldohexosen zählt

20.3.2.1 Anzahl der Kohlenstoffatome im Monosaccharid

Je nach Anzahl der Kohlenstoffatome wird zwischen Triosen (C_3), Tetrosen (C_4), Pentosen (C_5), Hexosen (C_6) etc. unterschieden.

20.3.2.2 Dominierende funktionelle Gruppe des Monosaccharids

Neben Hydroxyfunktionen enthalten Monosaccharide auch eine Carbonylgruppe (C=O). Abhängig davon, ob die Carbonylfunktion als Aldehyd- (▶ Abschn. 17.2.1) oder Ketofunktion (▶ Abschn. 17.3.1) vorliegt, werden die Monosaccharide als **Aldosen** resp. **Ketosen** bezeichnet. Glucose ist eine Aldose, Fructose dagegen eine Ketose (Abb. 20.16).

20.3.3 Fischerprojektion, Ketten- und Ringstruktur, Haworth-Formel, Sesselkonformation

Je nachdem, welche Eigenschaft eines Kohlenhydrats betont werden soll, werden unterschiedliche Formeldarstellungen gewählt.

20.3.3.1 Fischer-Projektion

Die Fischer-Projektion (▶ Abschn. 16.7.3, Abb. 16.133) erlaubt, die dreidimensionale Struktur *offenkettiger* Kohlenhydrate in eine *eindeutige* zweidimensionale Formel überzuführen. D. h. anhand der zweidimensionalen Darstellung erschließt sich mit den Fischerschen Regeln schnell das Substituentenmuster der Hydroxygruppen und die korrekte dreidimensionale Struktur an den chiralen Zentren. In Abb. 20.17 sind D-Glucose und D-Fructose als Fischer-Projektionen dargestellt.

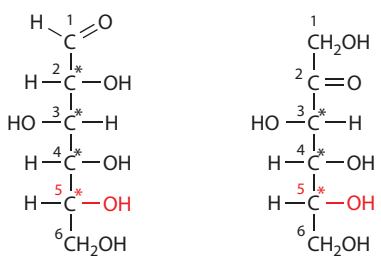


Abb. 20.17 Fischer-Projektion von D-Glucose (links) und D-Fructose (rechts)

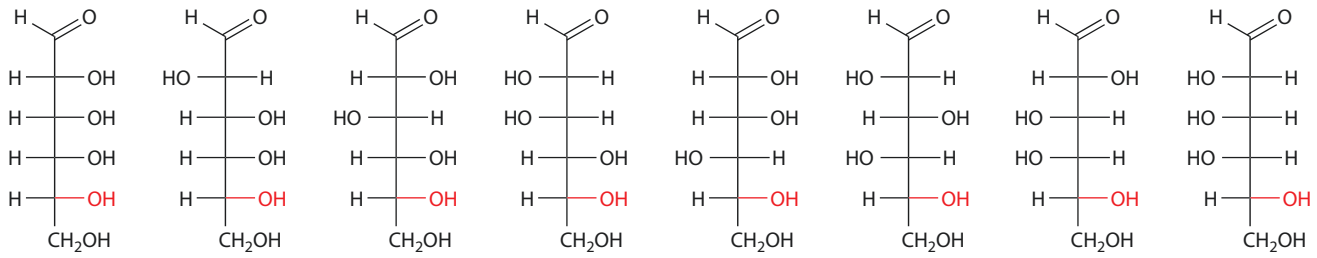


Abb. 20.18 Substitutionsmuster der Hydroxyfunktionen der acht verschiedenen D-Aldohexosen im Überblick

Regeln für das Aufstellen von Fischer-Formeln:

- Zuerst wird das Kohlenstoffrückgrat des Kohlenhydrats senkrecht gestellt. Das höchstoxidierte C-Atom des Kohlenhydrats, also die Aldehyd- bzw. die Ketogruppe, muss dabei oben zu liegen kommen.
- Waagerechte Bindungen ragen aus der Papierebene heraus, senkrechte Linien zeigen hinter die Papierebene.
- Die Position der untersten Hydroxyfunktion, die an ein chirales C-Atom gebunden ist (Abb. 20.17, roter Stern), bestimmt die Stereoisomerie (D oder L) des Kohlenhydrats.
- Kommt diese Hydroxygruppe rechts zu liegen, ist es ein D-Kohlenhydrat (D für *dexter*, lat. rechts); falls die Hydroxygruppe links zu liegen kommt, dann liegt ein L-Kohlenhydrat (L für laevus, lat. links) vor.

Wie Abb. 20.17 zeigt, weist die Hexose Glucose vier asymmetrische Kohlenstoffatome auf. Die Positionen der Hydroxygruppen der $C_{2\rightarrow5}$ – Atome in Glucose kann man sich durch die Eselsbrücke Martinshorn "Ta-Tü-Ta-Ta" (rechts-links-rechts-rechts) merken.

Da die Hydroxyfunktion an den vier C-Atomen jeweils links- oder rechtsständig sein kann, gibt es 2^4=16 stereoisomere Aldohexosen resp. Substitutionsmuster für die Hydroxygruppen. Abbildung 20.18 zeigt die acht möglichen D-Aldohexosen (OH-Gruppe am C-5-Atom rechtsständig. Zu allen D-Stereoisomeren gibt es noch die jeweiligen Spiegelbilder, wobei die in Abb. 20.18 rot markierte OH-Gruppe am letzten chiralen C-Atom links zu liegen kommt (L-Stereoisomere). Abbildung 20.19 zeigt exemplarisch das L-Stereoisomer von Glucose. L-Glucose kommt in der Natur nicht vor, kann aber im Labor synthetisiert werden.

Die Stellung der Hydroxygruppe am „letzten" chiralen C-Atom der Fischer-Projektion entscheidet generell darüber, ob ein D- oder L-Kohlenhydrat vorliegt. Es genügt aber nicht, lediglich die Hydroxygruppe am C-5-Atom der D-Glucose nach links zu schreiben, um L-Glucose zu erhalten. In diesem Fall würde L-Idose erhalten. Um D-Glucose in L-Glucose überzuführen, müssen sämtliche Hydroxygruppen an den vier asymmetrischen C-Atomen der D-Glucose gespiegelt werden.

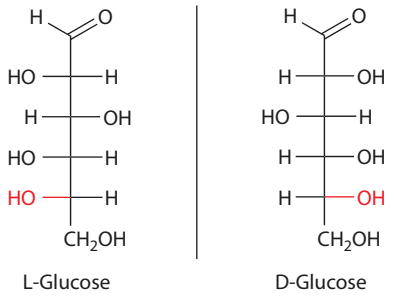


Abb. 20.19 L- und D-Glucose verhalten sich wie Bild und Spiegelbild

20.3.3.2 Ketten- und Ringstruktur

In wässriger Lösung liegen Glucose und Fructose nahezu ausschließlich in geschlossener Ringform (>99 %) vor.

Aufgrund der tetraedrischen Anordnung der einzelnen C-Atome des Kohlenhydratrückgrats können sich im offenkettigen Glucosemolekül die Aldehydfunktion und die Hydroxyfunktion am C-5-Atom räumlich sehr nahe kommen. Durch nucleophilen Angriff des Hydroxysauerstoffatoms am elektrophilen C-Atom der Aldehydfunktion entsteht ein Sechsring aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom (Abb. 20.20). Im zweiten Schritt ergibt dann das Proton mit dem Sauerstoffatom der Carbonylfunktion eine Hydroxyfunktion am sog. **anomeren** C-1-Atom.

Aufgrund der Ringbildung weist dann das C-1-Atom vier verschiedene Substituenten auf und ist somit ebenfalls ein Chiralitätszentrum. Durch die freie Drehbarkeit der C-1-C-2-Einfachbindung in der Ringbildungsphase kann die Hydroxygruppe unterhalb (α-D-Glucopyranose) oder oberhalb (β-D-Glucopyranose) zu liegen kommen. Dabei steht Pyranose (Abb. 20.21, links) für einen Sechsring mit einem Sauerstoffatom und einer Hydroxyfunktion am Kohlenstoffatom, das den Cyclus zum ringbildenden Sauerstoffatom schließt. Kohlenhydrate, die auf einem Fünfring mit einem Sauerstoffatom und einer Hydroxyfunktion am Kohlenstoffatom, das den Cyclus zum ringbildenden Sauerstoffatom schließt, basieren, werden als Furanosen bezeichnet (Abb. 20.21, rechts).

Eine Lösung von „frisch" präparierter α-D-Glucopyranose weist einen optischen Drehwinkel (▶ Abschn. 16.7.3.3) von +112°

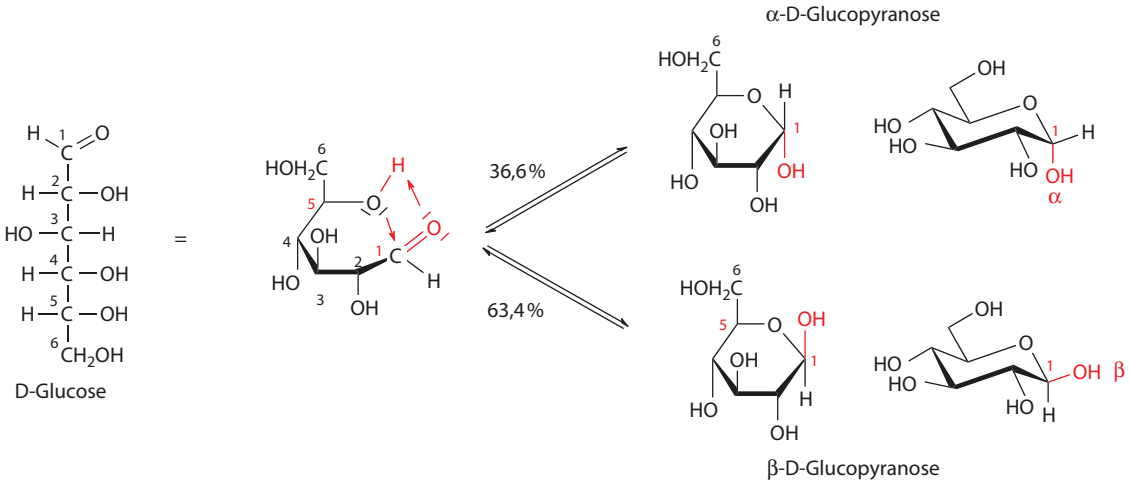


Abb. 20.20 Ringschluss der offenkettigen D-Glucose zur ringförmigen α/β-D-Glucopyranose

auf. Mit zunehmender Zeit fällt dieser jedoch auf +52,8° ab, da α-D-Glucopyranose mit β-D-Glucopyranose (spezifischer Drehwinkel 18,7°) über die offenkettige D-Glucose im Gleichgewicht steht (Abb. 20.20). Der Effekt wird als **Mutarotation** bezeichnet.

β-D-Glucopyranose ist thermodynamisch günstiger, da alle Hydroxygruppen in der Sesselkonformation (Abb. 20.20, ganz rechts) äquatorial zu liegen kommen und dadurch den größtmöglichen Abstand voneinander haben. Deshalb stellt sich ein Gleichgewicht von 63,4 % zu 36,6 % zu Gunsten der β-Form ein. Im Gleichgewicht errechnet sich der optische Drehwinkel zu $0{,}634 \cdot 18{,}7^{\circ} + 0{,}366 \cdot 112^{\circ} = +52{,}8^{\circ}$.

Die geschlossene ringförmige Struktur wird zur Unterscheidung von der offenkettigen Glucose als **Glucopyranose** bezeichnet. Da dadurch Namen von Kohlenhydraten sehr schnell sperrig werden und ohnehin bekannt ist, dass Hexosen in Ringform vorliegen, wird fortan die Ringform meist ebenfalls als Glucose oder Fructose bezeichnet.

20.3.3.3 Haworth-Formeln

Haworth-Formel

Die Haworth-Formel (Abb. 20.21) ist eine sehr übersichtliche Darstellung der Ringform von Pentosen und Hexosen. Die Vorgehensweise wird am Beispiel von α-D-Glucopyranose erläutert.

- Glucose wird als ebenes Sechseck dargestellt.
- Das Ringsauerstoffatom zeigt vom Betrachter weg und liegt in der oberen rechten Ecke.
- Die Stellung der Substituenten wird aus der Fischer-Projektion übernommen. Dabei gilt, dass alle Substituenten, die in der Fischer-Projektion links oder rechts liegen, in der Haworth-Formel oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene positioniert sind.
  Es gilt die Eselsbrücke **FLOH**: **F**ischer **l**inks=**o**ben **H**aworth.
- Wasserstoffatome werden aus Gründen der Klarheit meist nicht gezeichnet.
- Die dem Betrachter am nächsten liegende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wird dicker, die nach hinten zeigenden C-C-Bindungen gepfeilt dargestellt.

20.3.3.4 Sesselkonformation

Haworth-Strukturen geben zwar eine schnelle Übersicht über das Substitutionsmuster der Hydroxygruppen von Kohlenhydraten, allerdings keine richtige Vorstellung über deren dreidimensionale Gestalt. Aufgrund der tetraedrischen Geometrie der C-Atome bildet sich als energetisch günstigste Anordnung eine liegestuhlähnliche Anordnung der C-Atome, die sogenannte Sesselkonformation aus, die uns bereits in ▶ Abschn. 16.4.1.4 für Cyclohexan begegnet ist.

Die Haworth-Formel für Glucose wird einfach durch Abknicken der C-1- und Hochklappen der C-4-Position in die Sesselkonformation transformiert. Ob die Hydroxygruppen in der Sesselkonformation axiale oder äquatoriale Positionen einnehmen, ergibt sich durch die Randbedingung, dass in der Haworth-Formel über resp. unter der Ringebene lokalisierte Hydroxygruppen auch in der Sesselkonformation oberhalb resp. unterhalb der Ringebene zu liegen kommen (Abb. 20.22).

Die Sesselkonformation kommt der realen Molekülstruktur am nächsten und entspricht der thermodynamisch bevorzugten Anordnung des Kohlenhydrats.

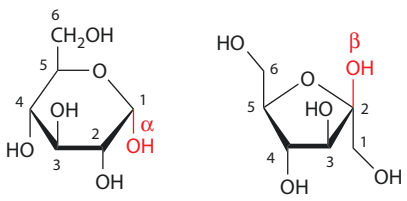


Abb. 20.21 Haworth-Formel von α-D-Glucopyranose (links) und β-D-Fructofuranose (rechts)

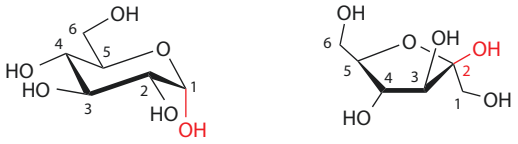


Abb. 20.22 Sesselkonformation von α-D-Glucopyranose (links) und β-D-Fructofuranose (rechts)

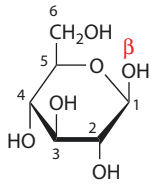


Abb. 20.24 Haworth-Projektion von β-D-Glucopyranose

20.3.4 Kettenlänge – Mono-, Di- und Polysaccharide

Prinzipiell wird unterschieden zwischen:

- Monosacchariden (Einfachzuckern) wie z. B. Fructose, Glucose, Galactose etc., die als Grundbausteine (Monomere) für Polysaccharide dienen, aber auch monomer vorkommen,
- Disacchariden (Zweifachzuckern), die aus zwei Molekülen Monosacchariden zusammengesetzt sind. Bekanntestes Beispiel ist der Haushaltszucker (Saccharose),
- Oligosacchariden (Mehrfachzuckern), die aus drei bis zehn Monosaccharideinheiten bestehen und
- Polysacchariden (Vielfachzuckern), die Ketten aus mehr als zehn Monosaccharidmolekülen bilden.

Abbildung 20.23 zeigt die Einteilung von Kohlenhydraten, abhängig von der Anzahl der verknüpften Zuckermoleküle.

20.3.4.1 Monosaccharide (Einfachzucker)

- **D-Glucose (Traubenzucker)**

Chemisch gesehen ist D-Glucose (Abb. 20.24) eine Aldohexose, die gut in Wasser und nur mäßig in Alkohol löslich ist. In wässriger Lösung liegt zu 63 % die β- und zu 37 % die α-D-Glucopyranose-Ringform vor. D-Glucose ist in der Natur als Monosaccharid in größeren Mengen nur in Honig, Datteln, Feigen, Rosinen und Trauben anzutreffen (Abb. 20.25). Üblicherweise dient D-Glucose als Baustein von Disacchariden wie Saccharose oder Polysacchariden wie Stärke (Kartoffel, Mais, Weizen …). D-Glucose wird bevorzugt durch enzymatische Spaltung von Stärke (s. unten) hergestellt.

Sportler wissen, dass Traubenzucker den Organismus schnell mit Energie versorgt. D-Glucose muss im Gegensatz zu komplexen Kohlenhydraten nicht weiter abgebaut werden, um durch die Darmwand in den Blutkreislauf zu wechseln. In kürzester Zeit steht dadurch D-Glucose den Körperzellen als Brennstoff für die Zellatmung (▶ Abschn. 20.8.2) zur Verfügung. In den Zellen wird Glucose mit Sauerstoff letztendlich unter Energiefreisetzung zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt. Ein Gramm Glucose liefert 16 kJ Energie, die zur Regelung der Körpertemperatur, zum Aufbau von Körperstrukturen oder für mechanische Arbeit genutzt werden kann.

Da zu niedrige Glucosekonzentrationen im Blut zu Krampfanfällen, verminderter Hirnleistung bis hin zur Bewusstlosigkeit und ein zu hoher Glucosespiegel zu Netzhautschäden, Fußgeschwüren, Nervenleiden, Nierenschaden und zur Verkalkung der Arterien führen kann, wird der Blutglucosegehalt durch Hormone in einem engen Bereich von 90 bis 120 mg pro Deziliter Blut eingeregelt. Insulin, das in den Langerhansschen Inseln der Bauchspeicheldrüse gebildet wird, sorgt dafür, dass Glucose aus dem Blut in die Körperzellen gelangt; dagegen sorgt das Hormon Glukagon dafür, dass bei Bedarf Glucose aus dem in der Leber gespeichertem Polysaccharid Glycogen freigesetzt wird. Wenn im nüchternen Zustand dauerhaft ein Glucosespiegel über 126 mg/dl gemessen wird, liegt per Definition Diabetes vor.

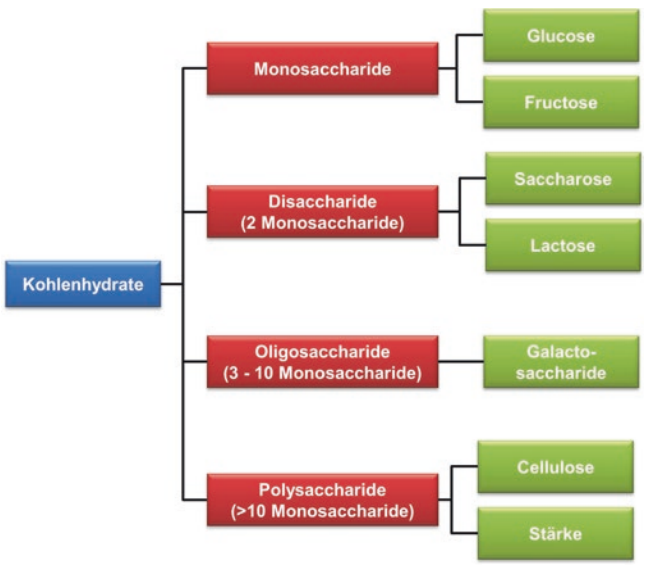


Abb. 20.23 Einteilung von Kohlenhydraten abhängig von der Anzahl der verknüpften Monosaccharide

Abb. 20.25 Datteln und Feigen enthalten große Mengen an Glucose und Fructose (© tashka2000/Fotolia)

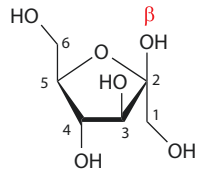


Abb. 20.26 Haworth-Projektion von α-D-Fructofuranose (Fructose)

D-Fructose (Fruchtzucker)

Fructose (Abb. 20.26) ist Bestandteil von Honig und Früchten wie Datteln, Feigen, Rosinen, Birnen und Äpfel. Fructose ist gut wasserlöslich (79 g/100 ml) und weist eine höhere Süßkraft als Glucose und Saccharose auf.

Da Fructose kaum den Blutzuckerspiegel ansteigen lässt, wurde sie zur Herstellung von diabetischen Lebensmitteln wie Schokolade, Gebäck etc. verwendet. Moderne Diätpläne haben allerdings Fructose für Diabetiker überflüssig gemacht. Wegen seiner hohen Süßkraft wird es aber weiterhin als Ersatz von Haushaltszucker in kalorienreduzierten „Light"-Produkten eingesetzt.

Nach aktuellem Stand der Wissenschaft führt übermäßiger Fructosekonsum zu Bluthochdruck, Fettleibigkeit, Gicht etc. und ist entgegen der ursprünglichen Annahme sogar ungünstiger für Diabetiker als Saccharose.

20.3.4.2 Disaccharide (Doppelzucker)

Disaccharide bestehen aus zwei Monosaccharidmolekülen, die kovalent über eine sog. glycosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Die glycosidische Bindung variiert hinsichtlich

- der miteinander verknüpften Monosaccharide,
- den anomeren Formen (α- oder β) der einzelnen Monosaccharide,
- der beteiligten Ringkohlenstoffatome der einzelnen Monosaccharide. Am weitesten verbreitet ist die 1 → 4 – glycosidische Bindung, es gibt aber auch Disaccharide mit 1 → 1 –, oder 1 → 2 –, oder 1 → 3 – glycosidischer Bindung.

Saccharose (Haushaltszucker, Rübenzucker)

Saccharose ist ein Disaccharid, der aus α-D-Glucose und β-D-Fructose besteht. Verbunden sind die beiden Monosaccharide über eine α-1 → 2-β- glycosidische Bindung. Eine Besonderheit der molekularen Struktur von Saccharose ist, dass die beiden anomeren C-Atome, C-1 der Glucose und C-2 der Fructose verknüpft sind. Beachten Sie, dass in Abb. 20.27 die Fructosestruktur gedreht (C-1 links) angeordnet ist.

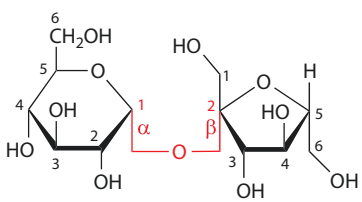


Abb. 20.27 Haworth-Projektion von α-D-Glucopyranosyl-(1→2)-β-D-Fructofuranose (Saccharose)

Abb. 20.28 Haushaltszucker, Saccharose – umgangssprachlich einfach als „Zucker" bezeichnet (© rdnzl/Fotolia)

Saccharose löst sich ausgesprochen gut in Wasser (200 g/100 ml). Durch verdünnte Säuren wird Saccharose in die Einfachzucker D-Glucose und D-Fructose aufgespalten.

Saccharose ist unter zahlreichen Namen bekannt wie Haushaltszucker, Rübenzucker, Rohrzucker oder Kristallzucker (Abb. 20.28). Saccharose wird aus klein gehäckseltem Zuckerrohr oder Zuckerrüben durch Extraktion mit heißem Wasser gewonnen. Der Hektarertrag beträgt sowohl für Zuckerrohr als auch für Zuckerrüben ca. 10 Tonnen Saccharose.

Im Darm wird Saccharose durch das Enzym Invertase in D-Glucose und D-Fructose gespalten, die dann den Darm passieren und in die Blutbahn übergehen können.

Maltose (Malzzucker)

Maltose (Abb. 20.29) besteht aus zwei kovalent über eine α-1 → 4- glycosidische Bindung verknüpfte α-D-Glucosemoleküle. Maltose ist aufgrund seiner zahlreichen Hydroxyfunktionen ebenfalls gut in Wasser (100 g/100 ml) löslich.

Maltose entsteht bei der Verdauung von Stärke und hebt durch weitere Verstoffwechslung im Dünndarm zu zwei Molekülen D-Glucose den Blutzuckerspiegel schnell an. Technisch wird Maltose durch enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen. Sie weist einen karamellartigen Geschmack auf und wird deswegen in Getränken und Backwaren verwendet.

Lactose (Milchzucker)

Lactose (Abb. 20.30) besteht aus D-Glucose und D-Galactose, die über eine β-1 → 4-glykosidische Bindung kovalent verknüpft sind. Lactose kommt in Kuhmilch und Muttermilch vor.

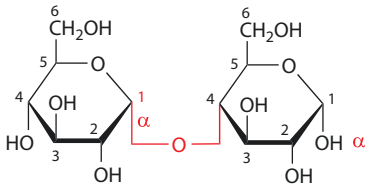


Abb. 20.29 Haworth-Projektion von α-D-Glucopyranosyl-(1→4)-α-D-Glucopyranose (Maltose)

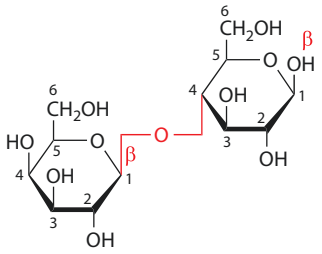


Abb. 20.30 Haworth-Projektion von β-D-Galactopyranosyl-(1→4)-α-D-Glucopyranose (Lactose)

Mithilfe des Enzyms Lactase erfolgt die Spaltung von Lactose in D-Galactose und D-Glucose. Die Spaltung von Lactose ist im Vergleich zu Saccharose relativ langsam, sodass sie im Darm zum Teil bakteriell vergoren wird und zu einer gesunden Darmflora beitragen kann.

Personen mit Lactoseunverträglichkeit fehlt dieses Verdauungsenzym, sodass unverdaute Lactose bis in den Dickdarm vordringt. Dickdarmkeime verstoffwechseln Lactose zu Essigsäure, Kohlendioxid, Methan etc., was zu erheblichen Befindlichkeitsstörungen wie Blähungen, Bauchkrämpfen, Durchfall und Koliken führen kann. Abhilfe schaffen lactosefreie Milchprodukte (Abb. 20.31) oder Lactasepräparate. In Nordamerika und Mitteleuropa tritt Lactoseintoleranz (10 %) eher selten auf, während in Südeuropa (50 %) und insbesondere in Afrika und Asien (90 %) diese die Regel ist. In Kliniken werden heute Neugeborene routinemäßig auf Lactoseverträglichkeit untersucht.

Abb. 20.31 Lactosefreie Milch ist heute in jedem Supermarkt erhältlich (©Arla® laktosefrei)

In Abb. 20.32 sind die Kondensationsreaktionen, die aus den Einfachzuckern zu den besprochenen Disacchariden führen, explizit dargestellt.

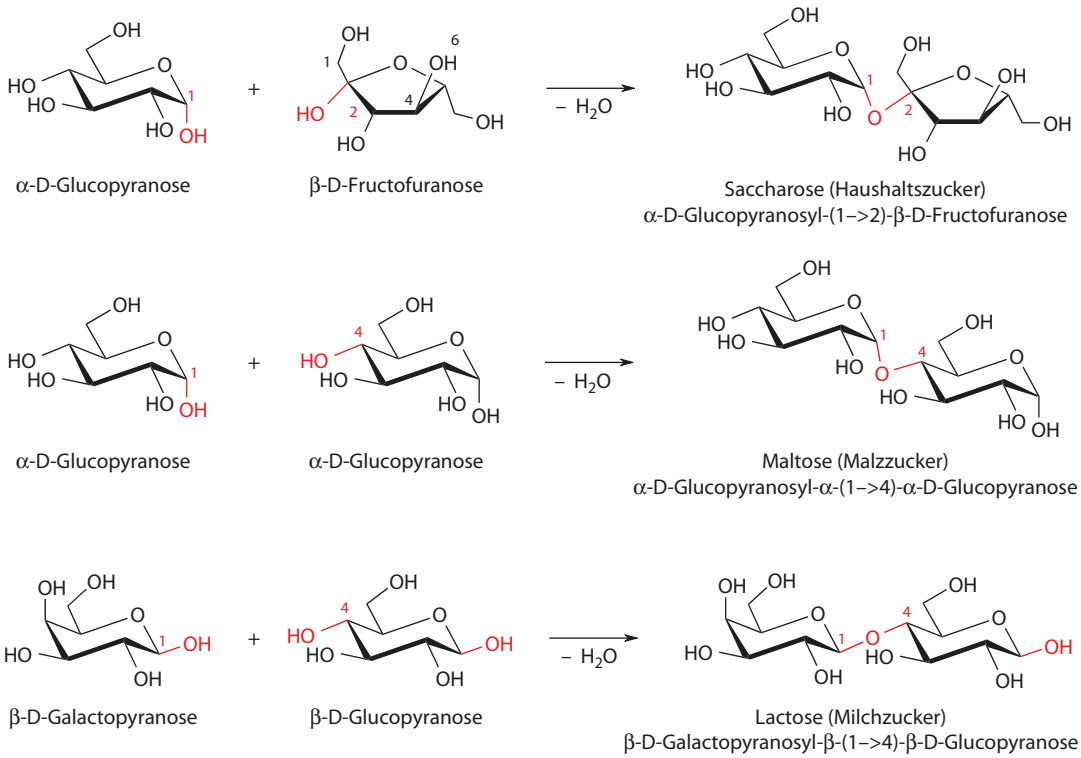


Abb. 20.32 Kondensationsreaktionen von Monosacchariden zu den Disacchariden Saccharose, Maltose und Lactose. Die Disaccharide sind in der bevorzugten Sesselkonformation dargestellt

20.3.4.3 Polysaccharide (Vielfachzucker)

Polysaccharide bestehen aus vielen miteinander glycosidisch verbundenen Monosacchariden. Polysaccharide können rein kettenförmige, aber auch verzweigte Strukturen ausbilden.

Stärke

Stärke besteht aus α-D-Glucosemolekülen. Sie ist in Lebensmitteln wie Kartoffeln, Brot, Getreide, Reis etc. enthalten und die Kohlenhydratreserve schlechthin für Pflanzen (Abb. 20.33). Stärke besteht aus den zwei Polysacchariden Amylose (20 %) und Amylopectin (80 %).

Amylose setzt sich aus mehreren hundert α-D-Glucosemolekülen zusammen und weist eine unverzweigte, gewendelte Kettenstruktur auf (Abb. 20.34a). Die einzelnen Glucosebausteine sind über α-1 → 4-glycosidische Bindungen miteinander verbunden. In den Innenbereichen der Stärkewendeln können sich Iodmoleküle einlagern, was intensive Blaufärbung ergibt und als Nachweisreaktion für Stärke herangezogen wird.

Amylopectin besteht ebenfalls aus 1 → 4 – glycosidisch verbundenen α-D-Glucoseketten. Im Unterschied zur Amylose verzweigt jedoch Amylopectin nach je 25 Glucoseeinheiten durch zusätzliche α-1 → 6-glycosidische Bindung.

Da auch die Nebenketten nach je 25 Glucoseeinheiten verzweigen, entsteht eine Weihnachtsbaum ähnliche Molekülstruktur. Insgesamt besteht Amylopectin aus mehreren tausend Glucosemolekülen.

Stärke ist ernährungsphysiologisch gesehen das wichtigste Kohlenhydrat. Bereits beim Kauen von Kartoffeln werden durch die Speichelenzyme die Glucosepolymerketten zum Teil zu Glucose abgebaut. Im Dünndarm erfolgt die vollständige Hydrolyse zu Glucosemolekülen, die dann die Darmwand passieren und in die Blutbahn überwechseln. Da die Resorption im Vergleich zu monosaccharider Glucose (Schokolade, Kuchen) langsamer erfolgt, gelangt Glucose aus Stärke verzögert, aber gleichmäßiger in die Blutbahn, sodaß der Insulinspiegel nicht überschießt, wodurch dem Körper langzeitig Energie zur Verfügung gestellt wird und über Stunden kein Hungergefühl auftritt.

Cellulose

Cellulose ist ein unverzweigtes, natürliches Glucosepolymer und besteht aus bis zu 10.000 β-D-Glucosemolekülen mit

Abb. 20.33 Kartoffeln sind wegen ihres Stärkegehalts wertvolle Energielieferanten (© photocrew/Fotolia)

glycosidischen Bindungen zwischen den C-Atomen 1 und 4 (Abb. 20.35). Aufgrund der β-glycosidischen Verknüpfung kann Cellulose vom menschlichen Organismus nicht verstoffwechselt werden. Als Ballaststoff ist Cellulose trotzdem ein wichtiger Bestandteil der Ernährung. Cellulose ist in fast allen Lösemitteln, auch in Wasser, unlöslich. Durch Aufkochen mit starken Säuren kann Cellulose fast vollständig zu Glucose hydrolysiert werden.

Cellulose wird von Pflanzen durch Photosynthese zur Stabilisierung der Zellwände erzeugt. Jährlich produzieren Pflanzen weltweit über 100 Mrd. Tonnen davon (Abb. 20.36). Holz besteht zu ca. 50 % aus Cellulose. Seit jeher nutzt die Menschheit Holz als Baumaterial und Brennstoff. Die Papierindustrie schließt Holz mechanisch und chemisch auf, um Cellulose als Zellstoff von Lignin und anderen Pflanzenbestandteilen zu befreien. In der Textilindustrie werden aus Baumwolle und Flachs Cellulosefasern gewonnen. Chemisch hergestellte Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (CMC), Hydroxyethylcellulose (HEC) und Methylcellulose (MC) finden als Verdickungs-, Quell-, Dispergier-, Binde-, Wasserrückhaltemittel etc. in der Medizin, Nahrungsmittelbranche und im Baubereich Anwendung. Seit einigen Jahren wird Cellulose in großen Mengen als nachwachsender Rohstoff zur Herstellung von Bioethanol genutzt.

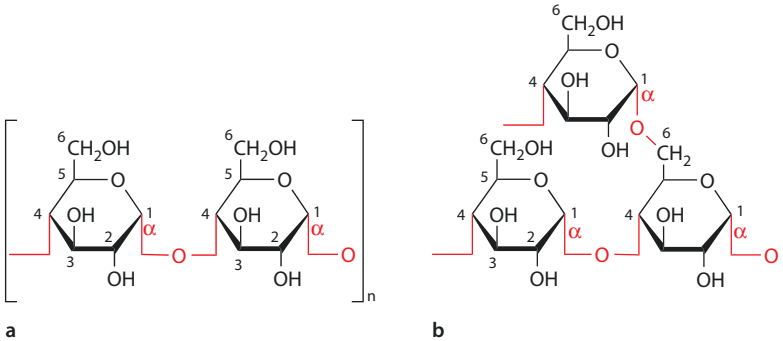


Abb. 20.34 Haworth-Projektion der Stärkekomponenten Amylose (**a**) und des Verzweigungselements Amylopectin (**b**)

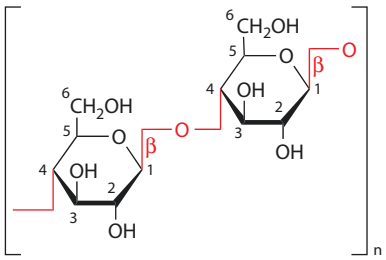


Abb. 20.35 Haworth-Projektion von Cellulose – die Glucosebausteine sind β-(1→4)-glycosidisch verknüpft

Abb. 20.36 Baumwolle – pflanzliche Cellulose als wichtiger Rohstoff für die Textilindustrie (© Valentina R./Fotolia)

Süßstoffe

Synthetische Süßstoffe haben mit Kohlenhydraten nichts gemein. Weil sie süß schmecken – bei so gut wie null Kalorien – sind sie als Zuckerersatz beliebt (▶ Exkurs 20.2).

Exkurs 20.2

Süßstoffe – kalorienfreie Süße oder heimliche Dickmacher?

Vielleicht ist es doch zu schön, um wahr zu sein. Synthetische Süßstoffe haben eine bis zu 100-fach höhere Süßkraft als Zucker und so gut wie keine Kalorien. In der Europäischen Union sind acht Süßstoffe wie Aspartam (E 951), Cyclamat (E 952), Saccharin (E 954) und Thamatin (E 957) zugelassen. Sie werden Limonaden, Joghurt, Marmeladen und Light-Produkten als Zuckerersatz zur Kalorienreduktion zugesetzt (Abb. 20.37 und Tab. 20.2).

Ein weit verbreitetes Gerücht besagt, dass Süßstoffe dennoch dick machen, obwohl sie selbst keine Kalorien liefern. Eine gängige Arbeitshypothese nimmt an, dass der Körper bei süßem Geschmack, egal ob von Zucker oder Süßstoff verursacht, erwartet, dass Kalorien zugeführt werden, sodass er vorsorglich Insulin ausschüttet. Dadurch sinkt der Blutzuckerspiegel und Heißhunger setzt ein. Eine andere Theorie geht davon aus, dass das Gehirn Süßstoffe als Falschsignal versteht. Sollte nicht genügend Glucose zur Verfügung stehen, da Zucker durch Süßstoffe substituiert wurde, verlangt das Gehirn weitere Nahrungszufuhr, um den Glucosespiegel konstant zu halten. Gewissheit gibt es nicht. Süßstoffe können jedoch bei bewusster Verwendung im Rahmen einer leicht ausgewogenen Ernährung Kalorien sparen.

Abb. 20.37 Saccharin ist seit Ende des 19. Jahrhunderts auf dem Markt (© User:FA2010 – Süßstoff Saccharin, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:S%C3%BC%C3%9Fstoff_Saccharin_Zucker-Museum.jpg)

Tab. 20.2 Bekannte Süßstoffe in der Übersicht. Quelle: Deutsche Gesellschaft für Ernährung e. V.

Süßstoff	E-Nummer	Süßkraft relativ zu Saccharose	Unbedenkliche Tagesdosis mg/kg Körpergewicht	Bemerkung
Aspartam	E 951	200-fach	40	nicht zum Kochen geeignet
Cyclamat	E 952	40-fach	7	in den USA verboten
Saccharin	E 954	400-fach	5	erster Süßstoff am Markt
Thaumatin	E 957	2500-fach	ohne Beschränkung	aus natürlichen Quellen

Abb. 20.38 Butter ist Energieträger und Geschmacksvermittler (© tashka2000/Fotolia)

20.4 Lipide – Energiespeicher des menschlichen Körpers

Lipide (griech. *lipos* für Fett) sind organische Verbindungen, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen und somit in Wasser unlöslich sind. Triglyceride als Unterklasse der Lipide haben mit Abstand die größte Bedeutung als Energieträger in Nahrungsmitteln und Energiespeicher für den menschlichen Organismus. Abhängig vom Aggregatzustand der Triglyceride bei Raumtemperatur werden sie als Fette oder Öle bezeichnet.

20.4.1 Physiologische Bedeutung – Einlagerung überschüssiger Energie in Fettdepots

Triglyceride zählen neben den Proteinen und Kohlehydraten zu den Grundnahrungsmitteln des Menschen (Abb. 20.38). Triglyceride sind wichtige Energielieferanten, da ein Gramm Fett (37 kJ/g) fast die zweieinhalbfache Menge an Energie liefert wie die gleiche Menge Kohlenhydrate oder Proteine (17 kJ/g). Ein Überschuss an Nahrungskalorien wird im Körper raumsparend in Fettdepots gespeichert, sodass bei ausbleibender Nahrungszufuhr über Tage und Wochen genügend Energie für die Aufrechterhaltung der Körperfunktionen mobilisiert werden kann. Neben der Funktion als Energiespeicher isoliert Fett den Körper gegen Wärmeverlust und hilft bei der Verstoffwechslung der fettlöslichen Vitamine A, D, E und K (▶ Abschn. 20.5).

Die Deutsche Gesellschaft für Ernährung empfiehlt, dass Fette nicht mehr als 25 % zur Kalorienzufuhr beitragen sollen, was für einen Erwachsenen einer täglichen Menge von 80 g entspricht.

20.4.2 Struktur von Triglyceriden, Fettsäuren und Pflanzenölen

Triglyceride sind Dreifachester des dreiwertigen Alkohols Glycerin (IUPAC-Bezeichnung Propan-1,2,3-triol) mit drei Fettsäuremolekülen (Abb. 20.39). Fettsäuren sind unverzweigte Monocarbonsäuren mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen. Gesättigte Fettsäuren wie Palmitinsäure (16:0) oder Stearinsäure (18:0) enthalten 16 resp. 18 C-Atome, aber keine Doppelbindung, daher 16:0 bzw. 18:0. Wenn Fettsäuren C=C-Doppelbindungen aufweisen, wird je nach Anzahl von einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren gesprochen. Ölsäure (18:1), Linolsäure (18:2) und Linolensäure (18:3) sind Beispiele für einfach resp. mehrfach ungesättigte Fettsäuren (Tab. 20.3).

Die Position der Doppelbindungen in Triglyceriden kann auf unterschiedliche Weise festgelegt werden:

- Linolensäure ist gemäß IUPAC-Nomenklatur Octadeca-(*Z,Z,Z*)-9,12,15-triensäure oder *all-cis*-Octadeca-9,12,15-triensäure mit der Kurzbezeichnung $C_{18:3}$-(9*Z*,12*Z*,15*Z*)
- Wird vom Molekülende, also vom Methylkohlenstoffatom (ω für letztes C-Atom) beginnend gezählt, wird die Position der physiologisch bedeutsamsten, am Ende liegenden Doppelbindung nach dem griechischen Buchstaben Omega ω angegeben. Linolensäure ist somit eine ω-3-Fettsäure.

Die Art der Fettsäuren – ungesättigt oder gesättigt – wirkt sich auch gesundheitlich aus (▶ Exkurs 20.3). Die unterschiedlichen Nahrungsfette und Öle enthalten unterschiedliche Anteile von gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren (Abb. 20.40).

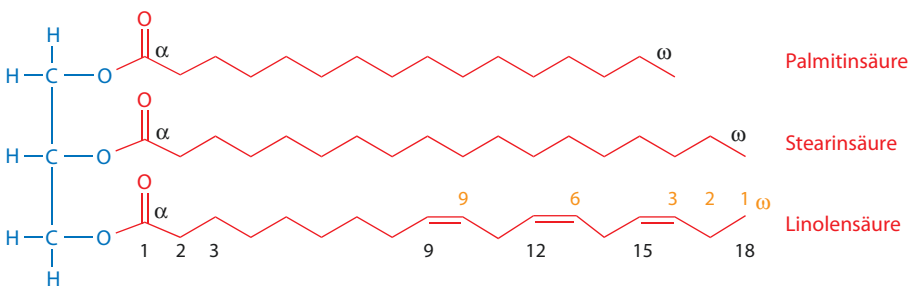


Abb. 20.39 Triglyceride sind Dreifachester aus Glycerin (blau) und drei Fettsäuren (rot)

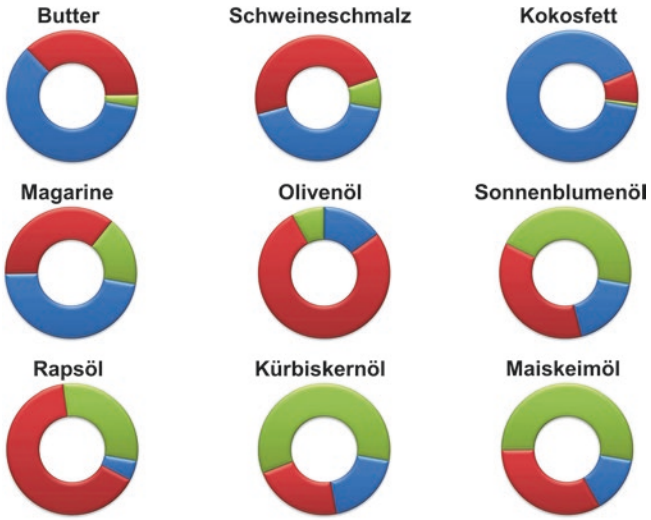


Abb. 20.40 Anteile von gesättigten (blau), einfach ungesättigten (rot) und mehrfach ungesättigten (grün) Fettsäuren

Exkurs 20.3

Fettsäuren und Gesundheit

Zu viel freie Triglyceride im Blut erhöhen das Risiko für Herz-Kreislauf-Erkrankungen wie Arteriosklerose („Gefäßverkalkung"), Schlaganfall oder Herzinfarkt. Als Normalwerte werden Werte bis zu 150 mg freies Triglycerid pro Deziliter Blut angesehen. Therapeutisches Einschreiten mithilfe von sogenannten Lipidsenkern wird für Diabetiker bei Blutwerten größer 150 mg/dl und für alle anderen Patienten ab 500 mg/dl empfohlen.

Generell gilt, dass ungesättigte Pflanzenöle gesünder sind als gesättigte tierische Fette. Das derzeitige Ranking für Fettsäuren aus physiologischer Sicht ist wie folgt:

- „Gute" Fettsäuren: *cis*-ω-3-Fettsäuren (Leinöl) und *cis*-ω-9-Fettsäuren (Olivenöl, Rapsöl, Fisch, Walnüsse)
- „Mittelgute" Fettsäuren: *cis*-ω-6-Fettsäuren (Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Sojaöl)
- „Schlechte" Fettsäuren: gesättigte Fettsäuren (Fleisch, Wurst, Butter, Milchprodukte)
- Zu meidende Fettsäuren: *trans*-Fettsäuren (Fast Food, Backwaren, Frittierfett, teilgehärtete Margarinen)

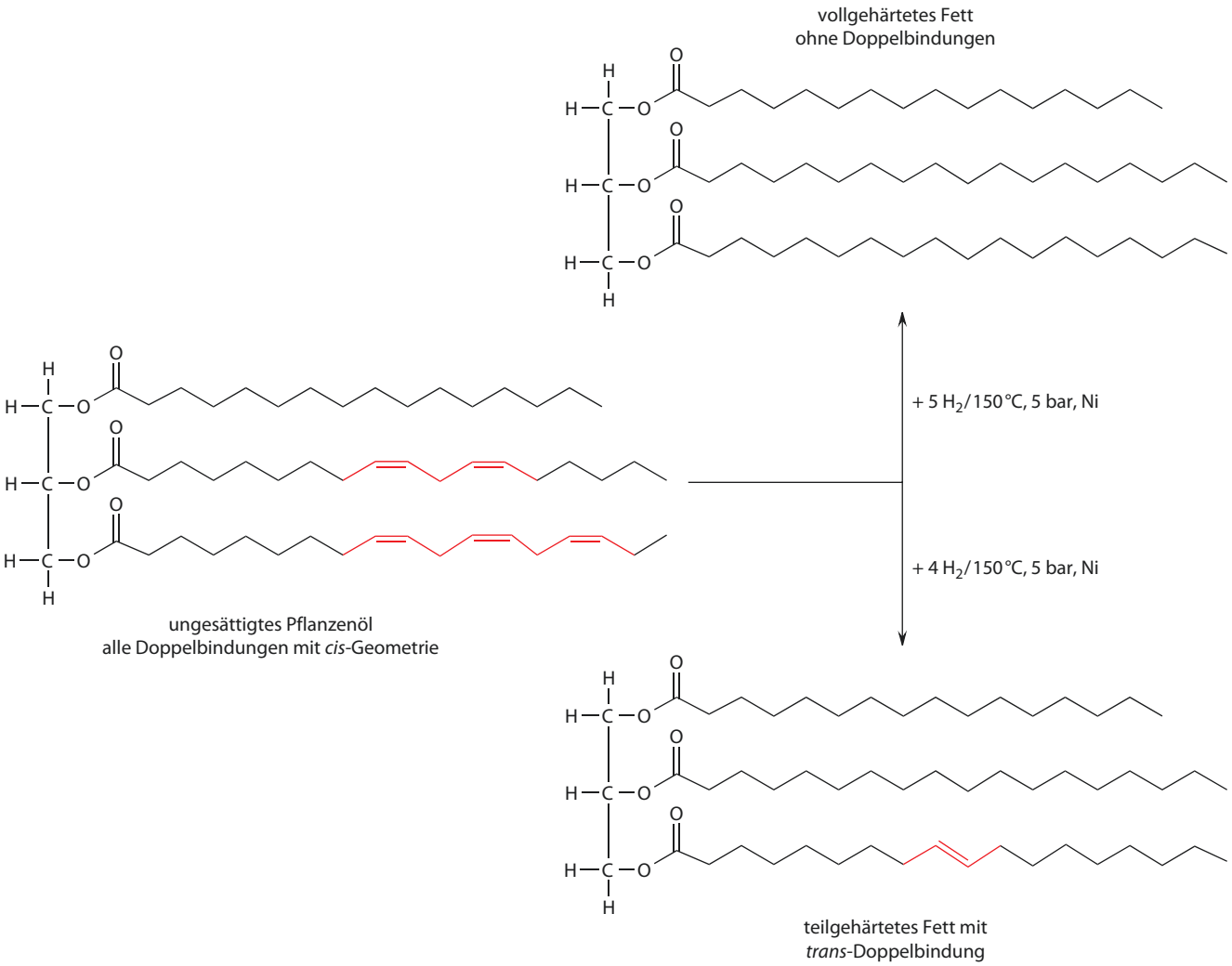


Abb. 20.41 Fetthärtung von Pflanzenölen als Basis der Margarineherstellung

20.4.3 Margarine – Härtung von Pflanzenfetten

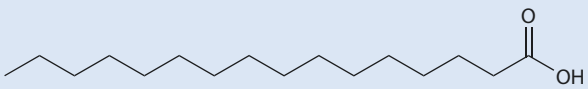
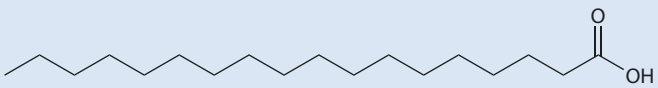
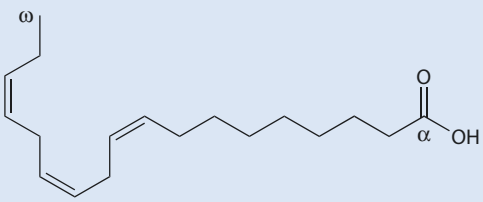
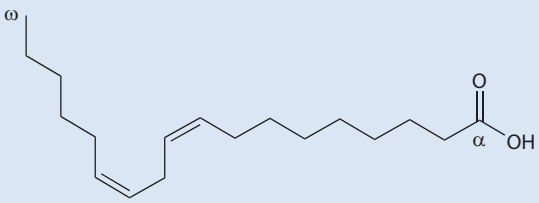
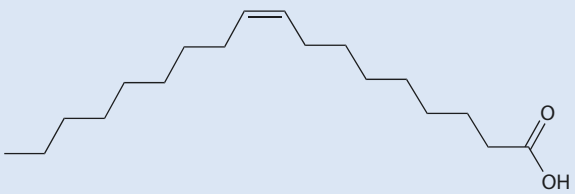
Die dynamische Industrialisierung Europas im 19. Jahrhundert führte zur Urbanisierung (lat. für Verstädterung) und starken Zunahme der Bevölkerung. Da der Agrarsektor anfänglich unterentwickelt blieb, traten Ernährungsengpässe auf. So konnte beispielsweise Butter als Hauptenergielieferant nicht mehr ausreichend zur Verfügung gestellt werden. Deshalb lobte Kaiser Napoleon III. ein Preisgeld für einen preiswerten Butterersatz aus. Der Chemiker Mège-Mouriès patentierte als erster 1869 die Herstellung eines Streichfetts, basierend auf einem homogenisierten Gemenge von Rindertalg, Magermilch und zerkleinertem Kuheuter. Da das Fett perlmuttartig glänzte, bezeichnete er es als Margarine (*margaron*, griech. für Perle).

Das moderne Prinzip der **Fetthärtung** durch Hydrierung wurde 1901 von Wilhelm Normann patentiert und erlaubte erstmalig, auch Pflanzenöle zu härten (Abb. 20.41).

In einem Autoklaven wird die Fettkomposition aus ungesättigten Pflanzenölen auf ca. 180 °C erwärmt und in Gegenwart von fein verteiltem Nickelkatalysator mit Wasserstoff bei einem Druck von 5 bar gehärtet. Während in den Anfängen der Fetthärtung der Verbleib des Nickelkatalysators ein Problem darstellte, sind die Katalysatoren heute so effizient, dass der Nickelgehalt weniger als 0,1 µg pro Kilogramm Margarine (Nickelkonzentration < 0,1 ppb) beträgt und somit physiologisch ohne Bedeutung ist.

Durch Anlagerung des Wasserstoffs an die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren der Pflanzenöle, werden diese mit der Zeit zunehmend in gesättigte Fettsäuren überführt (Abb. 20.41). Da gesättigte Fettsäuren einen höheren Schmelzpunkt aufweisen als ungesättigte, steigt der Schmelzpunkt der Fettkomposition allmählich an. Der Härteprozess wird so lange fortgeführt, bis nach dem Vermengen des Fettes mit der wässrigen Phase (entrahmte Milch, Salz, Zitronensäure, Lecithin als Emulgator) und weiteren Zugaben wie Vitamin A, D, E und dem natürlichen, orangen Farbstoff Carotin streichfähige Margarine mit einem Schmelzpunkt von 30–40 °C erhalten wird. Der Gesamtfettgehalt von Margarine beträgt ca. 85 %, vergleichbar mit Butter (▶ Exkurs 20.4).

Tab. 20.3 In Tierfetten und Pflanzenölen vorkommende Fettsäuren

Fettsäure (Kurzbezeichnung)	Strukturformel	Vorkommen
Palmitinsäure (16:0)		gesättigte Fettsäure, Bestandteil von Palmöl, Butterfett, Schweineschmalz
Stearinsäure (18:0)		gesättigte Fettsäure, Bestanteil aller tierischen Fette
Linolensäure (18:3, ω-3)		dreifach ungesättigte Fettsäure, Bestandteil von Olivenöl, Rapsöl, Walnussöl
Linolsäure (18:2, ω-6, 9)		zweifach ungesättigte Fettsäure, Bestandteil von Distelöl, Leinöl, Traubenöl, Weizenkeimöl
Ölsäure (18:1, ω-9)		einfach ungesättigte Fettsäure, Bestandteil von Olivenöl, Erdnussöl, Sonnenblumenöl

Exkurs 20.4

Butter versus Margarine – was ist gesünder?

Bis in die 1970er Jahre hatte Margarine das Image, ein minderwertiger Butterersatz zu sein, der großindustriell aus billigen Fetten und Ölen hergestellt wird. Als dann in den 1970er Jahren das Cholesterin der Butter als Hauptverursacher von Herz-Kreislauf-Erkrankungen verdächtigt wurde, erlebte die von Pflanzenölen gewonnene und somit cholesterinfreie Margarine einen Höhenflug. Margarine stand plötzlich für einen modernen, herzschonenden, aktiven Lebensstil.
Das änderte sich 1993, als eine Studie des Amerikaners Willet einen Zusammenhang zwischen Margarinekonsum und einem deutlich erhöhten Herzinfarktrisiko herstellte. Dieser Hypothese wurde nachgegangen und dabei entdeckt, dass bei der Teilhärtung von Pflanzenölen ein Teil der „gesunden" *cis*-Fettsäuren in „krankmachende" *trans*-Fettsäuren transformiert wird (Abb. 20.41). *Trans*-Fettsäuren erhöhen den Gehalt des ungesunden LDL-Cholesterins im Blut, welches sich in den Arterienwänden ablagert und zu Arteriosklerose führt. Es wird empfohlen, nicht mehr als 2 g *trans*-Fettsäuren pro Tag zu verzehren. Insbesondere Pommes frites (ca. 30 % des Gesamtfettgehalts), Sauce Hollandaise (20 %) und Pizza (15 %) können sehr hohe Gehalte an *trans*-Fettsäuren aufweisen. Deshalb wird heute die Fettkomposition hochqualitativer Margarinen vollständig durchgehärtet, sodass weder Doppelbindungen noch *trans*-Fettsäuren vorliegen. Anschließend wird das vollständig gehärtete Pflanzenfett mit so viel ungehärtetem Pflanzenöl (cis-Fettsäuren) homogenisiert, dass Konsistenz und Streichfähigkeit des Endproduktes den Erwartungen entsprechen (Abb. 20.42). Der Gehalt an *trans*-Fettsäuren beträgt in hochwertigen Pflanzenmargarinen etwa 2 %, vergleichbar mit Butter.
Summa summarum spricht für Butter, dass sie von Natur aus nur geringe Mengen an *trans*-Fettsäuren enthält. Nachteilig ist ihr hoher Cholesteringehalt. Pflanzenmargarine hat den Vorteil, dass sie ungesättigte Fettsäuren und kein Cholesterin aufweist. Der Gehalt an *trans*-Fettsäuren kann heute kontrolliert auf niedrigem Level gehalten werden. Generell gilt, Fette – egal ob Butter oder Margarine – nur in Maßen zu konsumieren.

Abb. 20.42 Der Restgehalt an ungesättigten Pflanzenölen macht Margarine leicht streichbar (© An NGUYEN/Shutterstock)

20.4.4 Qualitätsprüfung von Ölen und Fetten

Frische Fette und Öle enthalten kaum freie Fettsäuren. Mit zunehmender Lagerung verseifen jedoch Triglyceride unter Einwirkung von Licht und Mikroorganismen, sodass vermehrt freie Fettsäuren vorliegen. Diese sind für den ranzigen Geschmack verantwortlich. Mit den Kennzahlen Säurezahl, Verseifungszahl und Esterzahl lässt sich der Gehalt an freien und veresterten Fettsäuren quantifizieren. Die Iodzahl ist eine Kennzahl für den ungesättigten Charakter des Triglycerids.

Säurezahl

Die Säurezahl (SZ) gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxid zur Neutralisation der in ein Gramm Fett enthaltenen freien Säuren benötigt werden. Zur Bestimmung der Säurezahl wird eine exakte Menge Fett in einem Ether-Ethanol-Gemisch gelöst und mit 0,1 mol/l Kaliumhydroxidlösung gegen Phenolphthalein titriert. Die Titration muss schnell durchgeführt werden, damit die Kalilauge keine zusätzliche Verseifung verursacht. Ein typisches Ergebnis könnte SZ=2 mg KOH/g Fett sein.

Verseifungszahl

Die Verseifungszahl (VZ) gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxid zur Neutralisation der in ein Gramm Fett enthaltenen freien Säuren und den im Fett veresterten Säuren benötigt werden. Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird eine exakte Menge an Fett mit einem Überschuss an Kaliumhydroxidlösung im Rundkolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Danach wird die nicht durch freie und veresterte Fettsäuren neutralisierte Kalilauge mit 0,1 mol/l Salzsäure zurücktitriert. Ein typisches Ergebnis könnte VZ=200 mg KOH/g Fett sein.

Esterzahl

Die Esterzahl (EZ) ist die Differenz von Verseifungszahl und Säurezahl und gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxid zur Verseifung der veresterten Fettsäuren benötigt werden. Für obigen Fall beträgt die Esterzahl EZ = 200 mg/g – 2 mg/g = 198 mg KOH/g Fett.

Iodzahl

Die Iodzahl (IZ) ist ein Maß für den ungesättigten Charakter eines Fettes oder Pflanzenöls. Iod addiert sich an die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren. Je mehr Iod die gleiche Menge Fett addiert, umso ungesättigter ist es. Zur Bestimmung wird eine definierte Menge Fett in einem Alkohol/Ether-Gemisch gelöst. Anschließend wird eine definierte Menge Iodlösung zugegeben und die Lösung für zwei Tage im Dunkeln gelagert. Der Überschuss an Iod wird mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Iodzahl ist definiert als die Menge Iod, die 100 g Fett resp. Öl addieren. Ein typisches Ergebnis könnte 150 g Iod pro 100 g sein, was in etwa fünf Doppelbindungen pro Triglyceridmolekül entspricht.

20.5 Vitamine – essenziell für Vitalität und Gesundheit

Vitamine sind lebensnotwendig. Sie unterstützen die Verstoffwechslung von Nahrungsmitteln wie Fette, Kohlenhydrate und Proteine. Die einzelnen Vitamine erfüllen dabei unterschiedliche Aufgaben. Da sie vom menschlichen Organismus nicht selbst produziert und im Unterschied zu Enzymen verbraucht werden, müssen Vitamine regelmäßig mit der Nahrung (Abb. 20.43) aufgenommen werden. Der tägliche Bedarf liegt im Milligrammbereich.

20.5.1 Entdeckung und Namensgebung

In den asiatischen Ländern war die Krankheit Beriberi seit jeher bekannt. Die Symptome waren vielschichtig: Apathie, wackliger Gang, Skelettmuskelschwund, Nervenlähmungen etc. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden wissenschaftliche Untersuchungen zur Aufklärung der Krankheit angestellt. Dabei fand man heraus, dass Beriberi verstärkt seit Ende des 19. Jahrhunderts auftrat, seitdem die Reiskörner mit Schälmaschinen komplett geschält und zu weißen Reis poliert wurden. Offensichtlich geht dem Naturreis durch das Schälen ein wichtiger Bestandteil verloren.

Abb. 20.43 Früchte und Gemüse – natürliche Quelle für Vitamine (© cook_inspire/Fotolia)

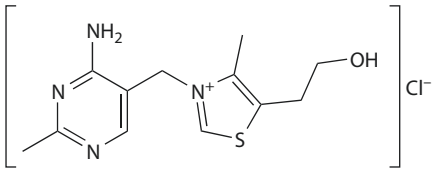


Abb. 20.44 Chemische Struktur des wasserlöslichen Vitamins B_1 (Thiamin)

Tatsächlich konnten Chemiker aus der Reiskleie einen Stoff extrahieren, dessen Gabe die Krankheit heilen konnte. Die chemische Struktur des heute als Vitamin B_1 bezeichneten Wirkstoffs konnte 1936 aufgeklärt werden (Abb. 20.44). Da die Substanz lebenswichtig (*vita*, lat. für Leben) ist und eine Aminfunktion enthält, wurde die Bezeichnung Vitamin geprägt. Heute weiß man, dass nicht alle Vitamine Aminfunktionen tragen.

Neben der chronischen Unterversorgung mit Vitamin B_1 kann Schimmelpilz, der feuchten Reis befällt und das Nervengift Citreoviridin produziert, zu akuten Beriberisymptomen führen.

Die heute bekannten 13 essenziellen Vitamingruppen wurden allesamt in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts entdeckt, isoliert und charakterisiert. Zu Beginn wurden die einzelnen Vitamine mit Buchstaben bezeichnet. Als man erkannte, dass die Vitamingruppe B aus mehreren Einzelvitaminen besteht, wurden die Bezeichnungen B_1, B_2, … bis B_{12} gewählt. Mit Aufklärung der chemischen Struktur wurden auch Trivialnamen wie z. B. Thiamin für Vitamin B_1 oder Ascorbinsäure für Vitamin C eingeführt (Abb. 20.45).

20.5.2 Klassifizierung nach Wasser- und Fettlöslichkeit

Es wird zwischen den wasserlöslichen (B, C) und den fettlöslichen Vitaminen (A, D, E, K) unterschieden. Wasserlösliche Vitamine werden über die Darmwand direkt in den Blutkreislauf aufgenommen. Sie werden durch den Blutkreislauf zu den Zellen und Organen transportiert. Ein Überschuss an wasserlöslichen Vitaminen wird in der Niere ausgefiltert und mit dem Wasser ausgeschieden. Körpereigene Depots für wasserlösliche Vitamine gibt es nicht.

Fettlösliche Vitamine müssen an Fettproteinmoleküle andocken, damit sie im Huckepackverfahren die Wand des Dünndarms passieren und vom lymphatischen System letztendlich in den Blutkreislauf übergehen können. Deshalb essen wir Salate mit Pflanzenöl, um die Resorption fettlöslicher Vitamine zu erleichtern. Fettlösliche Vitamine können in der Leber und im Depotfett des Körpers gespeichert werden, sodass bei kurzzeitiger

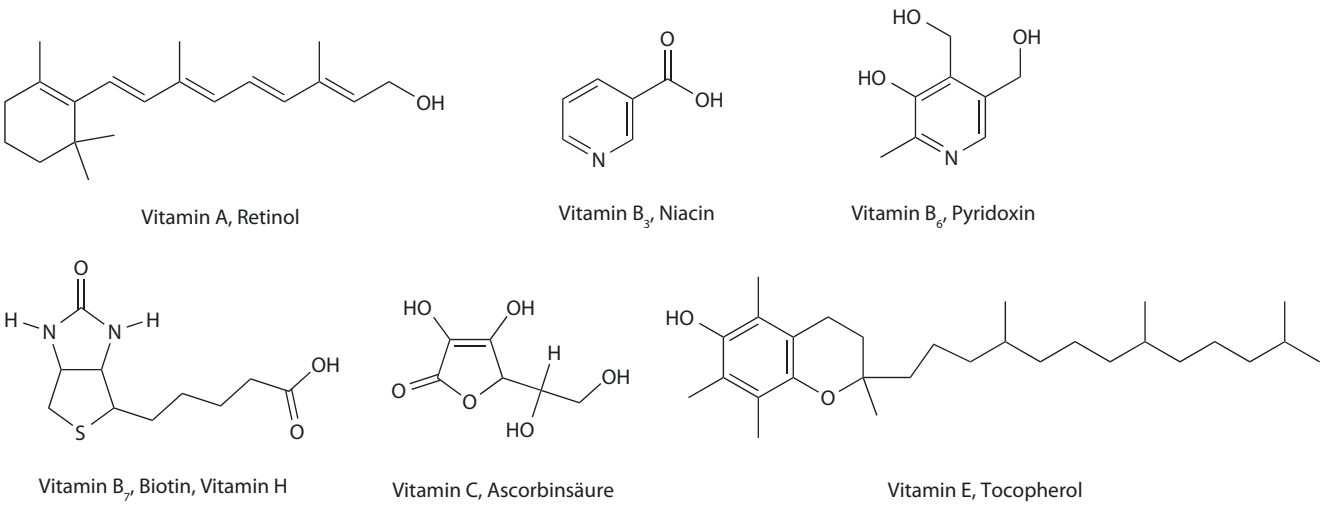


Abb. 20.45 Strukturformeln ausgewählter Vitamine

Mangelernährung Vitaminmangel abgepuffert werden kann. Überdosierung kann aufgrund der Fettlöslichkeit zu gesundheitlichen Problemen führen. Schwangere Frauen dürfen z. B. keine zu hohen Mengen an Vitamin A aufnehmen, da dies den Fötus schädigen könnte.

20.5.3 Vitaminbedarf und Mangelerscheinungen

Normalerweise reicht eine ausgewogene Vollwertkost aus, um unseren täglichen Vitaminbedarf zu decken. Erhöhter Vitaminbedarf ist bei Dauerstress, Rauchern, Alkoholikern, Medikamentenmissbrauch, Einnahme von Antibiotika und Abführmitteln gegeben. Auch Schwangere und stillende Mütter weisen einen erhöhten Vitaminbedarf auf. Schweißtreibende Aktivitäten wie Sport kann zu übermäßigen Verlust an Vitamin B und C führen, die über Vitaminpräparate ausgeglichen werden können. Aber auch Stress ist ein Vitaminkiller. Die Einnahme von Vitaminpräparaten ist nur nach ärztlicher Indikation notwendig.

Da die meisten Vitamine empfindlich gegen Licht, Sauerstoff und Hitze sind, spielt die Nahrungsmittelzubereitung für eine vitaminreiche Ernährung eine große Rolle. Lagern, Schälen, Schneiden und Erwärmen von Lebensmitteln erniedrigt deren Vitamingehalt. Fertigprodukte, Konserven, über lange Zeit erwärmtes Kantinenessen ist ebenfalls meist vitaminarm. Einseitige Ernährung kann mit der Zeit zu Vitaminmangelkrankheiten wie Beriberi oder Skorbut (▶ Exkurs 20.5) führen.

Exkurs 20.5

Skorbut

Eine bekannte Vitaminmangelkrankheit ist Skorbut, eine lebensbedrohliche Erkrankung, die als Geißel der frühen Weltumsegler galt. Auf ihren monatelangen Seereisen nahmen sie außer gepökeltem Fleisch, Sardinen, Linsen und Zwieback nichts zu sich. Wenn die Reisen mehr als drei Monate dauerten, stellte sich der gefürchtete Skorbut ein. Eine eindrucksvolle Beschreibung der Symptome erfolgte durch den Kapitän Jacques Cartier im Winter 1541/1542, als sein Schiff über Monate im Packeis gefangen war: *„Eine unbekannte Krankheit, wie sie so hart noch nie gesehen oder gehört wurde, begann sich unter uns auszubreiten. Einige verloren all ihre Kraft und konnten nicht mehr auf den Füßen stehen. Dann schwollen ihre Beine. Ihre Muskeln schrumpften ein und wurden schwarz wie Kohle. Andere hatten ihre ganze Haut gefleckt mit blutigen Stellen von purpurner Farbe. Dann stieg es hinauf zu ihren Fußknöcheln, Schenkeln, Schultern, Armen und Nacken. Ihre Münder wurden stinkend. Ihr Zahnfleisch wurde so faul, dass es bis zu den Wurzeln der Zähne abfiel. Diese verloren sie beinahe alle. Mit solcher Ansteckungskraft breitete sich die Krankheit über unsere drei Schiffe aus, dass Mitte Februar von hundert Mann Besatzung keine zehn mehr gesund waren".* Aus: The Voyages of Jacques Cartier, H.P. Biggar,1924, F.A. Acland, Ottawa.

Der schottische Arzt James Lind entdeckte, dass Zitrusfrüchte und Sauerkraut Skorbut effektiv verhindern. Dieses Wissen machte sich James Cook (Abb. 20.46) auf seiner ersten Weltumseglung 1768 zunutze, bei der er anordnete, dass Sauerkraut und Limetten mitzunehmen seien. Auf den Einwand seines Schiffsarztes Monkhaus, dass kein englischer Seemann deutsches Sauerkraut essen würde, ordnete Cook genau das an. Alle Matrosen hatten täglich Sauerkraut und einen Schluck Limettensaft zu sich zu nehmen. Matrosen, die sich weigerten, wurde mit der neunschwänzigen Katze das Kraut schmackhaft gemacht. Der Erfolg war durchschlagend. Kein einziger Matrose erkrankte – trotz Etappen von sechs Monaten auf See – an Skorbut. Ab 1795 verordnete die britische Navy *lime juice* (engl. für Limettensaft) für jedes Schiff. Seitdem haftet den englischen Seefahrern und generell Engländern der Spitzname *Limey* an. Heute weiß man, dass Vitamin C reichlich in Südfrüchten und Sauerkraut enthalten ist und wirksam vor Skorbut schützt.

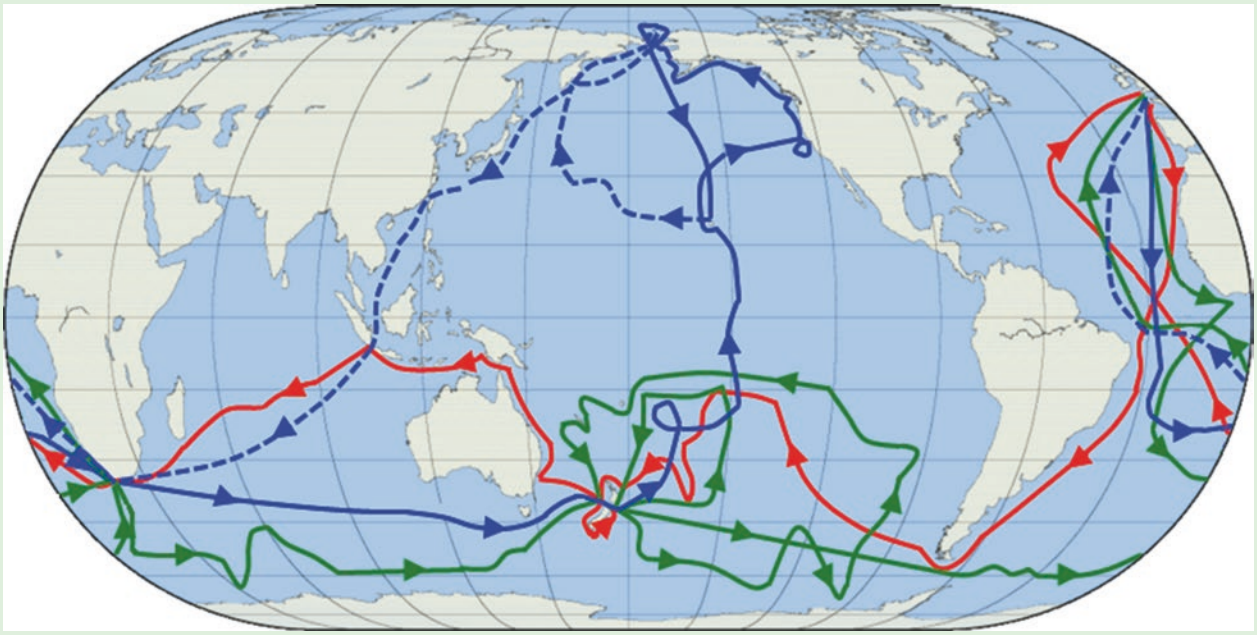


Abb. 20.46 James Cook (1728–1779) umsegelte dreimal die Welt mit Hilfe von Sauerkraut (© Jon Platek/Reisio-Cookthree Voyages, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cook_Three_voyages_59.png)

Eine Übersicht über Vitamine, Vorkommen, Funktion, Tagesbedarf und Mangelkrankheiten gibt Tab. 20.4.

20.6 Enzyme – Stoffwechselreaktionen bei milden Bedingungen

Nährstoffe versorgen Zellen mit Energie und Baustoffen. Enzyme (früher Fermente genannt) sind als Arbeitspferde auf molekularer Ebene für den Metabolismus (Stoffwechsel) von Nahrungsmitteln unverzichtbar. Durch Absenken der Aktivierungsenergie beschleunigen sie Stoffwechselvorgänge um das Millionenfache. Enzyme sind Biokatalysatoren (▶ Abschn. 9.9), die bei milden Bedingungen (Normaldruck, Körpertemperatur, wässriges Milieu, pH 7) Proteine, Kohlenhydrate und Lipide zerlegen und daraus neue Moleküle aufbauen. Chemisch betrachtet sind Enzyme überwiegend Proteine. Da Enzyme meist sehr spezifisch nur den Abbau einer einzigen Verbindung (Substrat, z. B. ein Nährstoff oder Stoffwechselprodukt) oder einen definierten Reaktionsverlauf katalysieren, enthalten Körperzellen mehrere tausend verschiedene Enzyme, damit die vernetzten Stoffwechselvorgänge wie die Zahnräder eines Uhrwerks ineinandergreifen.

Die Verwendung von Enzymen hat in der Menschheitsgeschichte eine lange Tradition (Abb. 20.47).

Tab. 20.4 Vitamine – Übersicht über Vorkommen, Funktion, Mangelerkrankungen, Tagesbedarf. Quelle: Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE)

Vitamin	Vorkommen	Physiologische Bedeutung	Mangelerkrankungen	Tagesbedarf*
Vitamin A (Retinol)	Leber, Niere, Milchprodukte, Eigelb, Karotten	Körperwachstum, Augen, Schleimhäute	Nachtblindheit, Wachstumsstörungen	1 mg
Vitamin B_1 (Thiamin)	Getreide, Naturreis, Hefe, Schweinefleisch, Vollkorn	Nervensystem, Schilddrüsenfunktion, Schwangerschaft	Nervenstörungen, Konzentrationsmangel, Herzschwäche, Krämpfe	1 mg
Vitamin B_2 (Riboflavin)	Milchprodukte, Seefisch, Blattgemüse, Leber	Körperwachstum, Nahrungsverwertung, Sauerstofftransport	Blutarmut, spröde Nägel, Hautentzündungen	1,3 mg
Vitamin B_3 (Niacin)	Hefe, Erdnüsse, Fisch, Leber, Geflügel	Schlaf, Nahrungsstoffwechsel	Schleimhautentzündungen, Schlafstörungen, Schwindel, Depression	15 mg
Vitamin B_5 (Pantothensäure)	Leber, Fleisch, Hülsenfrüchte, Krabben, Sonnenblumenkerne	Haarwachstum, Schleimhäute, Nahrungsstoffwechsel	Schlechte Wundheilung, Ergrauen, schwaches Immunsystem	6 mg

Tab. 20.4 Fortsetzung

Vitamin	Vorkommen	Physiologische Bedeutung	Mangelerkrankungen	Tagesbedarf*
Vitamin B_6 (Pyridoxin)	Leber, Kartoffel, Blumenkohl, Bananen, Karotten, Nüsse	Schwangerschaft, Leber, Nervensystem,	Müdigkeit, spröde Mundwinkel, Depression, Reizbarkeit	1,5 mg
Vitamin B_7 (Biotin, Vitamin H)	Blumenkohl, Champignons, Ei, Avocado, Spinat	Haarwuchs, Haut, Blutgerinnung, Leber	Muskelschmerzen, Haarausfall, Erschöpfung	50 µg
Vitamin B_9 (Folsäure)	Leber, Kürbis, Spinat, Vollkornprodukte	Muskel, Zellteilung, Gewebeaufbau	Gestörtes Haar- und Knochenwachstum, Blutarmut	0,3 mg
Vitamin B_{12} (Cobalamin)	Leber, Milch, Fisch, Fleisch, Quark, Bierhefe	Rote Blutkörperchen, Nerven, Haut, Leber	Blutarmut, Psychosen	3 µg
Vitamin C (Ascorbinsäure)	Zitrusfrüchte, Kartoffel, Paprika, Kohl, Rettich, Johannisbeeren	Bindegewebe, Zahnschmelz, Knochenbildung	Gliederschmerzen, schlechte Wundheilung, Müdigkeit, Zahnfleischbluten	100 mg
Vitamin D (Calciferol)	Lebertran, Butter, Meeresfrüchte, Hering, Avocado	Calciumhaushalt, Knochenaufbau	Rachitis, Osteoporose, Krämpfe	20 µg
Vitamin E (Tocopherol)	Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Erdnüsse, Weizenkeimöl, Kohl	Immunsystem, Muskeln, Blutbild, Fruchtbarkeit	Trockene Haut, Müdigkeit, Leberschäden, Unlust	15 mg
Vitamin K (Phyllochinon)	Eier, Blattgemüse, Haferflocken, Tomaten	Blutgerinnung	Blutungsneigung	70 µg

* Richtwerte, die nach Alter, Geschlecht und Lebensumstände variieren können.

20.6.1 Enzymnamen – Einteilung in sechs Wirkungsklassen

Enzymnamen setzen sich aus der Bezeichnung des enzymspezifischen Substrats und der Endung -ase zusammen. So katalysiert beispielsweise Sucrase die Spaltung von Saccharose. Andere Enzyme sind danach benannt, welche chemische Reaktion sie ermöglichen. So beschleunigen Esterasen die hydrolytische Spaltung von Estern wie Triglyceride. Darüber hinaus gibt es Trivialnamen wie Pepsin, das im sauren Milieu des Magens für die Zerlegung von Proteinen in Peptide zuständig ist.

Mittlerweile werden Enzyme gemäß einer internationalen Systematik sechs Wirkungsklassen zugeordnet. Diese sind wiederum in Unterklassen untergliedert, die dann nochmals weiter spezifiziert werden, sodass letztendlich ein konkretes Enzym eine vierstellige Enzymklassen-Codierung (EC) aufweist (Tab. 20.5).

Abb. 20.47 Käseherstellung – Lab, Enzym des Kälbermagens, bringt die Milch zum Gerinnen (© Switzerland Cheese Marketing AG)

EC-Nummer des Enzyms α-Amylase

Die Bezeichnung EC 3.2.1.1 für α-Amylase setzt sich wie folgt zusammen:

EC 3.-.-.-: Enzym, das die Hydrolyse chemischer Bindungen katalysiert

EC 3.2.-.-: Enzym, das die Spaltung von Bindungen in Kohlenhydraten ermöglicht

EC 3.2.1.-: Enzym, das die Hydrolyse O-glycosidischer Bindungen zwischen Monosacchariden beschleunigt

EC 3.2.1.1: Enzym, das konkret α–(1→4)–O glycosidische Bindungen in Polysacchariden wie Stärke spaltet

20.6.2 Spezifizität und Wirkungsprinzip gemäß dem Schlüssel-Schloß-Prinzip

Während technische Katalysatoren oft unspezifisch die Verseifung von nahezu allen Estern in Alkohol und Säure katalysieren, wirken Enzyme oft äußerst spezifisch. So beschleunigt beispielsweise α-Amylase (EC 3.2.1.1) nur die Spaltung von Stärke, aber nicht von Cellulose, in Glucose-Grundbausteine.

Tab. 20.5 Enzyme werden nach IUPAC in sechs Wirkungsklassen unterteilt

Hauptklasse	Beispiel einer Unterklasse	Katalysierte Reaktion (Wirkung)	Konkretes Enzym
Oxidoreduktasen (EC 1)	Dehydrogenasen (EC 1.1)	Redoxreaktionen	Alkohol-Dehydrogenase (EC 1.1.1.1)
Transferasen (EC 2)	Aminotransferasen (EC 2.6)	Transfer von funktionellen Gruppen	Alanin-Transaminase (EC 2.6.1.2)
Hydrolasen (EC 3)	Glycosylasen (EC 3.2)	Hydrolyse	α-Amylase (EC 3.2.1.1)
Lyasen (EC 4)	Decarboxylyasen (EC 4.1)	Addition/Eliminierung von Moleküleinheiten	Pyruvat-Decarboxylase (EC 4.1.1.1)
Isomerasen (EC 5)	Racemasen (EC 5.1)	Isomerisierungsreaktionen	Retinal-Isomerase (EC 5.2.1.3)
Ligasen (EC 6)	DNA-Ligasen (EC 6.4)	kovalente Verknüpfung mithilfe eines Coenzyms	DNA-Reparaturenzym (EC 6.4.1.1)

Proteasen sind ein weiteres Beispiel für die Substratspezifität von Enzymen. Proteasen hydrolysieren Proteine und Peptide. So spaltet Trypsin Proteine nur an den Stellen, wo die Aminosäuren Lysin und Arginin Teil der Peptidbindung sind. Carboxypeptidase A spaltet dagegen Proteine sukzessive vom Carboxylende her, unabhängig davon, wie lang die Proteinkette ist und welche Aminosäure sich am Carboxylende (Ausnahme Lysin) befindet.

Je nachdem, wie spezialisiert die Enzyme sind, wird zwischen Substrat-, Gruppen- und Wirkungsspezifität unterschieden:

- Substratspezifität – Enzym kann nur ein einziges Zwischenprodukt des Stoffwechsels binden und verstoffwechseln. Enzyme können sogar stereospezifisch wirken und beispielsweise nur D-Glucose verstoffwechseln. Synthetisch hergestellte L-Glucose wird zum Beispiel nicht von Insulin erkannt.
- Gruppenspezifität – Enzym beschleunigt die Reaktion von Stoffwechselprodukten, die eine bestimmte funktionelle Gruppe enthalten, unabhängig davon, wie der Rest des Moleküls geformt ist. So oxidiert Alkohol-Dehydrogenase beispielsweise alle primären Alkohole zu Aldehyden.
- Wirkungsspezifität – Enzym katalysiert nur eine Stoffwechselreaktion (z. B. Hydrolyse), obwohl das Substrat auch noch andere Stoffwechselreaktionen (z. B. Oxidation) eingehen kann. Zum Beispiel wird Glucose im menschlichen Organismus von verschiedenen Enzymen verstoffwechselt. Jedes dieser Enzyme katalysiert aber eine andere chemische Reaktion.

Die Spezifität von Enzymen wird durch das **Schlüssel-Schloss-Prinzip** erklärt (Abb. 20.48). Gemäß diesem Modell weist die Tertiärstruktur des Enzyms ein aktives Zentrum auf. Dieses Aktivitätszentrum ist eine dreidimensionale Einbuchtung in der Knäuelstruktur des Enzyms. In diese „Höhle" können aufgrund ihrer Raumgeometrie und Oberflächenpolarisierung nur Stoffwechselprodukte geeigneter Form und Größe in definierter räumlicher Orientierung andocken. Das Substrat wird dabei durch Wechselwirkungen mit Aminosäureseitenketten des Enzyms im Innern des aktiven Zentrums fixiert und rastet quasi wie ein Schlüssel in ein Schloss ein.

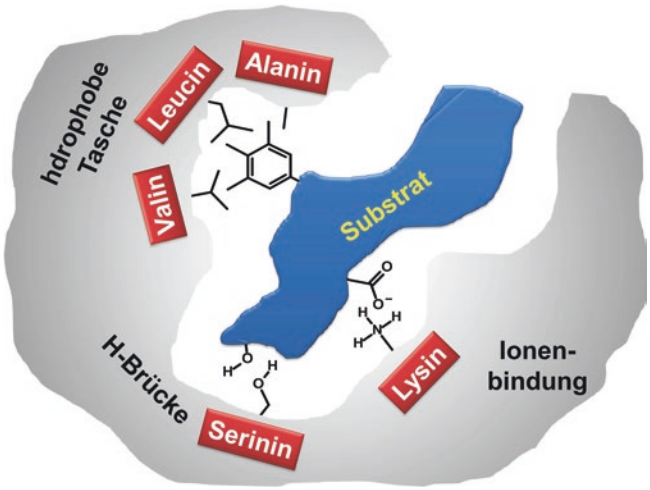


Abb. 20.48 Fixierung eines Substrats im Aktivitätszentrum eines Enzyms

Danach erfolgt aufgrund der geometrischen Nähe von Substrat und Enzym eine Ladungsverschiebung im Substratmolekül, wodurch dieses reaktiver wird, sodass bei Körpertemperatur die Spaltung von z. B. Saccharose in Glucose und Fructose erfolgen kann (Abb. 20.49). Die verstoffwechselten Moleküle haben eine andere Raumgeometrie und Polarisierung, sodass sie vom aktiven Zentrum abgespaltet werden und das Enzym wieder in seiner ursprünglichen Konfiguration vorliegt.

Aus der dreidimensionalen Form des aktiven Zentrums und des Substrats und den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen beiden erklärt sich die Substrat- und Wirkungsspezifität von Enzymen (Abb. 20.49).

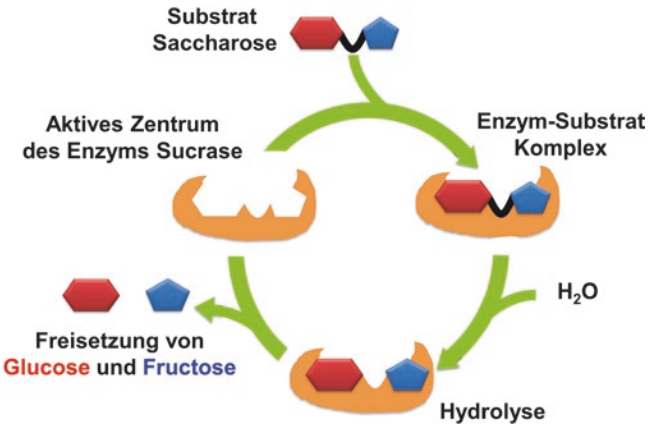


Abb. 20.49 Schematische Darstellung des Schlüssel-Schloss-Prinzips für die Hydrolyse von Saccharose

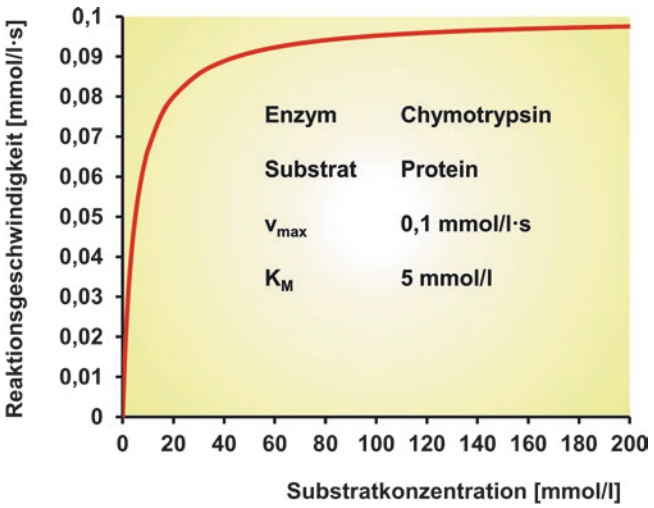


Abb. 20.50 Kinetik von Chymotrypsin als Funktion der Proteinkonzentration

20.6.3 Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen

Kennzahl für die Quantifizierung der Enzymaktivität ist die sogenannte *turnover number* (TON ▶ Abschn. 9.9.3) oder **Wechselzahl**. Die Wechselzahl gibt an, wie viele Substratmoleküle von einem Enzymmolekül pro Sekunde verstoffwechselt werden. Wechselzahlen variieren in einem weiten Bereich. So zersetzt ein Molekül Katalase über 40 Mio. Moleküle des Zellgifts Wasserstoffperoxid (H_2O_2) pro Sekunde(TON = 40.000.000 1/s), während die DNA-Polymerase lediglich 15 Kopien von allerdings wesentlich komplexeren DNA-Molekülen pro Sekunde ermöglicht (TON = 15 1/s).

Für eine bestimmte Enzymkonzentration (E) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit (v) zunächst mit zunehmender Substratkonzentration (S) an (Abb. 20.50). Jedes Substratmolekül trifft auf ein aktives Zentrum, sodass das Stoffwechselprodukt umso schneller gebildet wird, je mehr Substrat vorliegt (v ~ c(S), linearer Zusammenhang). Die Diffusion der Substratmoleküle zum aktiven Zentrum ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Nimmt die Substratkonzentration zu, flacht die Geschwindigkeitskurve zunehmend ab, da mehr und mehr Substratmoleküle auf Enzymmoleküle mit bereits besetztem aktiven Zentrum treffen. Bei sehr hohen Substratkonzentrationen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr zu, da bereits alle aktiven Zentren belegt sind. Die chemische Reaktion am aktiven Zentrum ist jetzt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die hyperbolische Sättigungsfunktion für die Stoffwechselrate eines Enzyms ist nach deren Entdeckern als **Michaelis-Menten-Gleichung** benannt worden.

$$v(S) = \frac{v_{max} \cdot c(S)}{K_M + c(S)}$$

$v(S)$: Stoffwechselrate als Funktion der Substratmenge, (mol/l·s)
$v_{max:}$ maximale Stoffwechselrate, (mol/l·s)
c(S): Substratmenge, (mol/l)
$K_{M:}$ Michaelis-Menten-Konstante, (mol/l)

Definitionsgemäß ist die **Michaelis-Menten-Konstante** die Substratkonzentration, bei welcher das Enzym 50 % der maximalen Stoffwechselgeschwindigkeit aufweist. Ihre Einheit wird deshalb in mol pro Liter angegeben. Letztendlich ist die Michaelis-Menten-Konstante ein Maß für die Bindungsstärke, die Affinität zwischen Enzym und Substrat; die Substratkonzentration bei Halbsättigung des Enzyms. Je kleiner diese Konstante, desto leichter und fester bildet sich der Enzym-Substrat-Komplex. Die Enzymeffizienz ist tendenziell höher mit dem Substrat, das die kleinere Michaelis-Menten-Konstante aufweist (Tab. 20.6), da dann ein schneller Substratwechsel erfolgen kann.

Da die Tertiärstruktur von Enzymen von Temperatur, pH-Wert und Reaktionsmedium beeinflusst wird, haben diese Parameter Auswirkungen auf die Aktivität von Enzymen. Generell gilt, dass chemische Reaktionen mit zunehmender Temperatur schneller ablaufen. Eine Temperaturerhöhung um 10 °C beschleunigt chemische Reaktionen um das Doppelte (▶ Abschn. 9.5, Arrhenius-Gleichung). Mit zunehmender Temperatur bewegen sich auch Enzym- und Substratmoleküle schneller und die Kollisionswahrscheinlichkeit nimmt dadurch zu.

Andererseits bestehen Enzyme aus einer hohen Zahl verketteter Aminosäuren, deren Wechselwirkungen die fragile Tertiärstruktur ergeben. Hohe Temperaturen schwächen diese

Tab. 20.6 Wechselzahl und Michaelis-Menten-Konstante von Enzymen*

Enzym	Substrat	Wechselzahl TON [1/s]	Michaelis-Menten-Konstante K_M [mmol/l]
Lysozym	Murein	0,5	0,006
Chymotrypsin	Proteine	100	5
Urease	Harnstoff	10.000	0,025
Katalase	Wasserstoff-peroxid	40.000.000	0,025

* Orientierungswerte, stark substrat- und milieuabhängig.

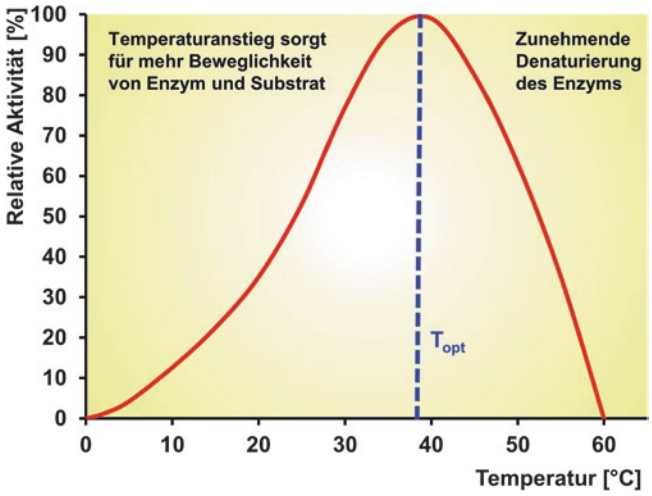


Abb. 20.51 Die Aktivität von Enzymen weist ein Temperaturoptimum auf

Wechselwirkungen, sodass die dreidimensionale Struktur des Enzyms und des aktiven Zentrums über 40 °C zunehmend denaturieren. Deshalb ist hohes Fieber für den menschlichen Organismus lebensbedrohlich.

Temperaturerhöhung beschleunigt einerseits Stoffwechselvorgänge, denaturiert andererseits das Enzym – zwei gegenläufige Prozesse, die für den menschlichen Körper bei 37 °C ein Optimum ergeben (Abb. 20.51). Das Enzymsystem von Tieren im Polarbereich oder Bakterien in heißen Quellen weisen wesentlich tiefere resp. höhere Temperaturoptima auf.

Die Wechselzahl von Enzymen hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom pH-Wert ab. Dabei zeigen Biokatalysatoren (Proteine!) erstaunliches Anpassungsvermögen. Obwohl die Aktivität der meisten Enzyme im pH-Bereich von 6–8 (z. B. Sucrase, Amylase, Lipase) am höchsten ist, gibt es Enzyme wie Pepsin, das für die Spaltung von Proteinen erst in Gegenwart von Magensäure bei pH 2 optimale Bedingungen vorfindet.

20.7 DNA – Doppelhelix als Träger des Erbguts

Proteine sind die zentralen Moleküle des Lebens. Sie sorgen für Form und Stabilität, befördern Nährstoffe, katalysieren Stoffwechselvorgänge, steuern Zellvorgänge und schützen vor Krankheiten. Tausende verschiedene Proteine sorgen dafür, dass die Körperzellen reibungslos funktionieren. Die einzelnen Proteine werden jedoch zu unterschiedlichen Zeiten und unterschiedlichen Mengen benötigt. Eine ständige Vorratshaltung aller Proteine wäre nicht nur unökonomisch, sondern schon aus Platzgründen in den Körperzellen nicht möglich. Deshalb haben diese eine andere Proteinstrategie gewählt. Jede einzelne Körperzelle verfügt mit den Ribosomen über hochvariable Proteinfabriken, die bei Bedarf *just in time* das benötigte Proteinmolekül effizient produzieren. Die dafür notwendigen Baupläne sind im Zellkern in den Genen in Form von Desoxyribonucleinsäure (DNA) für jedes einzelne Protein abgespeichert.

20.7.1 Genom, Chromosom, DNA, Gen

Bevor wir die Struktur der DNA genauer beleuchten, ein paar Definitionen wichtiger genetischer Begrifflichkeiten.

Genom

Der menschliche Körper besteht aus etwa 100 Billionen Zellen, wovon abzüglich der roten Blutkörperchen ca. 75 Billionen Zellkerne aufweisen. In jedem Zellkern befindet sich das Genom (Erbgut), d. h. die komplette genetische Information, die für die Entstehung und Entwicklung des Menschen benötigt wird. Das Genom ist die Summe aller Gene, die auf den Chromosomen abgespeichert sind.

Chromosom

Träger der menschlichen Erbinformation sind 23 Chromosomenpaare, also insgesamt 46 Chromosomen. Je Elternteil werden 23 Chromosomen an das Kind weitergegeben. So wundert es nicht, wenn der Volksmund sagt „Ein Kind ist dem Vater/der Mutter wie aus dem Gesicht geschnitten". Die Chromosomen befinden sich nahezu ausschließlich im Kern von menschlichen, tierischen und pflanzlichen Zellen. Jedes Chromosom besteht aus einem Proteingerüst, um die ein DNA-Faden gewickelt ist. Die Chromosomenanzahl unterscheidet sich von Lebewesen zu Lebewesen, sagt aber nichts über deren Komplexität aus. So verfügt der Mensch über 46, Hunde über 78, Karpfen über 104 und Hausfliegen über 12 Chromosomen.

Die verdichtete, X-förmige Transportform der Chromosomen ist nur während der Zellteilung zu beobachten. Meist liegen die Chromosomen im entspiralisierten Arbeitszustand vor und sind dann aufgrund ihres geringen Durchmessers von wenigen Nanometern mit dem Lichtmikroskop nicht mehr sichtbar. Nur im Arbeitszustand können Chromosomen ausgelesen (transcripiert) oder dupliziert werden.

Desoxyribonucleinsäure (DNA)

DNA steht für das englische *deoxyribonucleic acid*, auf deutsch Desoxyribonucleinsäure (DNS). Inzwischen hat sich die anglosächsische Bezeichnung DNA auch im deutschsprachigen Raum etabliert. Das menschliche Genom besteht aus 46 Chromosomen mit je zwei DNA–Fäden, somit 92 DNA-Molekülen mit einer Gesamtlänge von ca. zwei Metern. Würde man die DNA sämtlicher 75 Billionen Körperzellen ausgestreckt aneinanderreihen, ergäbe dies eine Wegstrecke von ca. 150 Mrd. Kilometern (1000-mal der Abstand zwischen Sonne und Erde). Die DNA ist der physische Träger des Erbguts mit den Bauplänen für sämtliche Eiweißmoleküle. Sie ist auch verantwortlich dafür, dass das Erbgut von den Eltern an die Kinder weitergegeben wird. Generell kann man sich die DNA wie eine im Uhrzeigersinn verdrillte Strickleiter vorstellen (Abb. 20.52).

Die Stricke der DNA-Leiter bestehen aus alternierenden Phosphat- und Zuckerresten. Die Sprossen werden paarweise aus vier organischen Stickstoffbasen Adenin (A), Thymin (T), Cytosin (C) und Guanin (G) gebildet. Die **Sequenz** der Basenpaare codiert das Erbgut. Drei Sprossen, d. h. drei Basenpaare oder ein Basenpaartriplett stehen jeweils für eine Aminosäure. Insgesamt besteht die menschliche DNA aus ca. 3,2 Mrd. Basenpaaren.

Abb. 20.52 Schematische Darstellung der DNA – die Sprossen codieren die Erbinformation des Organismus (© Studio_G/Shutterstock)

Gene

Die einzelnen Gene entscheiden über die menschlichen Merkmale wie Geschlecht, Blutgruppe, Augenfarbe, Größe, Aussehen, Talente, Metabolismus, Krankheiten etc. Gene sind definierte, voneinander getrennte Abschnitte auf der DNA. Die Gesamtheit aller Gene ist auf den 92 DNA-Molekülen einer Körperzelle beheimatet und wird als **Genom** bezeichnet. Das Genom eines Menschen besteht aus ca. 30.000 Genen. Die einzelnen Gene sind durch Start- und Stopp-Basentripletts voneinander getrennt. Ein Gen besteht aus 100 bis mehreren Tausend Basenpaaren und entspricht oft dem Bauplan eines einzelnen Proteinmoleküls.

20.7.2 DNA – Doppelhelix ähnelt einer verdrillten Strickleiter

Seit 1919 war bekannt, dass die DNA sich aus folgenden Grundbausteinen (Abb. 20.53) zusammensetzt:

- Phosphorsäure
- 2-Desoxyribose (Kohlenhydrat) und den
- vier Nucleobasen Adenin (A), Thymin (T), Cytosin (C) und Guanin (G)

Adenin und Guanin leiten sich von der Puringrundstruktur ab, sodass diese als Purinbasen bezeichnet werden, während Cytosin und Thymin Derivate des Pyrimidins sind. 2-Desoxyribose ist eine Pentose (▶ Abschn. 20.3), die an Position 2 keine Hydroxygruppe und somit kein Sauerstoffatom trägt, weshalb sie als 2-Desoxyribose (Ribose ohne Sauerstoff) bezeichnet wird (Abb. 20.53).

Nucleotide bestehen aus einem Molekül 2-Desoxyribose (Abb. 20.54, schwarz), einem Molekül Phosphorsäure (violett) und einem Molekül Nucleobase (grün, goldbraun, blau, rot). Da vier unterschiedliche Nucleobasen existieren, gibt es auch vier verschiedene Nucleotide.

Die Bildung von Nucleotiden geschieht durch Veresterung der Phosphorsäure mit der Hydroxyfunktion am C-5-Atom der Desoxyribose und durch Ausbildung einer β-*N*-glycosidischen Bindung zwischen der Hydroxyfunktion am C-1-Atom der Desoxyribose und einem N-Atom der Nucleobase (Abb. 20.54). Bei beiden Reaktionen wird je ein Molekül Wasser freigesetzt.

Die Aufklärung der DNA-Struktur war ein Meilenstein in der Wissenschaftsgeschichte (▶ Exkurs 20.6)

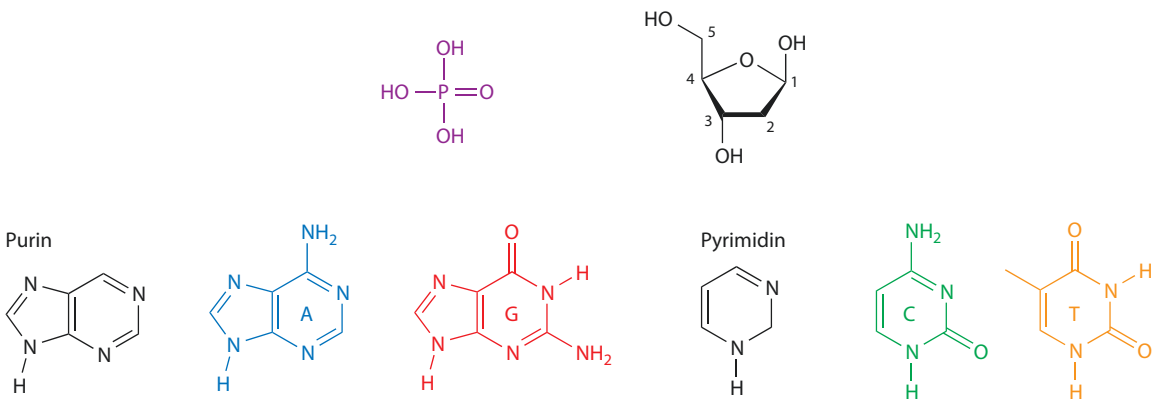


Abb. 20.53 Phosphorsäure, 2-Desoxyribose (*oben rechts*), die Purinbasen Adenin, Guanin und die Pyrimidinbasen Cytosin, Thymin

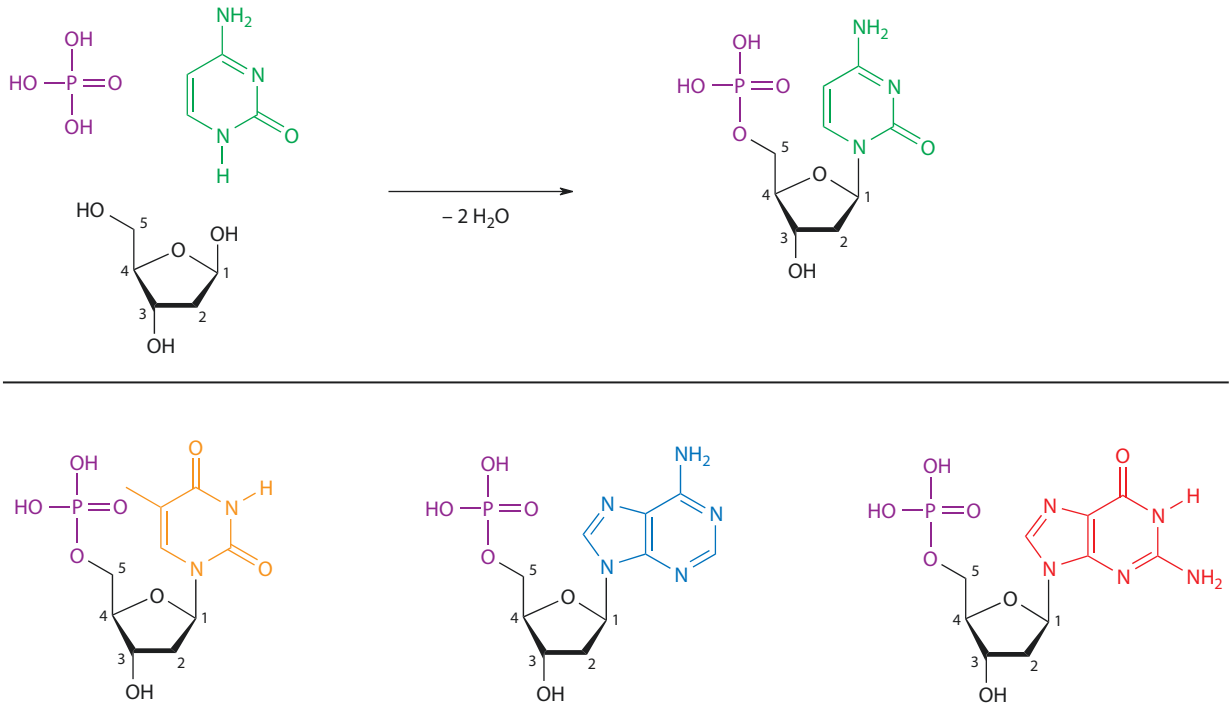


Abb. 20.54 Phosphorsäure, 2-Desoxyribose und die Nucleobasen C, T, A und G bilden Nucleotide

Exkurs 20.6

Die Strukturaufklärung der Desoxyribonucleinsäure (DNA)

Die Publikation *Molecular Structure of Nucleic Acids* im Wissenschaftsjournal „Nature" von Jim Watson und Francis Crick am 25. April 1953 hat Biologie und Medizin so stark beeinflusst wie kaum eine zweite Veröffentlichung. Sie war ein Quantensprung im Verständnis unseres Erbguts und gleichzeitig Wiege der Gentechnik.

Der Engländer Crick galt als scharfsinniger Physiker, der zur Biologie kam, weil er nach eigenen Angaben nichts Besseres fand. Watson wurde in Chicago geboren und interessierte sich von Kindesbeinen an für Zoologie. Von Biochemie verstanden beide nicht viel, als sie sich 1951 in Cambridge zum ersten Mal trafen. Sie hatten aber einen unbändigen Ehrgeiz und waren beseelt von dem Gedanken, den Nobelpreis zu bekommen. Beide erkannten intuitiv, dass die Entschlüsselung der Struktur von Desoxyribonucleinsäure (DNA) als Träger des Erbguts sie diesem Ziel näher bringen wird. Aus Vorarbeiten des österreichisch-amerikanischen Chemikers Erwin Chargaff wussten sie, dass sich die DNA aus vier verschiedenen Nucleobasen, Phosphorsäure und dem Kohlenhydrat Desoxyribose zusammensetzt. Wie aber sind diese Bausteine miteinander verknüpft? Welche dreidimensionale Gestalt hat das Molekül? Röntgenstrukturanalysen, die damals noch mühsam waren – leistungsfähige Computer standen als Rechenknechte nicht zur Verfügung – brachten Watson und Crick auf die richtige Spur (Abb. 20.55). Nach einigen Irrwegen knackten die beiden am 28. Februar 1953 die hartnäckige Nuss. DNA hat eine Doppelhelixstruktur ähnlich einer verdrillten Strickleiter. Noch am selben Tag ging es in das Pub „Eagle", wo Crick mit großem Pathos kundtat, dass Watson und er *„gerade das Rätsel des Lebens entschlüsselt hätten"*. In einem Brief an seinen grippekranken zwölfjährigen Sohn beschreibt Crick die DNA am 19. März 1953 wie folgt:

» Unsere Struktur ist wunderschön. D.N.A. kann man sich ungefähr als eine sehr lange Kette vorstellen, die flache Stücke hat, die rausgucken. Diese Stücke heißen Basen. Nun haben wir zwei dieser Ketten, die sich umeinander schlingen – jede von ihnen ist eine Spirale – und die Kette aus Zucker und Phosphor ist außen und die Basen innen. Die Basen haben Namen. Adenin, Guanin, Thymin und Cytosin. Nun sehen wir die Paare, die wir bilden können: A mit T und G mit C. (…) Wenn Du nach Hause kommst, werden wir Dir das Modell zeigen. Viel Liebe, Daddy (Aus: S. Usher, Letters of Note – An eclectic Collection of Correpondence Derserving of a Wider Audience, S. 142 (2014), Chronicle Books, San Francisco)

1962 erhielten Crick, Watson und Maurice Wilkins, der die Röntgenstrukturanalysen anfertigte, den Nobelpreis für Medizin.

Exkurs 20.6 Fortsetzung

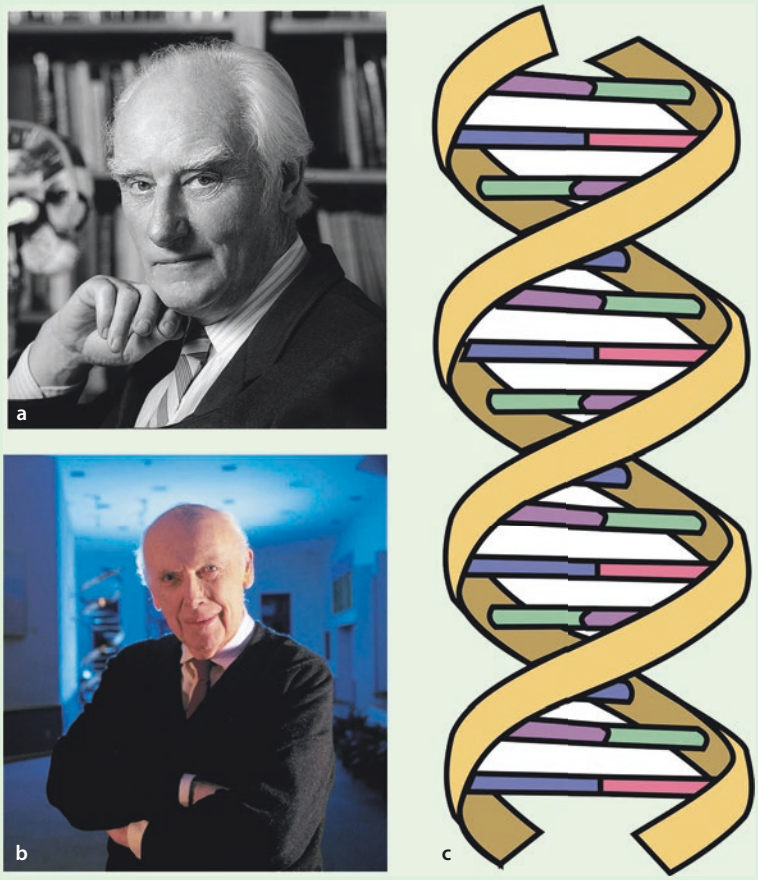


Abb. 20.55 Crick (**a**) und Watson (**b**) entdeckten 1953 die Doppelhelixstruktur (**c**) der DNA (© **a** RM Siegel/Marc Lieberman – Francis Crick, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Francis_Crick.png, © **b** US-Health-Institute – James Watson, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:James_D_Watson.jpg, © **c** Forluvoft/Leyo – DANN simple, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:DNA_simple.svg)

Da Phosphorsäure eine mehrbasige Säure ist und die Nucleotide am C-3-Atom der Desoxyribose (Abb. 20.56) noch über eine freie Hydroxyfunktion verfügen, können die einzelnen Nucleotide unter Wassersabspaltung über Phosphodiesterbindungen zu einer Nucleinsäurekette kondensieren. Das Ergebnis besteht aus einem Strang mit alternierenden Phosphorsäure- (violett) und 2-Desoxyribosemolekülen (schwarz). Die Nucleobasen stehen vom Rückgrat ab. Nucleinsäuren sind somit Polymere von Nucleotiden.

Gemäß Crick und Watson hat die DNA eine doppelsträngige Helixstruktur (Abb. 20.52). Sie besteht aus gegenläufigen, schraubenförmig im Uhrzeigersinn umeinander gewundenen Nucleinsäuresträngen. Dabei befinden sich die Ribose-Phosphorsäure-Rückgrate außen, während die Nucleobasen der beiden Stränge im Inneren der Schraube direkt gegenüber zu liegen kommen (Abb. 20.57).

Dabei komplementieren sich aus raumgeometrischen Gründen und durch Wasserstoffbrückenbindungen nur die Basen Adenin (A) mit Thymin (T) und Guanin (G) mit Cytosin (C). Die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen (▶ Abschn. 6.1.2) zwischen Stickstoff (EN = 3,0) und Wasserstoff (EN = 2,2) und Sauerstoff (EN = 3,5) und Wasserstoff beträgt ca. 0,3 nm. Die hohe Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert die helicale Struktur der DNA. Der Durchmesser der Doppelhelix beträgt ca. 2 nm; ein Gewindegang umfasst zehn Nucleotide bei einer Ganghöhe von ca. 3,4 nm.

20.7.3 DNA als Baupläne für Proteine

Die Gene aus DNA entsprechen den Blaupausen für die einzelnen Proteine. Dabei codieren drei aufeinanderfolgende Nucleobasenpaare, ein sog. **Basentriplett**, eine Aminosäure. Ein Proteinmolekül mit z. B. 100 Aminosäuren wird folglich durch eine Sequenz von 300 Basenpaaren definiert. Wird ein bestimmtes Protein benötigt, wird zuerst der entsprechende DNA-Abschnitt in eine einsträngige RNA übersetzt – der Molekularbiologe spricht von **Transcription**. Dazu wird der relevante Doppelhelixabschnitt mithilfe des Enzyms DNA-Polymerase wie ein Reißverschluss geöffnet. Der offene DNA-Strang wird abgelesen und in eine einsträngige Ribonucleinsäure (RNA) übersetzt. Anschließend schließen sich die DNA-Einzelstränge wieder zur Doppelhelix.

Die RNA-Einzelstränge können im Unterschied zur DNA-Doppelhelix den Zellkern in die umgebende Zellflüssigkeit (Cytoplasma) verlassen. Im Cytoplasma nutzen Ribosomen RNA als Blaupause, um die Basentripletts in Aminosäuren zu übersetzen

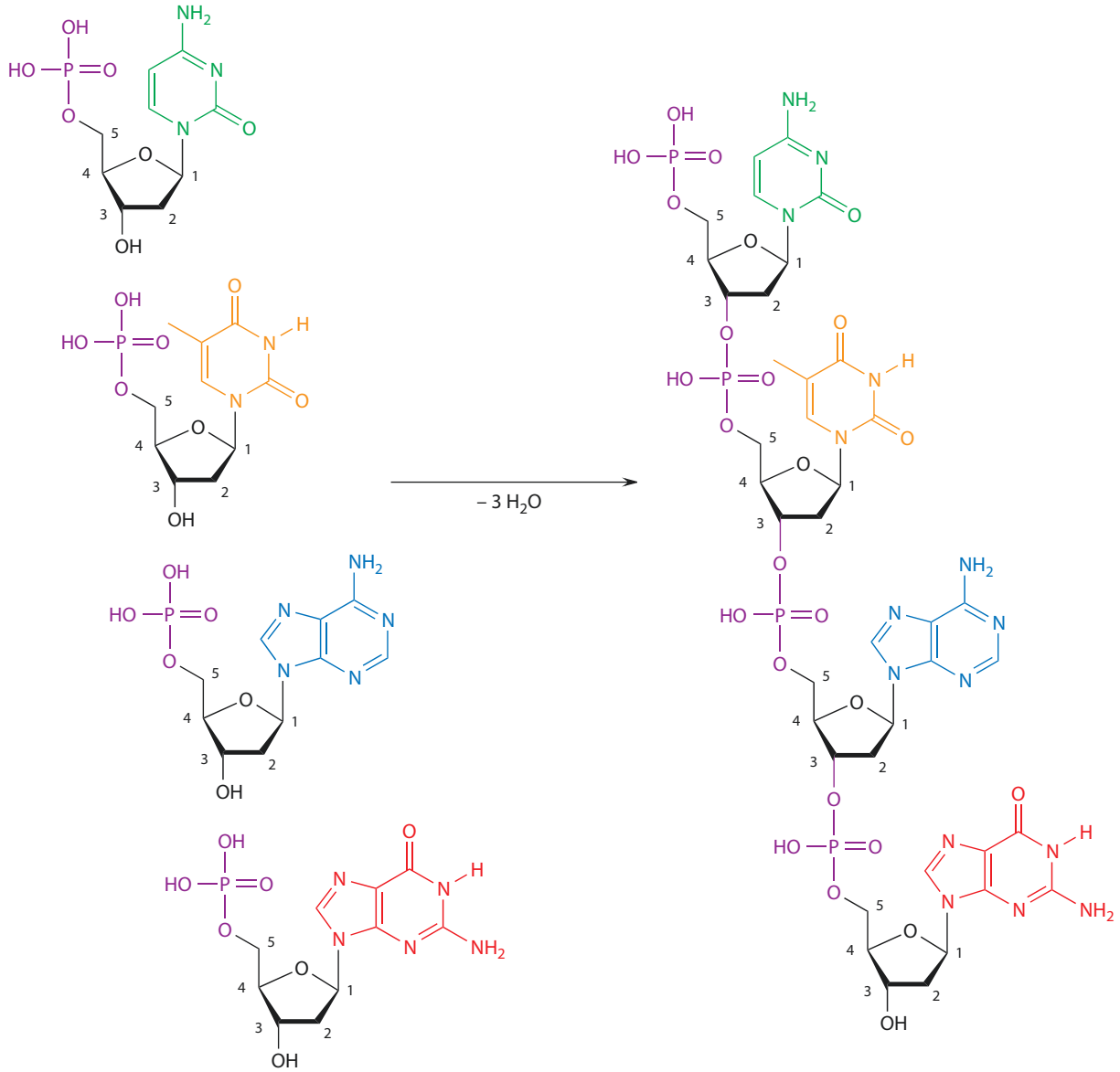


Abb. 20.56 Ein Nucleinsäurestrang entsteht durch Kondensation von Nucleotiden

und diese zu fertigen Proteinen zusammenzusetzen (**Translation**). Dabei lesen Ribosomen quasi wie der Tonkopf eines Tonbandgerätes den RNA-Strang (Tonband) aus und übersetzen (translatieren) die Sprache der Ribonucleinsäure mit ihren vier Buchstaben (Nucleobasen) in die Sprache der Proteine mit deren 20 Buchstaben (Aminosäuren). Nach erfolgter Produktion wird das Protein an seinen Bestimmungsort transportiert.

20.8 Photosynthese und Zellatmung – Verlinkung von anorganischer und belebter Natur

Photosynthese ist die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie mithilfe von Chlorophyll (altgr. für Blattgrün). So verknüpfen Pflanzen sechs Moleküle Wasser und sechs Moleküle Kohlendioxid zu einem Molekül Glucose unter Freisetzung von sechs Molekülen Sauerstoff (Abb. 20.58). Glucose ist Ausgangsstoff für weitere pflanzliche Stoffwechselprodukte wie höhere Kohlenhydrate. Der komplexe Vorgang der Photosynthese verbindet quasi die anorganische (Wasser, Kohlendioxid) mit der organischen, belebten Welt (Glucose, Pflanzen). Sauerstoff, als Abfallprodukt des Prozesses, ist Lebenselixier für Säugetiere und Menschen. Fossile Brennstoffe (Erdöl, Kohle, Erdgas) bildeten sich vor hunderten Mio. Jahren aus durch Photosynthese in chemische Verbindungen umgewandelte Sonnenenergie.

20.8.1 Lichtreaktion – Wasser wird mit Hilfe von Sonnenlicht in die Elemente gespalten

Die Photosynthese läuft in zwei Hauptschritten ab (Abb. 20.58). In der Lichtreaktion wird Sonnenergie durch Chlorophyll eingefangen und zum Reaktionszentrum der Lichtreaktion, einem

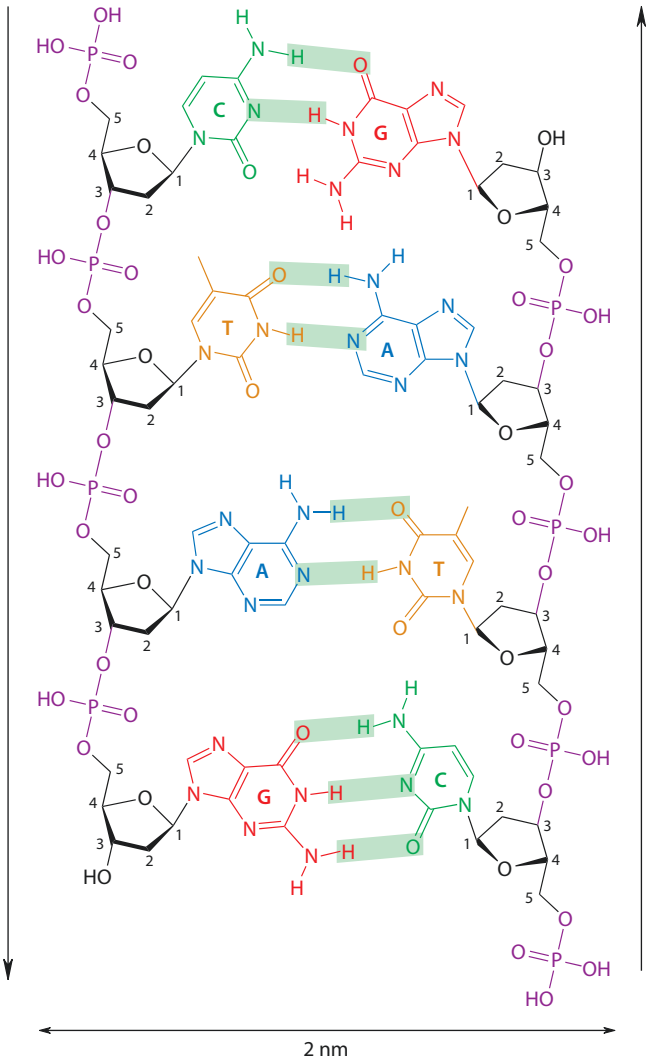


Abb. 20.57 Wasserstoffbrückenbindung (grün unterlegt) zwischen den komplementären Basenpaaren Adenin-Thymin und Guanin-Cytosin

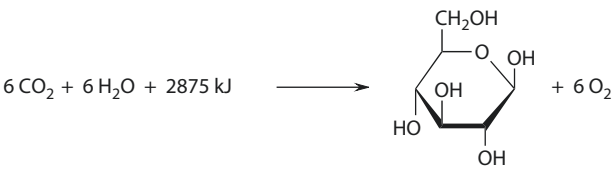


Abb. 20.58 Photosynthese – energiearme Ausgangsstoffe werden zu energiereicher Glucose verknüpft

Proteinkomplex, der aus etwa 1200 Aminosäuren besteht, weitergeleitet. Letztendlich wird die Sonnenenergie dafür genutzt, um Wasser oxidativ in Wasserstoff, Elektronen und molekularen Sauerstoff (O_2) aufzuspalten. Dabei entstehen reduzierte (wasserstoffreiche) Verbindungen. Chlorophyll (Abb. 20.59) absorbiert insbesondere rotes (600–700 nm) und blaues (400–500 nm) Licht und so gut wie nicht im grünen Wellenbereich (500–600 nm), sodass Pflanzen generell grün aussehen.

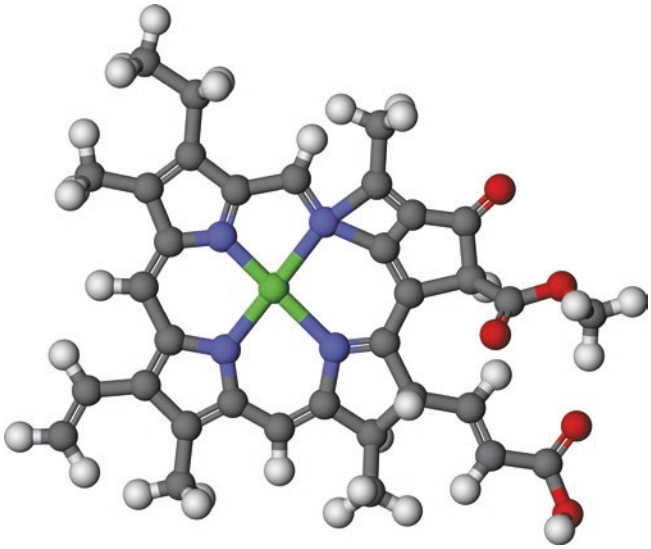


Abb. 20.59 Chlorophyll (C – grau, H – weiß, O – rot, N – blau, Mg^{2+} – grün) fängt Sonnenenergie ein

20.8.2 Dunkelreaktion – Aufbau von Kohlenhydraten aus CO_2 und H_2O

Im zweiten Schritt, der Dunkelreaktion, werden die in der Lichtreaktion erzeugten wasserstoffreichen Verbindungen und Elektronen genutzt, um Kohlendioxid zu fixieren und unter Verbrauch von Wasser in einem mehrstufigen chemischen Reaktionscyclus, nach seinem Entdecker **Calvin-Cyclus** genannt, Schritt für Schritt zu Glucose zu verknüpfen. Die Bezeichnung Dunkelreaktion rührt daher, dass für diesen Vorgang kein Licht benötigt wird. Allerdings läuft die Dunkelreaktion auch in Gegenwart von Licht ab.

Der Photosyntheseprozess wird begünstigt durch

- hohe CO_2-Gehalte. Dadurch steigt die Photosyntheseleistung auf das Mehrfache an. Deshalb wird in Gewächshäusern gezielt Kohlendioxid eingeleitet. Spinat erzielt beispielsweise bei 0,5 Vol.-% den fünffachen Ertrag. Der CO_2-Gehalt der Atmosphäre beträgt 0,035 Vol.-%.
- günstige Lichtverhältnisse. So kann im Winter durch künstliche Belichtung mit Leuchtstofflampen das Wachstum von Zimmerpflanzen angeregt werden.
- ausreichende Menge an Wasser. Nur dann sind die Spaltöffnungen der Pflanzenblätter komplett geöffnet und Kohlendioxid kann in ausreichender Menge aus der Atmosphärenluft aufgenommen werden.

Global erzeugen Pflanzen etwa 250 Mrd. Tonnen Biomasse pro Jahr. Heruntergebrochen auf einen Laubbaum wandelt dieser täglich 10.000 l Kohlendioxidgas in 13 kg Glucose um. Dies entspricht einem Energiebetrag von ca. 210 MJ oder 58 kWh oder 6 l Heizöl pro Tag. Rein rechnerisch reichen wenige Laubbäume aus, um den gesamten Energiebedarf einer vierköpfigen Familie zu decken (Abb. 20.60).

Abb. 20.60 Pflanzen sorgen für einen konstanten Sauerstoffgehalt der Erdatmosphäre und erzeugen Biomasse (© Smileus/Fotolia)

Deshalb unternehmen Wissenschaftler große Anstrengungen, um die Photosynthese unter Laborbedingungen nachzustellen. Zur Lösung des globalen Energieproblems würde es schon genügen, wenn sie mit künstlichen Blättern und chlorophyllähnlichen Katalysatoren die Lichtreaktion der Pflanzen, also die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, kostengünstig nachstellen könnten.

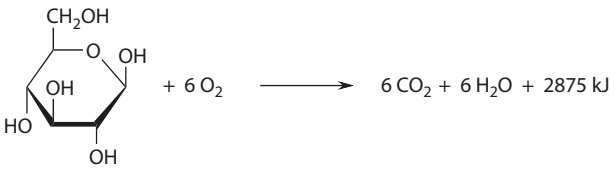


Abb. 20.61 Zellatmung – der exotherme Vorgang versorgt Körperzellen mit Energie

20.8.3 Zellatmung – stille Verbrennung von Glucose

Jede lebende Zelle und somit auch der menschliche Organismus benötigen Energie für den Aufbau von Zell- und Körperstrukturen, Stofftransport durch Membranen, Kontraktion von Muskeln, Synthese von Proteinen, etc. Generell dient **Adenosintriphosphat** (ATP) als *direkt* verwertbare Energiequelle für alle lebenden Zellen. Die benötigte Energie für die Bildung von ATP muss den Zellen über Nahrung (Kohlenhydrate, Proteine, Fette) kontinuierlich zugeführt werden. Kohlenhydrate (▶ Abschn. 20.3) sind energiereiche Moleküle, deren Energie erst durch „Verbrennung" mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser freigesetzt wird. Da dieser Vorgang in den Zellen kontrolliert abläuft, wird er statt Verbrennung als Zellatmung bezeichnet.

Im Prinzip ist die Zellatmung die Umkehrung der Photosynthese. Das organische, energiereiche Molekül Glucose wird mit Sauerstoff zu den anorganischen Stoffen Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Dabei wird die bei der Photosynthese eingefangene Sonnenenergie wieder freigesetzt und für die Zelle nutzbar gemacht.

Im ersten Schritt wird Glucose gemäß Abb. 20.61 „verbrannt". Der benötigte Sauerstoff wird durch Lunge und Blutkreislauf aus der Atemluft zu jeder einzelnen Zelle transportiert. Der menschliche Organismus benötigt täglich 10.000 kJ Energie, um seine Körperfunktionen aufrecht zu erhalten. Dabei fallen ca. 1 kg oder 500 l Kohlendioxid und 400 g resp. 500 l Wasserdampf an. Sowohl Kohlendioxid und Wasser werden via Blutkreislauf von den Zellen zur Lunge transportiert und dann ausgeatmet. Die Energieversorgung durch Glucose-Verbrennung und das Ausatmen der Abfallprodukte Wasser und Kohlendioxid sorgen dafür, dass die hochgeordnete Struktur (niedrige Entropie) des menschlichen Organismus erhalten bleibt (Exkurs 8.1).

Der Abbau der Glucose ist wesentlich komplexer als die Summengleichung in Abb. 20.61 vermuten lässt. Im ersten Schritt der Glycolyse wird in der Zellflüssigkeit Glucose (▶ Abschn. 20.3.5.1, C_6-Molekül, das aus sechs Kohlenstoffatomen besteht) in zwei Moleküle Brenztraubensäure (C_3) überführt. Anschließend spaltet Brenztraubensäure ein Molekül Kohlendioxid ab, wodurch C_2-Moleküle entstehen. Dabei wird kein Sauerstoff benötigt und kaum Energie erzeugt. Im zweiten Schritt werden die C_2-Moleküle mit Wasser im sogenannten Citronensäure- oder Krebszyklus zu Kohlendioxid und zu Wasserstoffüberträgern namens NADH verstoffwechselt. Im dritten Schritt, der sogenannten Atmungskette, überträgt NADH den Wasserstoff auf Sauerstoffmoleküle, wobei durch „Knallgasreaktion" ($2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$) der Löwenanteil an Energie freigesetzt wird, die zur Regeneration von ATP benötigt wird (Abb. 20.62 und 20.63).

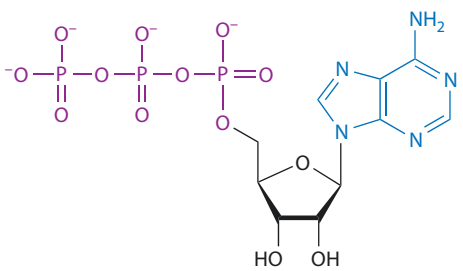


Abb. 20.62 Molekulare Struktur von Adenosintriphosphat

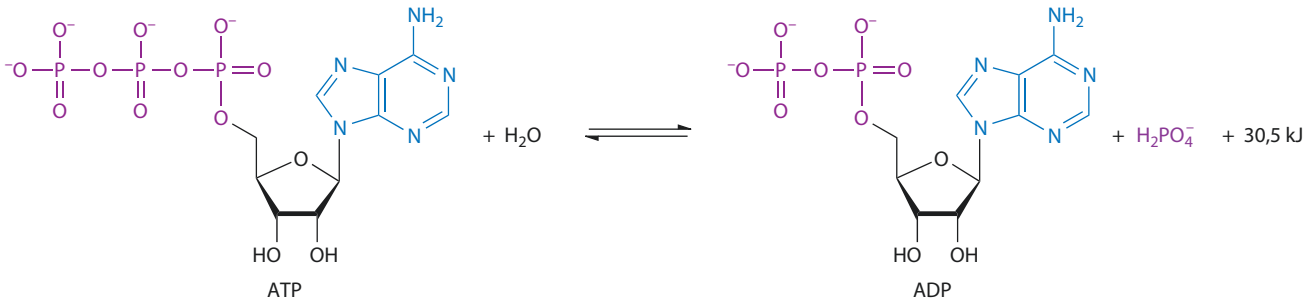


Abb. 20.63 ATP – die universelle Energiequelle für lebende Zellen

20.8.3.1 Adenosintriphosphat (ATP)

Adenosintriphosphat (ATP) ist die wichtigste und direkt nutzbare Energiequelle aller lebenden Zellen (Pflanze, Tier, Mensch). ATP wird deshalb auch als universelle Energiewährung bezeichnet. Insbesondere in Muskelzellen, die ein hohes Maß an mechanischer Arbeit leisten müssen, ist die ATP-Konzentration hoch. Bei der Zellatmung entstehen pro Molekül verstoffwechselter Glucose bis zu 38 Moleküle ATP.

Chemisch betrachtet ist ATP ein Nucleotid (▶ Abschn. 20.7.2). Es setzt sich aus drei Phosphorsäureresten (Triphosphat, Abb. 20.62, violett), einem Riboserest (schwarz) und Adenosin (blau) zusammen. Die drei Phosphorsäuremoleküle sind über zwei Phosphorsäureanhydridbindungen (-P-O-P-) miteinander verbunden. Die Gegenionen zu den vierfach anionisch vorliegenden Phosphorsäureresten sind zwei Magnesiumkationen.

Da sich die negativ geladenen Sauerstoffatome in den P-O-P-Bindungen gegenseitig abstoßen, steht der Triphosphatrest unter „Spannung", sodass durch Abspaltung eines Phosphorsäuremoleküls 30,5 kJ freigesetzt werden. ATP wird z. B. in Pflanzenzellen in der Dunkelreaktion unter Energiefreisetzung, die zum Aufbau von Glucose verwendet wird, zu Adenosindiphosphat (ADP) abgebaut (Abb. 20.63) Die Lichtreaktion regeneriert dann ADP wieder zu ATP. Im menschlichen Organismus entspricht die täglich umgesetzte ATP-Menge in etwa dem Körpergewicht. Die Regeneration des ATP erfolgt durch Zellatmung.

20.8.3.2 Lunge – Bronchien – Alveolen – Gasaustausch

10.000 l Luft werden täglich über Nasenhöhle, Rachenraum, Luftröhre, den aufzweigenden Bronchialbaum bis in die einzelnen Alveolen (Lungenbläschen) eingeatmet. Die Lungenbläschen mit einer Wanddicke von weniger als 1 µm stellen die Blut-/Luftschranke im menschlichen Körper dar. Die einzelnen Alveolen sind mit kapillaren Lungenarterien und -venen überzogen. Durch die Aufästelung der Lunge in 300 Mio. Alveolen steht für den Gasaustausch statt der äußeren Lungenoberfläche von weniger als 1 m^2 eine innere Lungenoberfläche von 100 m^2 zur Verfügung.

Beim alveolären Gasaustausch diffundiert Sauerstoff aus den Alveolen (Sauerstoffpartialdruck 133 mbar) durch die Alveolarmembran entlang dem Partialdruckgefälle in die kapillaren Blutvenen (Sauerstoffpartialdruck 53 mbar, Abb. 20.64 – rot). Blut löst ca. 100 ml Sauerstoff pro Liter, während Wasser im gleichen Volumen lediglich 5 ml Sauerstoff lösen kann. Verantwortlich für die erhöhte Sauerstoffaufnahme des Bluts sind die roten Blutkörperchen, die Sauerstoff reversibel binden. Der Sauerstoff wird dann von den Alveolen von den roten Blutkörperchen (Hämoglobin) und den Blutkreislauf zu jeder einzelnen Körperzelle transportiert. Dort liefert das Hämoglobin (▶ Abschn. 20.2.2.4) den Sauerstoff ab, sodass dieser durch die Zellmembran in das Cytoplasma diffundieren kann. Dort wird der Sauerstoff zur Verbrennung von Glucose zu Kohlendioxid und Wasser verbraucht (Zellatmung). Die Zellen geben die Abfallprodukte Kohlendioxid und Wasser an das Blut ab, sodass diese über den Blutkreislauf zu den Lungenalveolen transportiert werden. Kohlendioxid diffundiert aus dem Blut der kapillaren Blutarterien (Partialdruck CO_2 61 mbar, Abb. 20.64 – blau) entlang des Partialdruckgefälles durch die Alveolenmembran in die Lungenalveolen (Partialdruck CO_2 53 mbar), die es dann ausatmen.

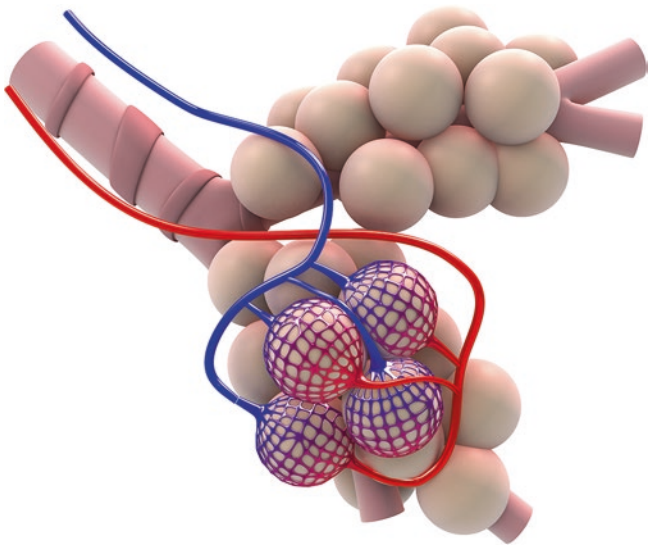


Abb. 20.64 Alveolen als traubenförmiger Fortsatz der Bronchien spielen die zentrale Rolle beim Luftaustausch (© Sebastian Kaulitzki/Fotolia)

20.9 Lernkontrolle

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Aminosäure, proteinogene Aminosäure, essenzielle Aminosäure, Zwitterion, Peptid, Protein, Peptidbindung, Primärstruktur, Sekundärstruktur, Tertiärstruktur und Quartärstruktur eines Proteins, α-Helixstruktur, β-Faltblattstruktur, Helix, Denaturierung, Kohlenhydrat, Monosaccharid, Disaccharid, Polysaccharid, Aldose, Ketose, Pentose, Hexose, glycosidische Bindung, Mutarotation, Haworth-Formel, Triglyceride, Fettsäure, Margarine, einfach und mehrfach ungesättigte Fettsäuren, Vitamin, Enzym, Substrat- und Wirkungsspezifität, Schlüssel-Schloss-Prinzip, Michaelis-Menten-Gleichung, Chromosom, Genom, Gen, DNA, Nucleinsäure, Nucleotid, Nucleobase, Desoxyribose, Doppelhelix, Basentriplett, Photosynthese, Lichtreaktion, Dunkelreaktion, Chlorophyll, Zellatmung, Adenosintriphosphat.

Verständnisfragen

Übung 1
Beschreiben Sie den grundsätzlichen Aufbau von proteinogenen Aminosäuren. Was ist eine Peptidbindung? Beschreiben Sie die Struktur einer Peptidbindung.

Übung 2
Unterscheiden Sie zwischen Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur von Proteinen.
Was sind Disulfidbrücken? Wie entstehen Sie? Was haben Disulfidbrücken mit einer Dauerwelle zu tun? Machen Sie hierzu eine Internetrecherche.

Übung 3
Welche Kräfte stabilisieren die Tertiärstruktur von Proteinen? Was versteht man unter der Denaturierung von Proteinen?

Übung 4
Was sind Kohlenhydrate? Welche chemischen Strukturmerkmale weisen Sie auf?
Bei Kohlenhydraten wird zwischen Pentosen und Hexosen sowie Aldosen und Ketosen unterschieden. Geben Sie kurze Definitionen für diese Begriffe.

Übung 5
Erklären Sie den Unterschied zwischen D-Glucose und L-Glucose? Zeichnen Sie die Fischer-Projektion für beide Kohlenhydrate. Warum spielen die Bezeichnungen α und β bei der Fischer-Projektion keine Rolle?

Übung 6
Glucose liegt in wässriger Lösung nahezu ausschließlich in Ringform vor. Wie entsteht ein anomeres C-Atom? Warum ist β-D-Glucopyranose stabiler als α-D-Glucopyranose?

Übung 7
Die Haworth-Formel eignet sich insbesondere zur Darstellung der Ringform von Kohlenhydraten. Machen Sie sich mit der Haworth-Formel für α/β-D-Glucopyranose vertraut. Wie kann die Fischer-Projektion in die Haworth-Formel übergeführt werden und *vice versa*?

Übung 8
Was sind Mono-, Di-, Oligo- und Polysaccharide? Was ist eine glycosidische Bindung?

Übung 9
Machen Sie sich mit der Haworth-Formel für Saccharose vertraut. Studieren Sie insbesondere die glycosidische Bindung zwischen den beiden Monosacchariden.

Übung 10
Wie setzt sich Cellulose zusammen? Warum kann Cellulose vom menschlichen Organismus nicht verstoffwechselt werden?

Übung 11
Was sind Triglyceride? Was ist der Unterschied zwischen Lebensmittelfetten und -ölen?

Übung 12
Was ist Margarine? Wie wird Margarine hergestellt? Warum kam Margarine in den 1990er Jahren in Verruf?

Übung 13
Was ist Skorbut? Wie kann Skorbut vorgebeugt werden? Was bedeutet das Wort Vitamin?

Übung 14
Ein Überschuss an Vitamin A kann zu ernsthaften Erkrankungen führen. Warum hatten die frühen Polarforscher darunter zu leiden? Lesen Sie im Internet nach.

Übung 15
Enzyme sind oft hochspezifisch. Erklären Sie in diesem Zusammenhang das Schlüssel-Schloss-Prinzip. Erklären Sie die Michaelis-Menten-Gleichung.

Übung 16
Erklären Sie den Unterschied zwischen Gen und Genom.

Übung 17
Desoxyribonucleinsäure (DNA) ist Träger der Erbinformation. Aus welchen Komponenten setzt sich die DNA zusammen? Wie ist der chemische Aufbau von Nucleotiden und Nucleinsäuren?

Übung 18
Wo genau ist die Erbinformation abgespeichert? Welche Bedeutung haben sog. Basentripletts oder Codons?

Übung 19
Was ist die grundlegende Reaktion der Photosynthese? Was versteht man unter Lichtreaktion und Dunkelreaktion?

Übung 20
Warum ist die Zellatmung quasi die Umkehrung der Photosynthese? Wofür wird die Zellatmung benötigt? Welches Molekül stellt den Zellen unmittelbar Energie zur Verfügung?

Polymerchemie

Kapitel 21 Polymere – viele Monomermoleküle verbinden sich zu einem Makromolekül – 553

Kapitel 22 Polymerisation – Mechanismen, Verfahren, Produkte – 565

Kapitel 23 Kunststoffe – Additive verbessern Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften – 597

Polymere – viele Monomermoleküle verbinden sich zu einem Makromolekül

21.1 Kunststoffe – historischer Streifzug von Kautschuk über Bakelit® zu Teflon® – 554

21.1.1 Charles Nelson Goodyear – vulkanisierter Naturkautschuk hilft dem Auto auf die Sprünge – 554

21.1.2 Leo Hendrik Baekeland – Bakelit® nimmt der Elektrizität den Schrecken – 555

21.1.3 Wallace Hume Carothers – Nylon® entzückt die Damenwelt – 556

21.1.4 Fritz Stastny – Polystyrol, der Stoff aus dem die Schäume sind – 556

21.1.5 Roy J. Plunkett – Teflon®, ein Kunststoff mit außergewöhnlichen Eigenschaften – 557

21.2 Polymerchemie – das Basiswissen kurz und bündig – 557

21.2.1 Monomer – Polymer – Kunststoff – 557

21.2.2 Polymerisationsgrad – molare Masse – Uneinheitlichkeit – 558

21.2.3 Dispersion – Suspension – Emulsion – 559

21.2.4 Copolymere – Terpolymere – Pfropfpolymere – 560

21.2.5 Thermoplaste – Duroplaste – Elastomere – 560

21.3 Kommerzielle Bedeutung – 300 Mio. Tonnen Kunststoff werden jährlich produziert – 562

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_21

Kunststoff, der umgangssprachlich auch als Plastik oder Plaste bezeichnet wird, ist der Werkstoff der modernen Zeit. Zukünftige Geschichtsschreiber werden in der Retrospektive die aktuelle Epoche der Menschheitsgeschichte in Anlehnung an die Steinzeit als Kunststoffzeit deklarieren. Kunststoffe begleiten uns in allen Lebensbereichen, sei es als Verpackungsmaterialien, Fahrradhelme, Aktentaschen, Textilien, Computerchassis, Wärmedämmungen, Bodenbeläge, Zahnpastatuben, Schreibstifte etc.

Die Vorteile der Kunststoffe sind zahlreich; primär sticht das geringe Volumengewicht hervor. Wenige Gramm Kunststofffolie reichen aus, um ein Stück Käse oder einen Joghurt zu verpacken. 200 kg Kunststoff im Auto (Stoßfänger, Airbags, Instrumententafel, Kotflügel, Mittelkonsole, Bedienungselemente …) ersetzen 300 kg andere Materialien, was zu einer Treibstoffeinsparung von 5 % oder 1000 l während des Lebenszyklus eines Autos mit einer Laufleistung von 200.000 km führt.

Kunststoffe sind darüber hinaus flexibel und leicht verformbar. Materialeigenschaften wie Festigkeit, Zähigkeit, Temperaturbeständigkeit und chemische Resistenz lassen sich zusätzlich in weiten Grenzen variieren und komplizierte dreidimensionale Formen wie z. B. Handyschalen einfach fertigen (Abb. 21.1).

Kunststoffe sind gute Strom- und Wärmeisolatoren. So ermöglichen 200 kg Wärmedämmung aus expandiertem Polystyrol eine Einsparung von 1000 Liter Heizöl pro Einfamilienhaus und Jahr in Vergleich zu einem Haus ohne Wärmedämmung.

Deshalb verwundert es nicht, dass innerhalb weniger Jahrzehnte die globale Kunststoffproduktion auf nahezu 300 Mio. Jahrestonnen anstieg. Drei Viertel davon werden von den *Big Five* – Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und Polyethylenterephthalat (PET) – abgedeckt.

Nachteile von Kunststoffen können je nach Anwendung deren geringe Kratzfestigkeit, hohe Wärmeausdehnung, mäßige Beständigkeit gegen organische Lösemittel, Brennbarkeit und geringe Temperaturbeständigkeit sein. Der größte Nachteil von Kunststoffen allerdings ist, dass sie nicht verrotten. Deshalb ist werkstoffliches Recycling, d. h. das Aufschmelzen und Wiederverwenden von thermoplastischen Kunststoffen, von großer Bedeutung. Aufwändiges Sortieren der verschiedenen Kunststoffe ist dafür notwendig.

Abb. 21.1 Flaschen aus Polyethylenterephthalat (PET) sind leicht und gasdicht (© junpinzon/Fotolia)

21.1 Kunststoffe – historischer Streifzug von Kautschuk über Bakelit® zu Teflon®

Die Geschichte der Kunststoffe ist noch jung. Der erste vollsynthetische Kunststoff Bakelit® ist etwas mehr als 100 Jahre alt (Tab. 21.1). Die theoretischen Fundamente hinsichtlich Aufbau und Struktur von Polymeren wurden von Hermann Staudinger in den 1920er Jahren gelegt. Darauf aufbauend wurden die verfahrenstechnischen Grundlagen zur kommerziellen Herstellung der Massenkunststoffe Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol etc. in den 1930er Jahren erarbeitet. So richtig los ging es mit der flächendeckenden Vermarktung schließlich in den 1960er Jahren. Heute werden fast 300 Mio. Tonnen Kunststoff weltweit pro Jahr verbraucht. Folgende Beispiele zeigen die Bedeutung von Kunststoffen für die Industrialisierung und deren nachhaltigen Einfluss auf die Gesellschaft.

21.1.1 Charles Nelson Goodyear – vulkanisierter Naturkautschuk hilft dem Auto auf die Sprünge

Der Bedarf nach elastischen und isolierenden Materialien wurde Mitte des 19. Jahrhunderts immer größer. Mit der einsetzenden Industrialisierung nahm die Reisetätigkeit der Bevölkerung stark zu. Nicht zufällig fallen in diese Epoche die Erfindung des Fahrrades und des Automobils. Aber die harten Holz- oder Stahlräder von Kutschen und Wagen ließen keine ausgedehnten Reisen auf den damals üblichen Kiesstraßen zu oder machten diese gar zur Tortur.

Zum Glück entdeckte 1839 Charles Goodyear, dass klebriger, schnell versprödender Naturkautschuk bei Erwärmung mit Schwefel zu haltbarem, hochelastischem und widerstandsfähigem Gummi vulkanisiert, der selbst bei tiefen und hohen Temperaturen elastisch bleibt, ohne klebrig zu werden. Der Überlieferung nach versteckte Goodyear, der seine Experimente zum Leidwesen seiner Frau in der Küche durchführte, eine Mischung aus Naturkautschuk mit 5 % Schwefel und einer Prise Bleiweiß vor seiner zu früh nach Hause kommenden Frau im beheizten Ofen (150 °C), um nach einer Stunde festzustellen, dass das Gemisch gummielastische Eigenschaften aufwies.

Obwohl Inhaber zahlreicher Patente, verstarb Goodyear hoch verschuldet. Schließlich verhalf John Dunlop dem aus

Tab. 21.1 Meilensteine der Polymergeschichte

Polymer	Patentierung	Markteinführung	Entdecker
Phenol-Formaldehyd-Harz (Bakelit®)	1907	1909/Bakelit GmbH	Leo Baekeland
Polyvinylchlorid	1912	1930/I.G.-Farben	Fritz Klatte
Theoretische Grundlagen	1928	n. z.	Hermann Staudinger
Polymethylmethacrylat (Plexiglas®)	1928	1933/Röhm&Haas	Otto Röhm
Polystyrol (Styropor®, Styrodur®)	1930	1949/BASF	Eduard Simon, Fritz Stastny
Polyamid (Nylon®)	1935	1937/DuPont	Wallace Carothers
Polyurethan	1937	1940/I.G.-Farben	Otto Bayer
Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD)	1938	1940/ICI	Reginald Gibson, Eric Fawcett
Epoxidharze	1939	1946/De Trey	Pierre Castan
Silicone	1940	k. D. v.	Frederic Kipping
Polytetrafluorethylen (Teflon®)	1941	1943/DuPont	Roy Plunkett
Polyethylenterephthalat	1941	1941/Calico Printers	John Whinfield, James Dickson
Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)	1953	1955/Hoechst	Karl Ziegler
Polypropylen	1954	1957/Montecatini	Giulio Natta

vulkanisiertem Kautschuk gefertigten Luftreifen (Pneu) zum Durchbruch (Abb. 21.2) und als Folge davon dem von Carl Benz entwickelten und von Henry Ford erstmals in Serie gefertigten Auto zur Revolutionierung des Individualverkehrs. Heute werden weltweit 25 Mio. Tonnen Gummi benötigt, um daraus Reifen, Schläuche, Schuhsohlen etc. herzustellen.

21.1.2 Leo Hendrik Baekeland – Bakelit® nimmt der Elektrizität den Schrecken

Eine weitere bahnbrechende Erfindung des 19. Jahrhunderts war die Elektrizität. Werner Siemens konnte mithilfe seines Dynamos mechanische Arbeit in Elektrizität umwandeln. Es war der Beginn einer neuen Epoche. Leuchten sorgten z.B. für sichere, helle Straßen und längere Fertigungszeiten in den Produktionshallen.

Allerdings ist Strom gefährlich, sodass der Mensch, der über kein Sinnesorgan zu dessen Wahrnehmung verfügt, sich davor schützen muss. Anfänglich wurden zur Stromzufuhr von Maschinen einfach blanke Kupferleitungen auf Holzbretter ohne Isolation genagelt. Man hoffte darauf, dass die Vorrichtung nicht nass wurde und kein Mensch zwei Phasen gleichzeitig berührt – ein sicherheitstechnischer Albtraum. Notdürftige Isolation mit Kautschuk löste sich bei höherer Stromlast schnell in stinkenden Qualm auf. An die Entwicklung von Telefonen, Haushaltsgeräten und filigranen Beleuchtungen für Privathäuser war zu diesem Zeitpunkt nicht zu denken. Die ganze Welt suchte nach einem effizienten elektrischen Isolationsmaterial, das mit Bakelit Anfang des 20. Jahrhunderts endlich gefunden wurde (Abb. 21.3).

Der Flame Leo Hendrik Baekeland entdeckte 1909, dass ein Gemenge aus Phenol, Formaldehyd und feingemahlenem Fichtenholz als Füllstoff sich durch Druck und Wärme zu Formteilen pressen lässt. In Anlehnung an seinen Namen nannte er den

Abb. 21.2 Moderner Autoreifen aus vulkanisiertem Kautschuk (© rcfotostock/Fotolia)

Abb. 21.3 Telefon aus Bakelit (© paul_koomen/Fotolia)

Kunststoff Bakelit®. Das Material, das sich bei Hitze nicht verformt und hervorragend elektrisch isoliert, war ideal für Leiterplatten, Ummantelung von Elektrokabeln, Schalter, Fassungen für Glühbirnen, Steckdosen, Telefone, Radiogehäuse, Seifendosen, Kämme etc. Das Potenzial des vollsynthetischen Kunststoffs erkannte Baekeland sofort und lizenzierte weltweit Bakelitfabriken, was ihn zu einem reichen Mann machte.

21.1.3 Wallace Hume Carothers – Nylon® entzückt die Damenwelt

1938, nach einem Jahrzehnt schweißtreibender Forschungsarbeit, war Wallace Carothers, Chemiker bei DuPont und Havard-Professor, am ersehnten Ziel angelangt. Die erste vollsynthetische Textilfaser Nylon® hatte das Licht der Welt erblickt: ein Kondensationsprodukt aus den beiden Monomeren Adipinsäure und Hexamethylendiamin (▶ Abschn. 22.2.9), das als heiße Schmelze mit hohem Druck durch die Öffnung einer Düse zu einem Endlosfaden gesponnen werden konnte.

Bis zu diesem Zeitpunkt mussten sich Frauen zwischen Baumwollstrümpfen oder sündhaft teuren Seidenstrümpfen entscheiden. Am *Nylon®Day*, dem 15. Mai 1940, änderte sich alles. Gut betuchte Damen standen Schlange vor den Kaufhäusern, innerhalb weniger Tage wurden allein in New York vier Mio. Nylonstrümpfe verkauft. Der Strumpf aus Kunstfasern ließ sich zunächst nicht nahtlos fertigen, doch die Naht wurde geradezu zum Reizwäschemerkmal und mit dem Attribut „schlanke Optik" angepriesen. Mit dem Eintritt der Amerikaner in den II. Weltkrieg wurde Nylon primär zur Fertigung von Fallschirmen benötigt (■ Abb. 21.4), so dass sich die modische Damenwelt noch ein paar Jahre gedulden musste.

Da nach dem Krieg die angekündigten Nylonstrumpflieferungen ausblieben, kam es zu den sog. Nylon-Aufständen. So titelte die Chicago Sun am 30. November 1945: *„Frauen riskieren Leib und Leben bei der Schlacht um Nylonstrümpfe"*, obwohl die Preise bei 250 Dollar pro Strumpfpaar lagen.

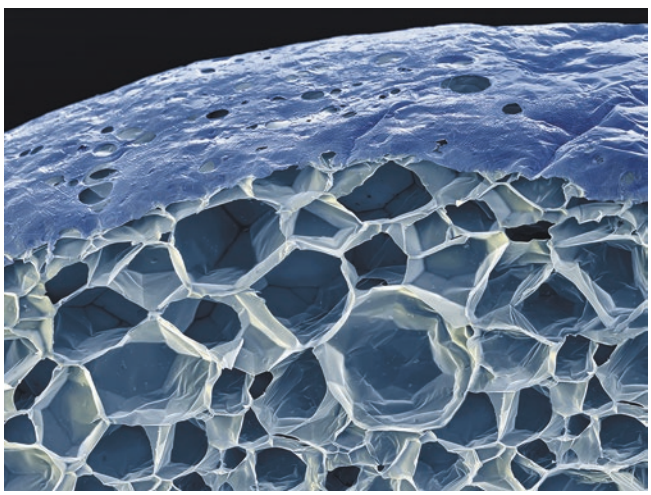
■ **Abb. 21.4** Während der Kriegsjahre wurden Nylonstrümpfe zu Fallschirmen recycled (© US National Archives and Records Administration (NARA record 1138532))

21.1.4 Fritz Stastny – Polystyrol, der Stoff aus dem die Schäume sind

Es muss schon eine makabre Szene gewesen sein, als sich 1964 im Hafen von Kuweit ein gesunkenes 1500-Tonnen-Schiff mit 6000 Schafen an Bord wie von Geisterhand aus den Fluten hob. Da es an geeigneten Schwimmkränen fehlte, pumpte man so lange Styroporkugeln in den Schiffsrumpf, bis der Auftrieb ganze Arbeit leistete. Wie war das möglich?

Styropor®, geschäumtes (expandiertes) Polystyrol, hat ein Gewicht von 30 kg pro Kubikmeter. Ein Kubikmeter Styropor® verdrängt 1000 l gleich 1000 kg Wasser und erzeugt dadurch 970 kg Auftrieb. Es mussten letztendlich 2500 m^3 Styroporperlen (■ Abb. 21.5) in das Schiff gepumpt werden, um dieses vom Grund des Hafenbeckens an die Wasseroberfläche zu hieven.

Die Stoffbasis von Styropor® ist Polystyrol (▶ Abschn. 22.2.4), das 1930 von der BASF zum Patent angemeldet wurde. Die Aufgabe des BASF-Chemikers Fritz Stastny bestand darin, daraus einen Schaum zu fertigen. Nach vielen Versuchen spielte, wie so oft bei großen Entdeckungen, Kollege Zufall eine wichtige Rolle. 1949 mischte Stastny Styrol, Polystyrol, Petrolether und Benzoylperoxid zusammen. Im Laborjournal machte er folgenden Eintrag *„Klare Lösung bei Raumtemperatur bis 1. Dezember 1949 gelagert. Durchsichtige harte Scheibe entnommen. Diese Scheibe, die in einer Schuhcremedose im Trockenschrank vergessen worden war, verwandelte*



■ **Abb. 21.5** Polystyrolperlen bestehen aus luftgefüllten Waben (Vergrößerung 250:1, © BASF SE, 2016)

sich in den folgenden 36 Stunden zu einem kleinen Schaummonster. Der Dosendeckel saß neckisch wie eine Baskenmütze auf einem 26 Zentimeter hohen Schaumstrang".

Heute enthalten Polystyrolperlen nach der Polymerisation ca. 6 % Pentan als Treibmittel. Durch Erwärmen mit Wasserdampf verflüchtigt sich das Pentan und die Polystyrolkugeln expandieren bis auf das 50-fache ihres Ausgangsvolumens, so dass das Schüttgewicht des geschäumten Polystyrols lediglich 30 Gramm pro Liter beträgt.

21.1.5 Roy J. Plunkett – Teflon®, ein Kunststoff mit außergewöhnlichen Eigenschaften

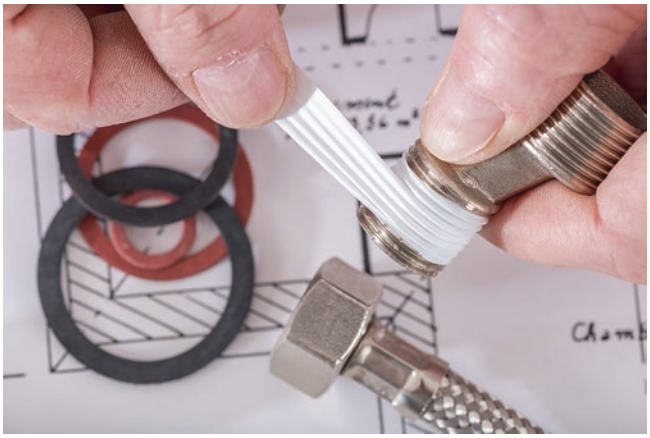
Der Arbeitsauftrag für den DuPont-Chemiker Roy Plunkett war klar gesteckt: Entwickle ein ungiftiges Kühlgas als Alternative zu den toxischen Kühlmitteln Ammoniak und Schwefeldioxid! Dazu setzte er unter anderem das geruch- und farblose Gas Tetrafluorethen (Tetrafluorethylen) im Autoklaven (Druckbehälter aus Stahl) unter Druck. Am 6. April 1938 öffnete der 27-jährige Plunkett das Ventil eines bereits vor Jahren mit Tetrafluorethylen gefüllten Autoklaven. Zu seiner Verwunderung blieb das Zischen ausströmenden Gases aus, obwohl das Gewicht des Autoklaven immer noch mit dem nach der Befüllung übereinstimmte. Daraufhin zersägte Plunkett die Druckflasche und fand eine weiße, wachsartige Substanz vor.

Es war die Geburtsstunde von Polytetrafluorethylen (PTFE), das unter dem Handelsnamen Teflon® einen weltweiten Siegeszug antrat (▶ Abschn. 22.2.6). Erste Messungen zeigten früh die einzigartigen Eigenschaften von PTFE. So ist es bis 360 °C und gegen fast alle Lösemittel beständig. Es zeigt einen geringen Gleitwiderstand und Stoffe bleiben an ihm so gut wie nicht haften. Deshalb wird PTFE für die Auskleidung chemischer Apparaturen und Aufbewahrungsbehälter, die Beschichtung von Bratpfannen und Backformen, als Schmiermittel und Gleitlager und als Textilfaser etc. verwendet (◘ Abb. 21.6). PTFE lässt sich nicht schmelzen, sondern nur zu Blöcken pressen und sintern und dann wie ein Metallblock schneiden, fräsen etc.

Für seine Entdeckung wurde Plunkett 1985 in die *National Inventors' Hall of Fame* der Vereinigten Staaten aufgenommen.

21.2 Polymerchemie – das Basiswissen kurz und bündig

Das Wort Polymer steht nicht nur für ein Molekül als solches, sondern auch für bestimmte Stoffeigenschaften. Polyethylen z. B. steht für einen milchig weißen Feststoff geringer Dichte mit hoher



◘ **Abb. 21.6** Temperatur- und chemikalienbeständiges Dichtband aus Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon®, © thodonal/Fotolia)

Zähigkeit und Reißdehnung, der sich durch Aufschmelzen verarbeiten lässt. Die Natur und Anzahl der Bausteine (Monomere, Polymerisationsgrad), welche das Rückgrat eines Polymers aufbauen, bestimmen ganz wesentlich dessen Eigenschaften.

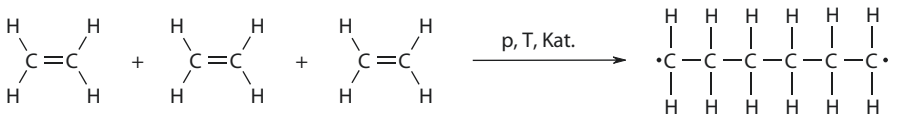
21.2.1 Monomer – Polymer – Kunststoff

Kunststoffe enthalten als Hauptkomponente hochmolekulare Verbindungen, sog. **Makromoleküle** (Riesenmoleküle, *makros*, griech. für groß), die aus mehr als 1000 Atomen bestehen. Makromoleküle setzen sich aus wiederholenden Moleküleinheiten, den so genannten **Monomeren** (*monos*, griech. für ein, *meros*, griech. für Teilchen) zusammen. Da ein Makromolekül aus vielen Monomermolekülen besteht, wird es auch als **Polymer** (*poly*, griech. für viel) oder Polymermolekül bezeichnet.

Zur Veranschaulichung der Begriffe dient die allgemeine Polymerisationsgleichung für Polyethen (Polyethylen, ▶ Abschn. 22.2.1). Gasförmige Ethenmoleküle (Monomere) verketten sich nach Zugabe eines Initiators, auch Katalysator oder Starter genannt, durch Polymerisation (Verkettung) zum Polymermolekül Polyethylen (◘ Abb. 21.7). Polyethylen ist ein weißer Feststoff.

Das Eigenschaftenprofil des Polymers wird vom chemischen Aufbau des Monomers und den Verfahrensparametern (Druck, Temperatur, Konzentration, Polymerisationsdauer etc.) des Polymerisationsverfahrens bestimmt.

Neben dem Polymer enthalten Kunststoffe Additive (Hilfsstoffe), mit denen in weiten Grenzen die Verarbeitungs- (z. B. Fließverhalten) und Gebrauchseigenschaften des Kunststoffs wie UV-Stabilität, Elastizität, Farbe etc. beeinflusst werden können.



Ethylen - Monomermoleküle (gasförmig)

Polyethylen - Polymermolekül (weißer Feststoff)

◘ **Abb. 21.7** Polymerisation von Ethen zu Polyethylen

Typische Kunststoffadditive sind Weichmacher, Füllstoffe, Pigmente, UV-Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Antistatika etc. (▶ Abschn. 23.1).

21.2.2 Polymerisationsgrad – molare Masse – Uneinheitlichkeit

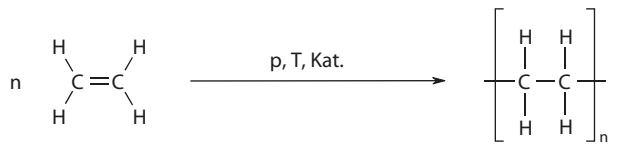
Generell reagieren Monomermoleküle zu einem Polymermolekül (■ Abb. 21.8). Die Anzahl (n) der Monomermoleküle, die sich zu einem Polymermolekül verknüpfen, wird als Polymerisationsgrad bezeichnet.

Die molare Masse eines individuellen Polymermoleküls (M_i) errechnet sich aus der molaren Masse des Monomers (M_M) multipliziert mit dem individuellen Polymerisationsgrad (n_i).

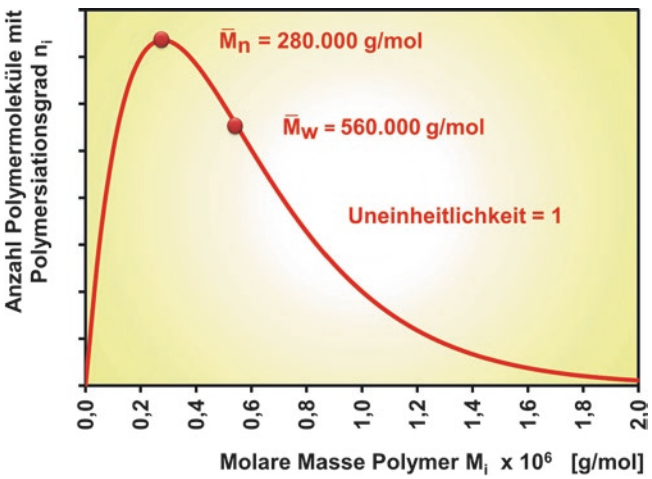
$$M_i = M_M \cdot n_i$$

M_i: molare Masse eines individuellen Polymermoleküls, g/mol
M_M: molare Masse eines Monomermoleküls, g/mol
n_i: Polymerisationsgrad des individuellen Polymermoleküls

Während der Polymerisationsreaktion entsteht nicht ein einziges, sondern es bilden sich gleichzeitig unzählig viele Polymermoleküle. Der Polymerisationsgrad n_i dieser Polymermoleküle ist uneinheitlich, sodass diese eine Verteilung hinsichtlich der molaren Masse aufweisen (■ Abb. 21.9). Die Verteilung der molaren Masse kann durch Verfahrensparameter wie Druck, Temperatur, Initiatormenge etc. in gewissen Grenzen variiert werden.



■ **Abb. 21.8** n Ethenmoleküle polymerisieren zu einem einzigen Polyethylenmolekül



■ **Abb. 21.9** Klassische Verteilung der molaren Massen bei der radikalischen Polymerisation.

Da die molare Masse einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften eines Polymers hat, werden zur groben Charakterisierung das arithmetische Zahlenmittel und das Gewichtsmittel der molaren Polymermasse verwendet.

Zur Bestimmung des arithmetischen Zahlenmittels ($\bar{M}_n$) der molaren Masse wird die Anzahl (N_i) der Polymermoleküle mit der gleichen individuellen molaren Masse (M_i) gezählt, die mathematischen Produkte aus individuellem Polymerisationsgrad und Anzahl ($M_i \cdot N_i$) aufsummiert und durch die Anzahl aller Polymermoleküle (N) dividiert. Zur Bestimmung des Zahlenmittels müssen somit „zählende Methoden" eingesetzt werden. ■ Abbildung 21.9 zeigt die Verteilungsfunktion eines idealtypischen Polyethylens. Dabei gilt:

$$\bar{M}_n = \sum_i \frac{N_i \cdot M_i}{N}$$

$\bar{M}_n$: arithmetisches Zahlenmittel der Verteilung der molaren Masse, g/mol
N_i: Anzahl Polymermoleküle mit molarer Masse M_i
N: Gesamtzahl Polymermoleküle

Zur Bestimmung des Gewichtsmittels werden die einzelnen Polymermoleküle zusätzlich mit der individuellen molaren Masse gewichtet, sodass die größeren Polymermoleküle mehr zählen, d. h. stärker in die Mittelwertbildung eingehen. Experimentell kann das Gewichtsmittel mit Sedimentations- und Lichtstreuverfahren ermittelt werden. Generell gilt, dass durch die stärkere Wichtung der schwereren Molare-Masse-Fraktionen das Gewichtsmittel stets größer ist als das arithmetische Zahlenmittel.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i \frac{N_i}{N} \cdot M_i^2}{\sum_i \frac{N_i}{N} \cdot M_i}$$

$\bar{M}_w$: Gewichtsmittel der Verteilung der molaren Masse, g/mol

Anhand eines fiktiven Beispiels sollen das Zahlenmittel und Gewichtsmittel veranschaulicht werden (■ Tab. 21.2). Beispiel 1 und Beispiel 2 unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der Polymermoleküle pro individuellen Polymerisationsgrad (n_i). Im Beispiel 2 sind die Anzahl der Polymermoleküle für alle molaren Massen gleich. Vergleicht man die Verteilung der Polymermoleküle der beiden Beispiele, so erwartet man intuitiv, dass Zahlenmittel und Gewichtsmittel für Beispiel 2 höher sein müssen als für Beispiel 1, da zahlenmäßig mehr größere Polymermoleküle mit einer molaren Masse von 100.000 und 250.000 g/mol vorhanden sind.

Generell gilt: Je breiter die Verteilung der molaren Masse, desto größer ist der relative Unterschied zwischen dem Gewichts- und dem Zahlenmittel und desto uneinheitlicher ist die Verteilung der molaren Masse der Polymermoleküle (■ Abb. 21.10).

Mathematisch betrachtet ist die Uneinheitlichkeit der Verteilung der molaren Masse der Quotient aus Gewichtsmittel und Zahlenmittel minus eins. Wenn also Gewichtsmittel und Zahlenmittel identisch wären, wäre die Uneinheitlichkeit U null, da ausschließlich Polymermoleküle mit gleichem Polymerisationsgrad vorliegen würden.

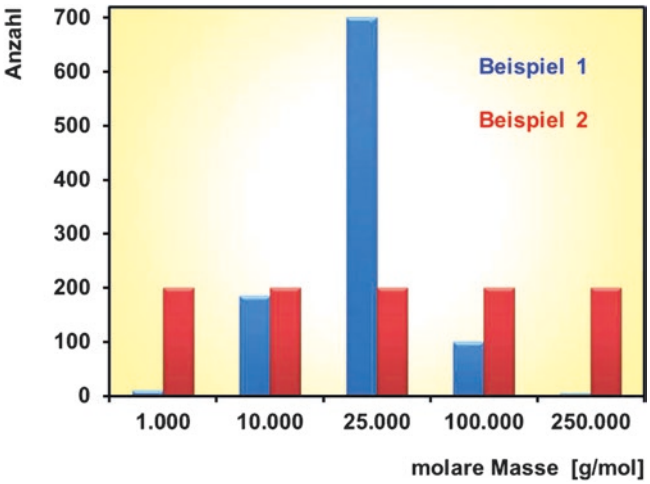


Abb. 21.10 Gleiche Teilchenzahl ($N = 1000$), aber unterschiedliche Verteilungen

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$$

U: Uneinheitlichkeit der Verteilung der molaren Masse

Für die fiktiven Beispiele der Tab. 21.2 ergibt sich eine Uneinheitlichkeit von $U_1 = (57.775 / 30.610) - 1 = 0{,}89$ (Polymer 1) und $U_2 = (189.704 / 77.200) - 1 = 1{,}46$. Somit ist die Verteilung der molaren Massen für Polymer 2 uneinheitlicher als für Polymer 1.

21.2.3 Dispersion – Suspension – Emulsion

Kunststoffdispersionen, auch Polymerdispersionen oder Latex genannt, enthalten fein verteilte Polymerteilchen in Wasser und sind von milchigem Aussehen. Wasser bildet die „äußere Phase" oder Matrix (Abb. 21.11), während die fein verteilten Polymerteilchen mit Teilchengrößen von 0,1–3 µm die „innere Phase" bilden. Die Partikelgröße bestimmt das Aussehen von Polymerdispersionen. Bis 1 µm Teilchengröße sehen die Dispersionen bläulich aus, ab 1 µm estimmt das Aussehen von Polymerdispersion dagegen milchig (Abb. 22.64).

Sind die dispergierten Partikel Feststoffteilchen, spricht man von einer Suspension, im Falle von Flüssigkeitströpfchen von einer Emulsion (▶ Abschn. 6.4). Ein Milliliter Polymerdispersion enthält ca. 10^{14}, also 100 Billionen Polymerteilchen mit einer inneren Oberfläche von ca. 100 m². Jedes Polymerteilchen besteht aus ca. 1000 geknäuelten Polymermolekülen, die sich wiederum aus 10.000 Monomereinheiten zusammensetzen. Der Polymeranteil in Polymerdispersionen beträgt bis zu 60 %. Bei noch höheren Kunststoffgehalten weisen Polymerdispersionen pastösen Charakter auf.

Trocknen Polymerdispersionen, bildet sich mit zunehmender Zeit ein zusammenhängender, homogener Polymerfilm aus (Abb. 21.12). Im ersten Schritt verdunstet Wasser, sodass sich die Polymerteilchen annähern, bis sich nur noch Wasser in den Zwickelräumen (Zwischenraum der aneinanderstoßenden, kugelförmigen Polymerpartikel) befindet. Im zweiten Schritt verdunstet auch das Wasser aus den Zwickelräumen, wodurch sich die

Tab. 21.2 Fiktives Beispiel zur Verdeutlichung von Zahlenmittel und Gewichtsmittel (Symbole s. Text)

N_i	M_i [g/mol]	$N_i \cdot M_i$ [g/mol]	$N_i \cdot M^2_i$ [g²/mol²]
Polymer 1			
10	1.000	10.000	10.000.000
185	10.000	1.850.000	18.500.000.000
700	25.000	17.500.000	437.500.000.000
100	100.000	10.000.000	1.000.000.000.000
5	250.000	1.250.000	312.500.000.000
Σ = 1.000		Σ = 30.610.000	Σ = 1.768.510.000.000
		$\bar{M}_n$ = 30.610.000 /1.000=30.610g/mol	$\bar{M}_n$ = 1.768.510.000.000/30.610.000 = 57.775 g/mol
Polymer 2			
200	1.000	200.000	200.000.000
200	10.000	2.000.000	20.000.000.000
200	25.000	5.000.000	125.000.000.000
200	100.000	20.000.000	2.000.000.000.000
200	250.000	50.000.000	12.500.000.000.000
Σ = 1.000		Σ = 77.200.000	Σ = 14.645.200.000.000
		$\bar{M}_n$ = 30.610.000 /1.000=30.610g/mol	$\bar{M}_n$ = 14.645.200.000.000/77.200.000 = 189.704 g/mol

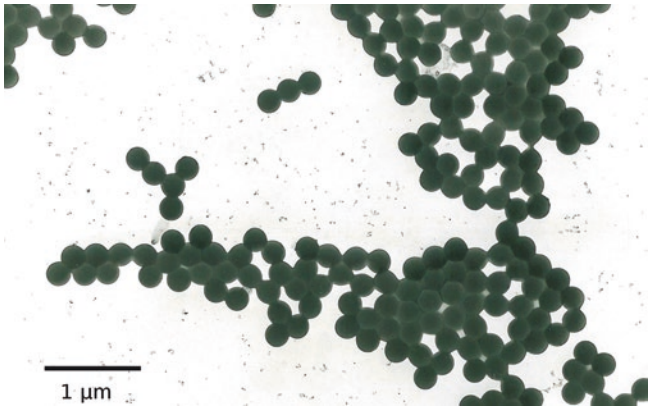


Abb. 21.11 Polymerdispersion – Polymerteilchen in wässriger Matrix (© W. C. – Latex, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Latex_tem1.jpg)

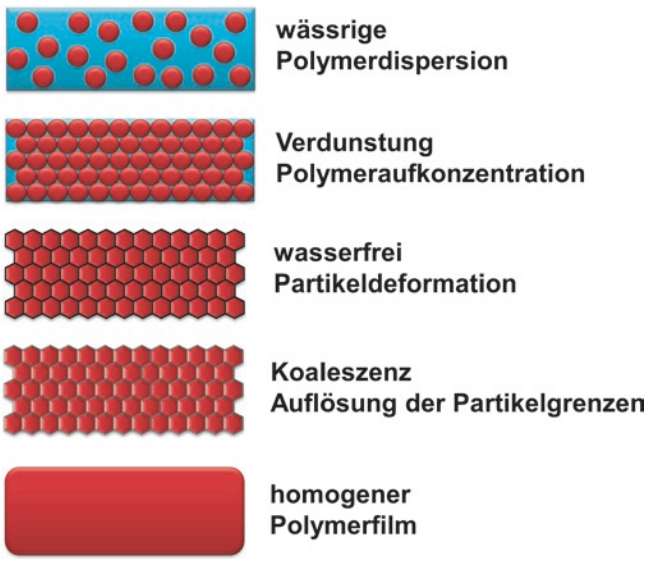


Abb. 21.12 Idealisierte Phasen der Filmbildung

Polymerteilchen deformieren und eine hexagonale Wabenstruktur annehmen. Im dritten Schritt verfilzen die Polymerketten zwischen den verschiedenen Wabenelementen, sodass die hexagonalen Polymerteilchen mit der Zeit ihre Individualität verlieren und schließlich einen homogenen Kunststofffilm bilden, der dann nicht mehr wasserlöslich ist.

21.2.4 Copolymere – Terpolymere – Pfropfpolymere

Homopolymere wie Polyvinylchlorid (PVC) oder Polypropylen (PP) bestehen aus einer einzigen Monomersorte. Polymermoleküle können aber auch zwei oder mehrere Monomere enthalten. So setzen sich Copolymere aus zwei unterschiedlichen Monomeren, z. B. Ethen und Tetrafluorethen zusammen. Terpolymere enthalten sogar drei verschiedene Monomere. Ein bekanntes Terpolymer ist ABS, das aus den Monomeren Acrylnitril, Butadien und Styrol besteht und aufgrund seiner hohen Schlagzähigkeit für Gehäuse von z. B. Küchengeräten verwendet wird.

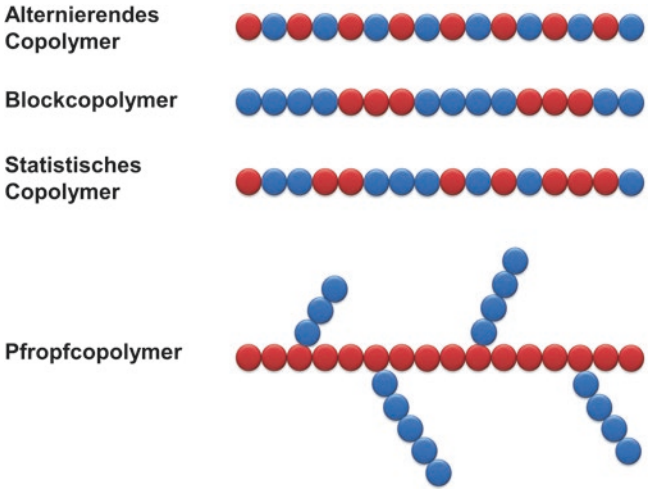


Abb. 21.13 Monomeranordnung in Copolymeren – Monomer A: rot, Monomer B: blau

Je nach Anordnung der Monomere im Copolymer wird zwischen alternierenden, statistischen, Block- und Pfropfcopolymeren unterschieden (Abb. 21.13). Ob Monomere überhaupt Copolymere bilden, hängt in erster Linie von den Monomeren selbst ab und kann nur im begrenzten Maße über die Konzentration der einzelnen Monomere gesteuert werden.

21.2.5 Thermoplaste – Duroplaste – Elastomere

Makromoleküle können aus linearen, verzweigten oder räumlich vernetzten Polymermolekülen bestehen. Abhängig davon verhalten sich Kunststoffe beim Erwärmen gänzlich unterschiedlich. Bereiche, in denen die Polymermoleküle ausschließlich lose und regellos miteinander verschlauft sind, werden als amorphe Knäuelstrukturen bezeichnet, während parallel ausgerichtete, hochgeordnete Polymerketten als kristalline Domänen bezeichnet werden (Abb. 21.15).

Die kristallinen Domänen entstehen beim Abkühlen der Polymerschmelze. Verschlaufungen, die die einzelnen teilkristallinen Bereiche miteinander verbinden, werden aus dem Kristallbereich hinausgedrängt und bilden zwischen den Kristalliten amorphe Bereiche aus. Generell weisen unverzweigte oder Makromoleküle mit kurzen Seitenketten einen größeren kristallinen Anteil auf als stark und unregelmäßig verzweigte. So ist Polystyrol mit seinen sperrigen Seitenketten ein rein amorphes Polymer (▶ Abschn. 22.2.4).

21.2.5.1 Thermoplaste

Thermoplaste bestehen aus langen, fadenförmigen, wenig verzweigten, unvernetzten Polymermolekülen (Abb. 21.14a) Chemische Bindungen zwischen den Polymermolekülen bestehen nicht. Unterhalb der sogenannten Glasübergangstemperatur, auch als Erweichungstemperatur bezeichnet, verhalten sich

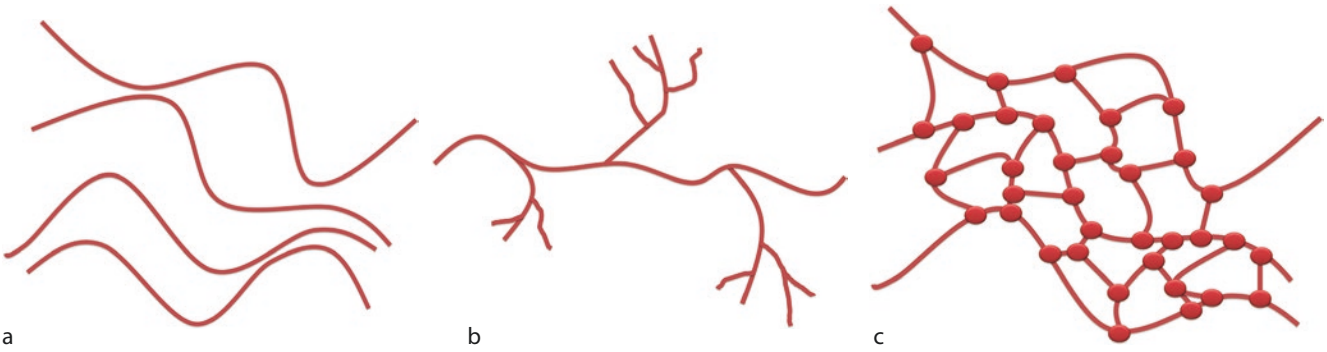


Abb. 21.14 Lineare (**a**), verzweigte (**b**) und vernetzte (**c**) Polymerketten

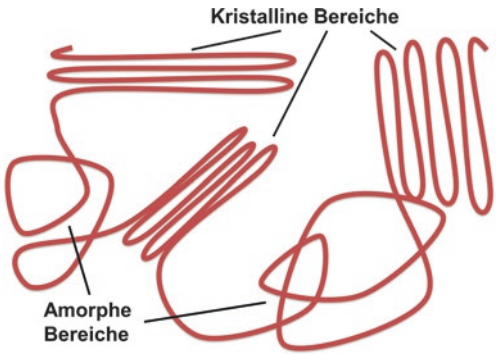


Abb. 21.15 Thermoplast – die Polymermoleküle sind miteinander nicht verknüpft

Abb. 21.16 Thermoplaste schmelzen beim Erwärmen und verformen sich

Thermoplaste aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen und evtl. Wasserstoffbrückenbindungen hart, spröde und brüchig (glasartiger Zustand).

Beim Erwärmen werden zuerst die Wechselwirkungskräfte in den amorphen Domänen eines Thermoplasts aufgehoben, sodass mit zunehmender Temperatur mehr und mehr Polymerkettenabschnitte beweglich werden und aneinander entlanggleiten. Beim Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g nimmt schließlich die mechanische Festigkeit rapide ab und der Kunststoff wird weich und elastisch (thermoelastischer Zustand).

Die hochgeordneten kristallinen Bereiche eines Thermoplasts wechselwirken stärker miteinander und sind somit bei der Glasübergangstemperatur noch intakt, sodass noch kein freier Fluss des Polymers gegeben ist. Erst bei weiterer Erwärmung lösen sich auch die kristallinen Teilbereiche auf und der Kunststoff bildet eine zähflüssige Schmelze (thermoplastischer Zustand) (Abb. 21.16). Generell sind Thermoplaste von hoher Kristallinität und temperaturstabiler, blickdichter, zugfester, steifer, lösemittelbeständiger und gasdichter als amorphe Thermoplaste.

Thermoplaste können im thermoplastischen Zustand durch Extrudieren (▶ Abschn. 23.2.1) in beliebige Form gebracht werden. Nachdem das geformte Werkstück unter die Glasübergangstemperatur abgekühlt ist, behält es seine Form bei. Typische Beispiele für Thermoplaste sind Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, unvernetzte Polyamide und unvernetzte Polyurethane.

21.2.5.2 Duroplaste

Der erste vollsynthetische Kunststoff war Bakelit®, ein Duroplast (Abb. 21.17). Duroplaste bestehen aus engmaschig vernetzten Makromolekülen (Abb. 21.18). Die Vernetzung erfolgt durch chemische Reaktion zwischen Monomermolekülen mit mehreren funktionellen Gruppen. Bei Raumtemperatur sind Duroplaste

Abb. 21.17 Bakelit®, ein Duroplast, war der erste vollsynthetische Kunststoff (© marek_usz/Fotolia)

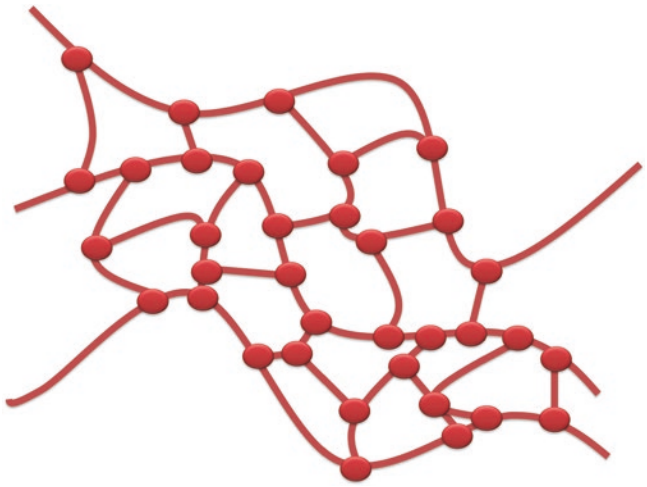


Abb. 21.18 Duroplaste – die Polymerketten sind engmaschig miteinander verknüpft

hartelastisch und spröde. Beim Erwärmen können aufgrund der Vernetzung die Polymerketten nicht aneinander vorbeigleiten, sodass sie temperaturstandfest sind und nicht aufgeschmolzen werden können. Bei weiterer Erwärmung werden die vernetzenden Bindungen zerstört, sodass sich das Polymer in kleinere Moleküle zersetzt, ohne dass der thermoplastische Zustand durchlaufen wird. Duroplaste können deshalb nach der Aushärtung nicht mehr plastisch verformt werden.

Zur Verarbeitung von Duroplasten werden Basis- und Härterkomponente (▶ Abschn. 22.2.11) vermischt. Das Präpolymergemisch wird in eine heiße Form gepresst, wo es durch chemische Vernetzung zum Werkstück aushärtet. Anschließend kann dieses nur noch mechanisch bearbeitet werden. Typische Duroplaste sind Kunstharze wie Phenolformaldehydharze (Bakelit®), Melaminharze, Alkoxidharze, Epoxidharze und vernetzte Polyurethane.

21.2.5.3 Elastomere (Gummi)

Charakteristisch für Elastomere ist ihr gummielastisches Verhalten. Voraussetzung dafür ist, dass die Glasübergangstemperatur unter der Gebrauchstemperatur liegt. Die Polymermoleküle sind durch chemische Bindungen weitmaschig, locker miteinander vernetzt (Abb. 21.19). Die Knotenpunktdichte von Elastomeren ist wesentlich geringer als bei Duroplasten.

Geringer Kraftaufwand reicht aus, um das Elastomernetz um mehrere 100 % zu dehnen. Entfällt die äußere Kraft auf z. B. ein Gummiband, dann nehmen Elastomere wieder den Ausgangszustand ein. Die Elastizität kann durch Variation der Vernetzerkonzentration mit der daraus resultierenden Vernetzungsdichte weicher oder härter eingestellt werden.

Typische Beispiele für Elastomere sind Polyurethanschäume und Kautschuke auf Isopren-, Silicon- oder Polysulfidbasis, aus denen Matratzen, Reifengummi, Schwämme, Fugendichtstoffe etc. hergestellt werden (Abb. 21.19b).

21.2.5.4 Fasern

Polymere wie Polypropylen, Polyamid etc. lassen sich zu Fasern verdüsen, welche zu Textilgewebe versponnen werden. Damit sich daraus gefertigte Kleidungsstücke nicht unangenehm rau anfühlen, muss der Faserdurchmesser weniger als 10 µm betragen.

Aus vollsynthetischen Fasern wie Nylon® können elastische Strümpfe und aus expandiertem ePTFE-Membranen (GORE-TEX®) Outdoor-Textilien gefertigt werden. Dabei ist die Maschenweite von Gore-Tex®-Membranen etwa 1000 mal größer als Wassermoleküle und 10.000 mal kleiner als Wassertropfen, sodass es für Wasserdampf, aber nicht für Wassertropfen durchlässig ist. Schweiß kann somit durch das Textil entweichen, Regenwasser aber nicht eindringen (Abb. 21.20).

21.3 Kommerzielle Bedeutung – 300 Mio. Tonnen Kunststoff werden jährlich produziert

Nachdem die theoretischen Fundamente der Polymerchemie in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts gelegt wurden, gelang der Kunststoffindustrie nach dem zweiten Weltkrieg der kommerzielle Durchbruch. Nach zaghaftem Beginn in den 1950er Jahren werden heute jährlich nahezu 300 Mio. Tonnen Kunststoff weltweit hergestellt und verbraucht (Abb. 21.21). Somit beläuft sich

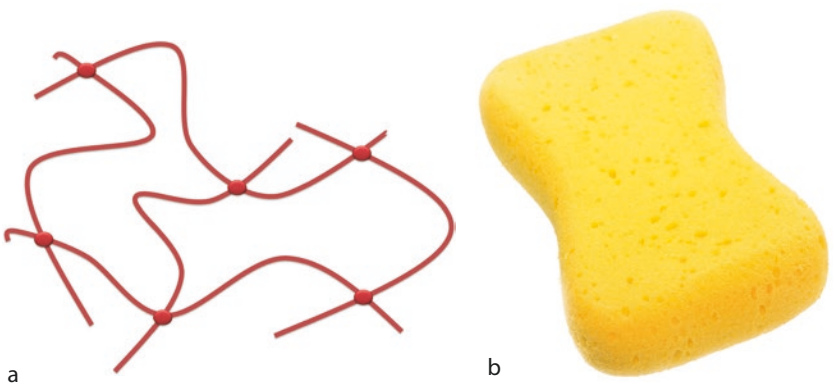


Abb. 21.19 Elastomere – (**a**) Weitmaschig vernetzte Polymerketten bedingen den elastischen Charakter. (**b**) Schwamm aus Polyurethanschaum (© THONGCHAI PITTAYANON/Fotolia)

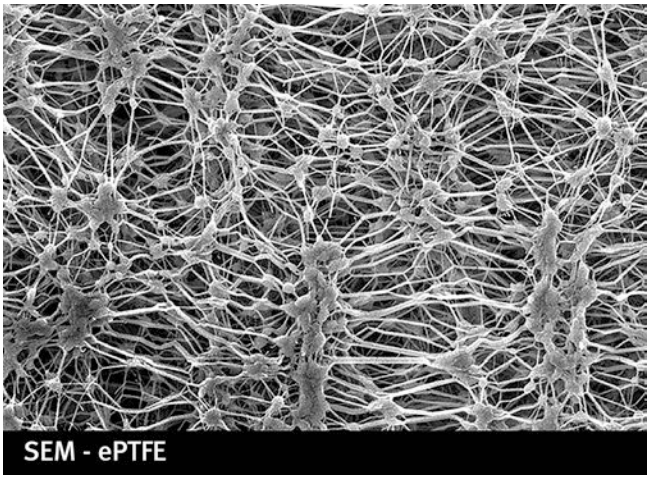


Abb. 21.20 ePTFE-Membran – durchlässig für Wasserdampf, aber nicht für Regentropfen (Urheberrecht © 2016 der W. L. Gore & Associates GmbH Gebrauch mit Einverständnis)

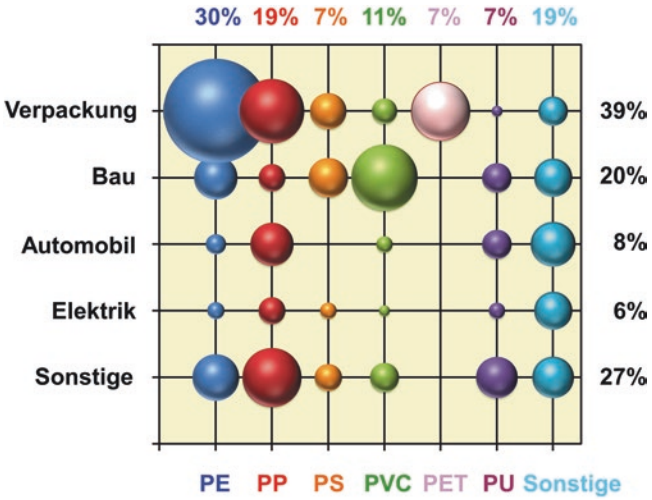


Abb. 21.22 Prozentuale Verteilung von Kunststoffarten und Kunststoffanwendungen

der weltweite Pro-Kopf-Kunststoffverbrauch in etwa auf 40 kg *per annum*. Erdöl ist die stoffliche Grundlage der Polymere. Etwa 5 % des Erdölverbrauchs der Bundesrepublik Deutschland gehen in die Kunststoffproduktion.

Drei Viertel der Kunststoffproduktion machen die *Big Five* Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und Polyethylenterephthalat (PET) aus (Abb. 21.22). Allein PE und PP decken 50 % des Verbrauchs. Aber auch andere Kunststoffarten mit geringerem Massenanteil wie Polyurethane, Polytetrafluorethylen (Teflon®), Polyamide (Nylon®), Silicone, Polyurethane (PUR) und Epoxide sind im Alltag unverzichtbar. Die Preise für die Massenkunststoffe PE, PP, PS, PVC und PET sind direkt abhängig vom Erdölpreis und lagen 2016 im Bereich von 1,0 bis 1,5 € pro Kilogramm.

Die Hauptanwendung von Kunststoffen ist als Verpackungsmaterial zum sicheren Transport von Möbeln, Geräten, Geschirr, Medikamenten etc. und zum Frischhalten von Lebensmitteln wie Fleisch, Käse, Milch und Butter. Wärmedämmung von Gebäuden mit Polystyrol, Tür-/Fensterprofile und Bodenbeläge aus PVC sowie Wasser- und Kanalleitungen aus Polyethylen sind wichtige Anwendungen von Kunststoffen in der Bauindustrie. In modernen Automobilen beträgt der Kunststoffanteil etwa 10 % (Stoßfänger, Polsterung, Instrumententafel, Konsole etc.). Die weltweite Verbreitung der Elektrizität wäre ohne Kunststoffe (Kabelummantelung, Steckdosen, Stecker, Gehäuse etc.) nicht denkbar gewesen.

Die volkswirtschaftliche Bedeutung der Kunststoffindustrie ist enorm. Allein mit der Produktion von Kunststoffpulver, -granulat und -dispersionen sind in Deutschland ca. 60.000 Arbeitnehmer beschäftigt, – 415.000 Arbeiter, wenn man die kunststoffverarbeitenden Betriebe dazurechnet. Die europäische Kunststoffindustrie (Polymerproduzenten, Kunststoffverarbeiter, relevante Maschinenbauindustrie) beschäftigt in ca. 60.000 Unternehmen mehr als 1,4 Mio. Arbeitnehmer und generiert einen Umsatz von ca. 300 Mrd. Euro.

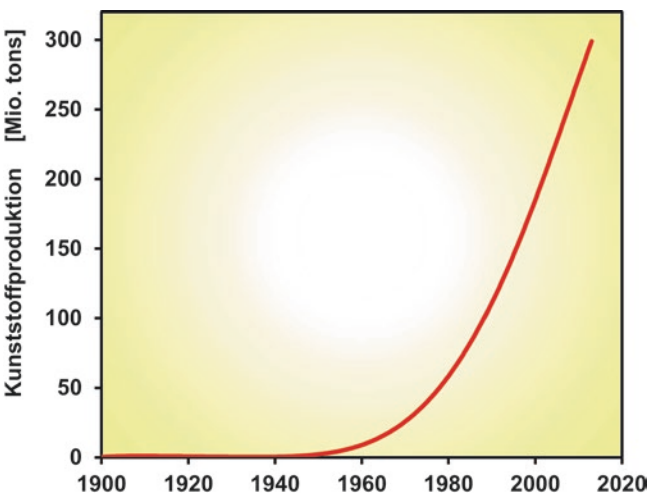


Abb. 21.21 Die globale Kunststoffproduktion explodiert seit Anfang der 1960er Jahre

Polymerisation – Mechanismen, Verfahren, Produkte

22.1 Polymerisation – Monomere bilden Makromoleküle – 566
22.1.1 Radikalische Polymerisation – Monomerverknüpfung über Doppelbindungen – 566
22.1.2 Polykondensation – Verknüpfung bifunktioneller Monomere unter Abspaltung kleiner Moleküle – 567
22.1.3 Polyaddition – Verknüpfung bifunktioneller Monomere ohne Abspaltprodukte – 569

22.2 Kunststoffe – Herstellung, Eigenschaften, Verwendung – 570
22.2.1 Polyethylen (PE) – Folien, Flaschen, Rohre – 570
22.2.2 Polypropylen (PP) – härter und wärmebeständiger als Polyethylen – 572
22.2.3 Polyvinylchlorid (PVC) – Fußböden, Fensterprofile, Kabelisolierungen – 573
22.2.4 Polystyrol (PS) – geschäumter Kunststoff für die Wärmedämmung – 575
22.2.5 Polymethylmethacrylat (PMMA) – Plexiglas® sorgt für Transparenz – 577
22.2.6 Polytetrafluorethylen (PTFE) – thermisch und chemisch hoch resistent – 578
22.2.7 Silicone – Kautschuk von hoher Elastizität und Chemikalienbeständigkeit – 581
22.2.8 Polyethylenterephthalat (PET) – Textilfasern, Filme, Flaschen – 584
22.2.9 Polyamide – Nylonstrümpfe, ein weltweiter Erfolg – 585
22.2.10 Polyurethan (PUR) – Schaumstoffe, Beschichtungen, Lacke – 588
22.2.11 Epoxidharze – Klebstoffe, Gießharze, Verbundwerkstoffe – 591

22.3 Großtechnische Polymerisationsverfahren – 593
22.3.1 Lösungspolymerisation – Monomer und Polymer liegen gelöst vor – 593
22.3.2 Emulsionspolymerisation – emulgiertes Monomer ergibt dispergiertes Polymer – 594
22.3.3 Suspensionspolymerisation – Monomertröpfchen polymerisieren zu „Perlen“ – 595
22.3.4 Substanzpolymerisation – Lösemittel nicht erforderlich – 595
22.3.5 Sprühtrocknen – aus Polymerdispersionen werden Polymerpulver – 596

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_22

22.1 Polymerisation – Monomere bilden Makromoleküle

Der Aufbau von Makromolekülen aus einfachen Monomeren kann nach drei verschiedenen Mechanismen erfolgen: radikalische Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition.

22.1.1 Radikalische Polymerisation – Monomerverknüpfung über C=C-Doppelbindungen

Die radikalische Polymerisation setzt Monomere mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung voraus wie z. B. Ethen (Ethylen) oder Propen (Propylen). Da Alkene (▶ Abschn. 16.2) stabile Verbindungen sind, gehen sie spontan keine Reaktion ein. So kann Ethen problemlos bei 200 bar gelagert werden. Damit Ethen zu Polyethylen radikalisch polymerisiert, muss mit sogenannten Initiatoren (Startern, Katalysatoren) nachgeholfen werden.

22.1.1.1 Radikalbildung

Bekannte Radikalstarter sind Benzoylperoxid (Abb. 22.1, oben) und 2,2′-Azobisisobutyronitril (AIBN, Abb. 22.1, unten). So zerfällt beispielsweise Dibenzoylperoxid beim Erwärmen in zwei Benzoylradikale (C_6H_5-COO·), die unter CO_2-Abgabe weiter in Phenylradikale (C_6H_5·) zerfallen.

Startreaktion (Initiation)

Ein C-Atom des Phenylradikals weist nur sieben Elektronen auf, hat also radikalischen Charakter (▶ Abschn. 16.1.4.3). Zur Absättigung des radikalischen C-Atoms greift dieses die Doppelbindung des Ethens an, wodurch eine Bindung zwischen dem Phenylradikal und einem Kohlenstoffatom des Ethenmoleküls aufgebaut wird. Andererseits ist jetzt das zweite Kohlenstoffatom des Ethenmoleküls mit einem ungepaarten Elektron versehen, also radikalisch (Abb. 22.2). Da viele Startermoleküle in Radikale zerfallen, laufen zahlreiche Startreaktionen gleichzeitig ab.

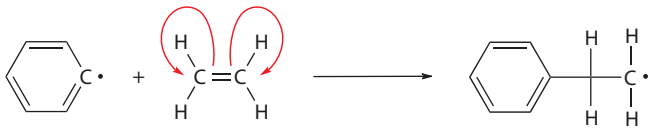


Abb. 22.2 Polymerisationsstart durch Addition eines Initiatorradikals an ein Monomermolekül

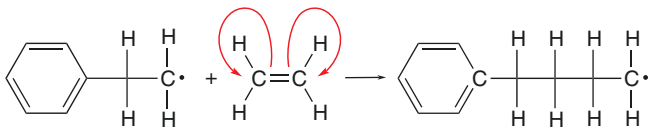


Abb. 22.3 Wachstumsreaktion bei der radikalischen Polymerisation

Wachstumsreaktion (Propagation)

Das radikalische Kohlenstoffatom des Molekülendes attackiert nun ein weiteres Ethenmolekül in der beschriebenen Weise, wodurch die Polymerradikalkette um eine Ethoneinheit wächst (Abb. 22.3). Durch zahlreiche Wiederholungen dieser Wachstumsreaktion entsteht schließlich Polyethylen (PE) mit einem Polymerisationsgrad (n) von einigen zehntausend Monomermolekülen.

Der Kettenaufbau könnte so lange weitergehen, bis alle Monomermoleküle aufgebraucht sind. Allerdings sorgen Konkurrenzreaktionen, die die Polymerradikale während der laufenden Polymerisation vernichten, zum vorzeitigen Polymerkettenabbruch.

Abbruchreaktion (Termination)

Beispiele für Abbruchreaktionen sind:

- Rekombination zweier Polymerradikalketten unter Ausbildung eines noch größeren Makromoleküls. Durch Paarung der beiden Radikalelektronen weist das resultierende Polymermolekül keinen radikalischen Charakter mehr auf und kann nicht mehr weiterwachsen (Abb. 22.4, oben).
- Abstraktion eines Wasserstoffradikals durch ein Polymerkettenradikal ergibt ein Alkan und ein Alken (Abb. 22.4,

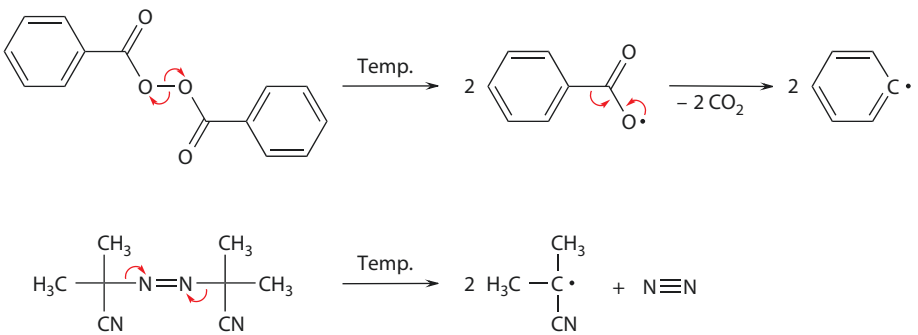


Abb. 22.1 Thermischer Zerfall von Initiatoren (Starter, Katalysatoren) in Radikale

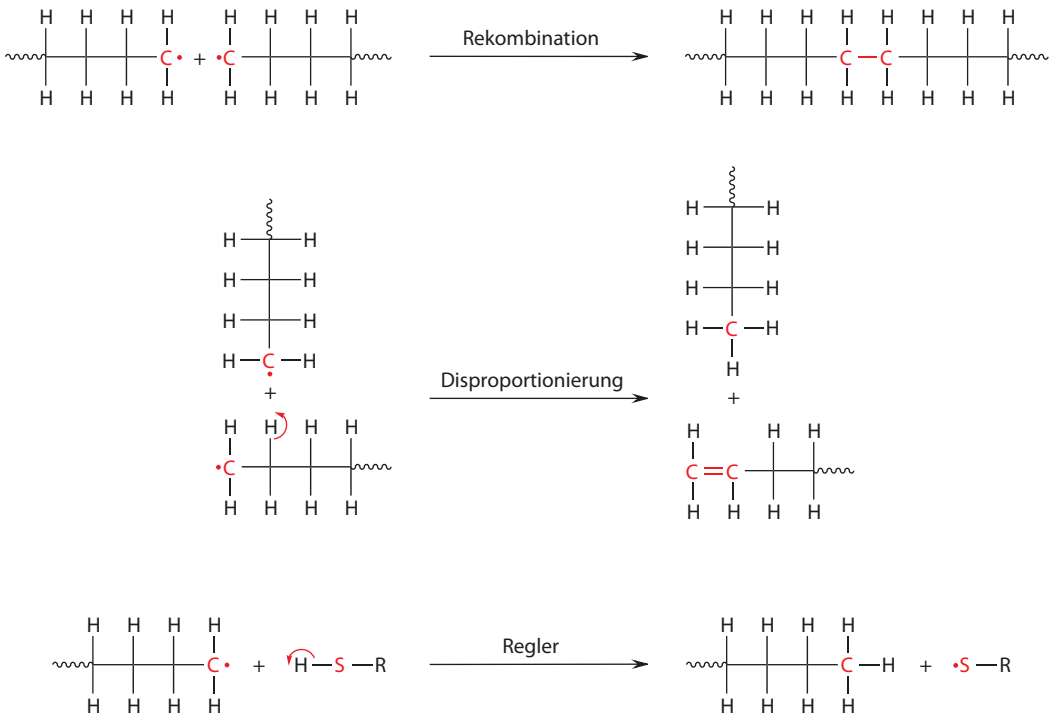


Abb. 22.4 Abbruchreaktionen bei der radikalischen Polymerisation – Rekombination, Disproportionierung, Regelung

Mitte). Diese Art des Kettenabbruchs wird als Disproportionierung bezeichnet.

- Durch Zugabe von Reglern wie z. B. Thiolen, die unter Freisetzung von Wasserstoffradikalen leicht in Radikale zerfallen, kann die Kettenlänge des Polymers gezielt geregelt werden (Abb. 22.4, unten).

Zur Kinetik der radikalischen Polymerisation und zu der daraus abgeleiteten kinetischen Kettenlänge ▶ Anhang A.3. Generell verlaufen radikalische Polymerisationen exotherm. Pro Mol Monomer (z. B. Ethen) werden typischerweise 90 kJ Wärmeenergie freigesetzt (Abb. 22.5).

Tabelle 22.1 gibt Monomere wieder, aus denen durch radikalische Polymerisation technisch relevante Kunststoffe hergestellt werden.

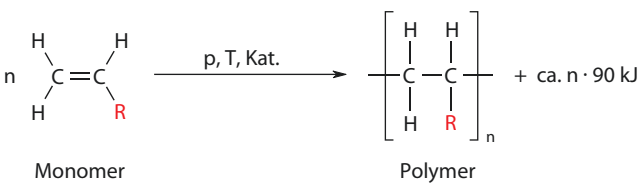


Abb. 22.5 Allgemeines Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation

22.1.2 Polykondensation – Verknüpfung bifunktioneller Monomere unter Abspaltung kleiner Moleküle

Während für die radikalische Polymerisation Monomere mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung unabdingbar sind, werden für die Polykondensation Monomere mit mindestens zwei reaktiven Gruppen wie Hydroxy (-OH), Carboxy (-COOH), Amin ($-NH_2$) oder Isocyanat (-N=C=O) benötigt. Durch Kombination zweier bifunktioneller Monomere mit unterschiedlichen Endgruppen, wie z. B. Dialkohole (Monomer A) und Dicarbonsäuren (Monomer B) (Abb. 22.6), erfolgt durch chemische Reaktion der Aufbau einer Polymerkette (Abb. 22.6 und 22.7). Als Nebenprodukt werden niedermolekulare Moleküle wie Wasser abgespalten. Wasser ist unter den Reaktionsbedingungen dampfförmig und

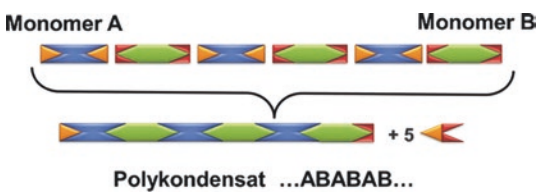
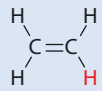
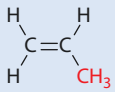
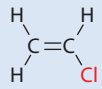
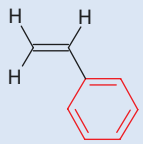
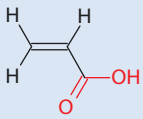
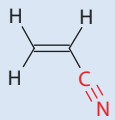
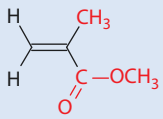


Abb. 22.6 Schematische Darstellung einer Polykondensationsreaktion

Tab. 22.1 Klassische Monomere für die radikalische Polymerisation

R	Monomerstruktur	Monomerbezeichnung	Polymerbezeichnung
-H		Ethen (Ethylen, E)	Polyethylen (PE)
-CH_3		Propen (Propylen, P)	Polypropylen (PP)
-Cl		Vinylchlorid (VC)	Polyvinylchlorid (PVC)
-C_6H_5		Styrol (S)	Polystyrol (PS)
-COOH		Acrylsäure (AA)	Polyacrylsäure (PAA)
-CN		Acrylnitril (AN)	Polyacrylnitril (PAN)
-$COOCH_3$		Methylmethacrylsäure (MMA)	Polymethylmethacrylsäure (PMMA)
-F		Tetrafluorethylen (TFE)	Polytetrafluorethylen (PTFE)

kondensiert am Kühler aus, was die Bezeichnung Polykondensation erklärt. Damit das Gleichgewicht in Richtung Polykondensat verschoben wird, muss gemäß dem Prinzip von Le Chatelier (▶ Abschn. 8.2) das freigesetzte Wasser dem Reaktionsgemisch durch Destillation entzogen werden.

Ein konkretes Beispiel für eine Polykondensation ist die Reaktion von Terephthalsäure mit Glycol (Ethandiol) unter Abspaltung von Wasser zu Polyethylenterephthalat. Die Verkopplung der beiden Monomere erfolgt über Esterfunktionen, die sich aus den Alkoholgruppen des Ethandiols und den Säurefunktionen der Terephthalsäure bilden (▶ Abschn. 17.4.4). Durch Wiederholung dieser Reaktion an den Monomerenden baut sich stufenweise eine Kette, das Polykondensat auf (Abb. 22.7).

Hohe durchschnittliche (mittlere) Polykondensationsgrade ($\overline{n}$) werden aber nur erzielt, wenn beide Monomere im äquimolaren Verhältnis eingesetzt werden. Bereits geringe Abweichungen davon führen zu kurzkettigen Polykondensaten (Abb. 22.8 und ▶ Anhang A.4). So ergibt ein 10 %iger Überschuss eines Monomers lediglich einen Polymerisationsgrad von 10. Um einen mittleren Polymerisationsgrad ($\overline{n}$) größer 200 zu erzielen, darf selbst bei kompletter Umsetzung der Monomere ($U = 100$ %) die Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis maximal 1 %

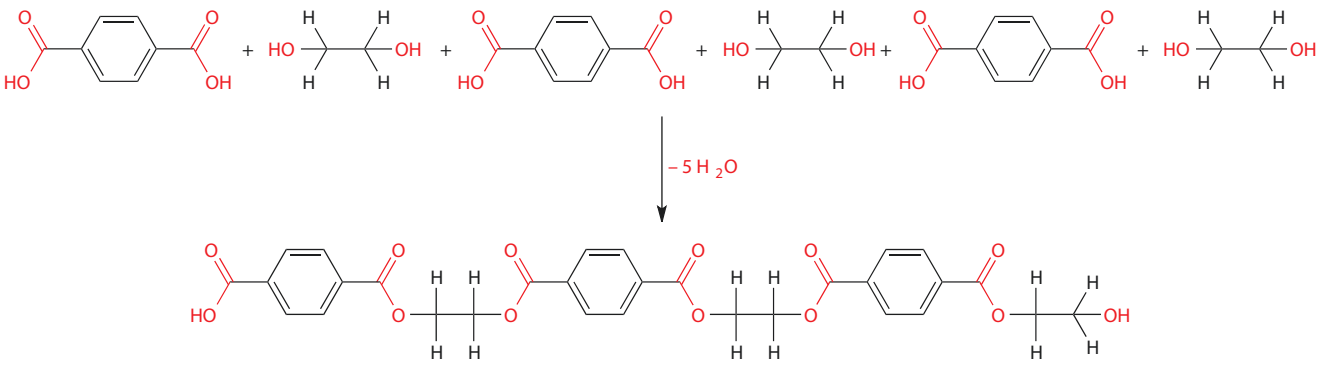


Abb. 22.7 Polykondensation von Terephthalsäure und Ethandiol zu Polyethylenterephthalat (PET)

betragen. Die Reinheit der eingesetzten Monomere spielt deshalb bei Polykondensationsreaktionen eine entscheidende Rolle.

Wallace Carothers leitete den mathematischen Zusammenhang zwischen dem mittleren Polymerisationsgrad ($\overline{n}$), dem stöchiometrischen Verhältnis bifunktioneller Monomere (n_A/n_B) und dem Umsetzungsgrad (U) her (▶ Anhang A.4) her.

$$\overline{n} = \frac{1 + \frac{n_A}{n_B}}{1 + \frac{n_A}{n_B} - 2 \cdot \frac{n_A}{n_B} \cdot U}$$

$\overline{n}$: durchschnittlicher Polymerisationsgrad
n_A: Stoffmenge des bifunktionellen Monomers A, mol
n_B: Stoffmenge des bifunktionellen Monomers B, mol
U: Umsetzungsgrad der Monomere

Genauso kritisch wie das stöchiometrische Verhältnis der Monomere ist der Kondensationsfortschritt, der Umsatz (Abb. 22.8, rote Linie). Umsätze unter 90 % führen selbst bei idealem Monomerverhältnis ($n_A = n_B$) nur zu einem Polymerisationsgrad < 10.

Weist ein Monomer drei oder vier reaktive Endfunktionen auf, so werden nicht nur lineare Kondensationspolymere, sondern auch verzweigte und räumlich vernetzte Polykondensate mit duroplastischen Eigenschaften erhalten (▶ Abschn. 21.2).

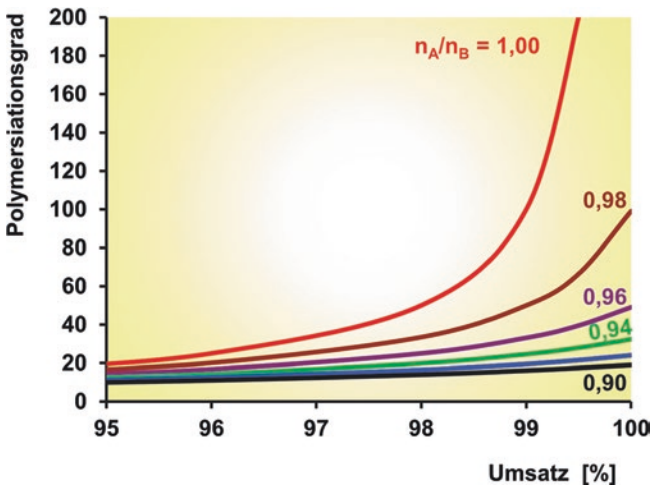


Abb. 22.8 Hohe Polymerisationsgrade nur bei hohen Umsätzen und exaktem Monomerverhältnis

22.1.3 Polyaddition – Verknüpfung bifunktioneller Monomere ohne Abspaltprodukte

Polyadditionen verlaufen völlig analog zu Polykondensationen. Bifunktionelle (zwei reaktive Molekülenden) Monomere reagieren sukzessive zu Polyaddukten, allerdings ohne Abspaltung eines niedermolekularen Nebenproduktes.

Abbildung 22.9 gibt schematisch die Addition zweier bifunktioneller Monomere wieder. Da die Monomere an beiden Enden chemisch miteinander reagieren, bilden sich zuerst kurze Polyaddukte aus wenigen Monomeren, die mit der Zeit immer länger werden.

Kommerziell bedeutsame Polyaddukte sind Polyurethane (▶ Abschn. 22.2.10) und Epoxidharze (▶ Abschn. 22.2.11). Abbildung 22.10 zeigt beispielhaft die Polyaddition von Butan-1,4-diol mit Hexamethylendiisocyanat zu Polyurethan. Dabei bilden die partiell negativ geladenen Sauerstoffatome der Diolmoleküle mit den partiell positiv geladenen Kohlenstoffatomen der Isocyanate chemische Bindungen aus. Gleichzeitig klappt die Doppelbindung zwischen den N-Atomen und den C-Atomen der Diisocyanate auf und bindet die H-Atome der Alkoholfunktionen. Der resultierende Bindungstyp (-NH-COO-) wird als Urethan bezeichnet. Durch mehrfache Wiederholung dieser Reaktion entsteht letztendlich ein Polyurethan.

Auch Polyadditionen ergeben dreidimensionale Molekularnetze, wenn polyfunktionelle Monomere verwendet werden.

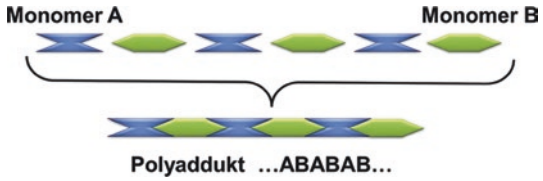


Abb. 22.9 Schematische Darstellung einer Polyadditionsreaktion

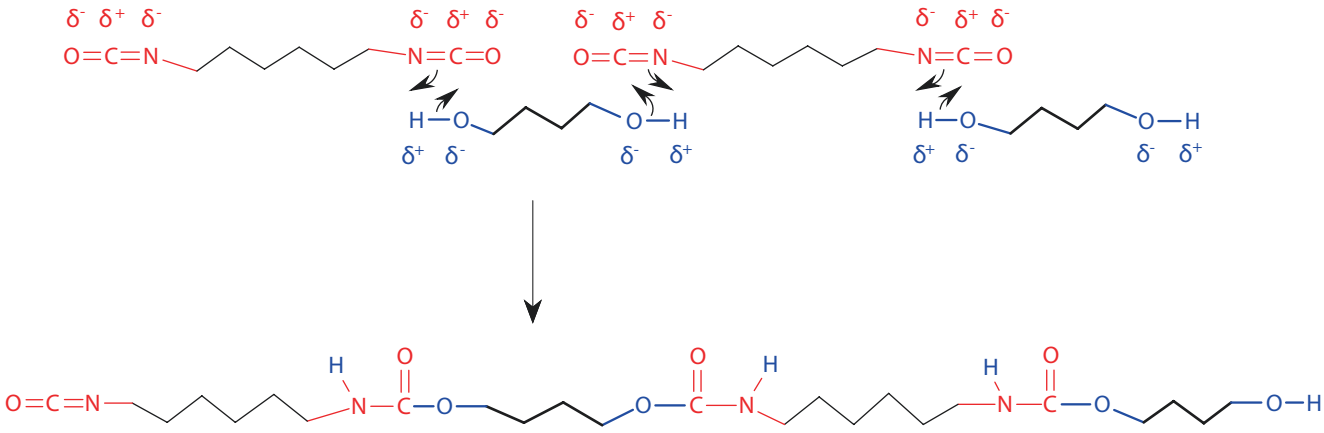


Abb. 22.10 Polyurethane entstehen durch Reaktion von Diolen (blau) mit Diisocyanaten (rot)

22.2 Kunststoffe – Herstellung, Eigenschaften, Verwendung

22.2.1 Polyethylen (PE) – Folien, Flaschen, Rohre

Die Polymerisation von Ethen zu Polyethylen erfolgt gemäß Abb. 22.11.

Am 27. März 1933 gelang es Reginald Gibson und Eric Fawcett, in den ICI-Laboratorien erstmals Polyethylen herzustellen. Sie setzten Ethen unter erheblichen Druck und beobachteten, dass sich nach einiger Zeit ein weißer Belag im Autoklaven (Druckgefäß aus Stahl) bildete. Das war überraschend; schließlich kann Ethen unter 200 bar Druck beliebig lang gelagert werden. Das Glück von Gibson und Fawcett war, dass sie beim Befüllen des Autoklaven nicht sorgfältig waren, sodass Spuren von Sauerstoff in den Druckbehälter gelangten, die die Polymerisation starteten. Es bedurfte weiterer fünf Jahre intensiver Forschungsarbeit, bis letztendlich 1938 die erste großindustrielle Produktion von Polyethylen bei einigen Tausend Bar Druck durchgeführt werden konnte. Nach dem **ICI-Hochdruckverfahren** wird Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD, vom engl. *low density*) erhalten.

Pionierarbeiten zur *drucklosen* Polymerisation von Ethen wurden von Karl Ziegler am Max-Planck-Institut in Mülheim an der Ruhr geleistet. Mithilfe metallorganischer Katalysatoren konnte 1953 Ethen erstmalig bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur polymerisiert werden. Das **Ziegler-Niederdruckverfahren** ergibt Polyethylen hoher Dichte (PE-HD, vom engl. *high density*). Ziegler erhielt 1963 für seine bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der radikalischen Polymerisation den Nobelpreis für Chemie.

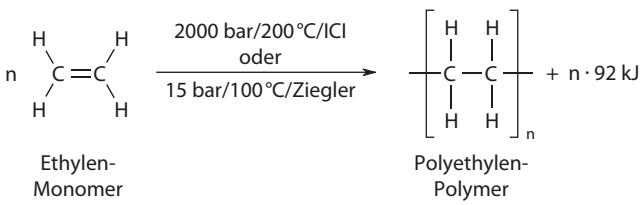


Abb. 22.11 Polymerisation von Ethen zu Polyethylen

Heute ist Polyethylen mit ca. 85 Mio. Jahrestonnen der meistverwendete Kunststoff weltweit. Die Tonnage setzt sich aus 40 Mio. Tonnen PE-HD (Polyethylen hoher Dichte) und 35 Mio. Tonnen PE-LD (Polyethylen geringer Dichte) und 10 Mio. Tonnen PE-LLD (lineares Polyethylen geringer Dichte) zusammen (Abb. 22.13).

22.2.1.1 Industrielle Herstellung

Beim Hochdruckverfahren von ICI (2000 bar, 200 °C, 3 m^3 Autoklav) gelangen als Initiatoren Sauerstoff und Peroxide (10–80 ppm) zum Einsatz. Über die Initiatormenge und Verweilzeit kann der Verzweigungsgrad von PE-LD in gewissen Grenzen gesteuert werden.

Beim Ziegler-Niederdruckverfahren wird der auf Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) aufgezogene Titantetrachlorid-Katalysator ($TiCl_4$) und der Cokatalysator Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) in Hexan aufgeschlämmt und anschließend Ethen mit einem Druck von 15 bar bei 100 °C eingeleitet. Mit fortschreitender Polymerisation fällt nahezu unverzweigtes Polyethylen aus.

Aufgrund der verfahrenstechnischen Vorteile (weniger Druck) wechselten viele Firmen schnell zum „Ziegler-Verfahren". Großtechnisch wurde es erstmalig 1955 von der Fa. Hoechst genutzt. Plötzlich tauchten aber unerwartete Probleme auf.

PE-HD war nicht stabil – warmes Wasser erzeugte bereits nach kurzer Einwirkzeit Risse in Rohren und Flaschen. Da die Polyethylenketten keine Verzweigungen aufwiesen, verfügten sie nicht über genügend inneren Zusammenhalt. Nach wenigen Monaten intensiver Laborarbeit konnte dieser „Geburtsfehler" behoben werden. Durch Copolymerisation (▶ Abschn. 21.2.4) mit geringen Mengen α-Alkenen wie 1-Hexen werden geringfügig verzweigte Polyethylenmoleküle mit kurzer Verzweigung erhalten (PE-LLD, lineares Polyethylen niedriger Dichte).

Aber wohin mit dem bereits produzierten mangelhaften PE-HD? Die Lösung kam in Form des Hula-Hoop-Reifens, eines Trends, der Ende der 1950er Jahre um die ganze Welt ging (Abb. 22.12). 25 Mio. Hula-Hoop-Reifen wurden innerhalb weniger Monate produziert, das fehlerhafte PE-HD dadurch an den Mann oder an die Frau gebracht und die Hersteller gewannen genug Zeit, um ihre Verfahren umzustellen.

Abb. 22.12 Hula-Hoop-Reifen aus PE-HD – 1958 ein weltweiter Modetrend (© Unknown – hula-hoop v marborski trgovini 1959, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Obro%C4%8Di_hula-hoop_v_mariborski_trgovini_1959.jpg)

22.2.1.2 Physikalische Eigenschaften

PE-HD besteht aus nahezu unverzweigten Polyethylenketten (Abb. 22.13a), was die relativ hohe Dichte von 0,96 g/ml erklärt. Die geringe Verzweigung erlaubt den Polymerketten, sich räumlich zu nähern und sich auf molekularer Ebene zu ordnen, sodass PE-HD eine hohe Kristallinität von 75 % aufweist. Als Folge davon ist die maximale Gebrauchstemperatur von PE-HD höher als die von PE-LD. Die Zugfestigkeit des kristallinen PE-HD ist ebenfalls wesentlich höher als die des amorphen PE-LD (Tab. 22.2).

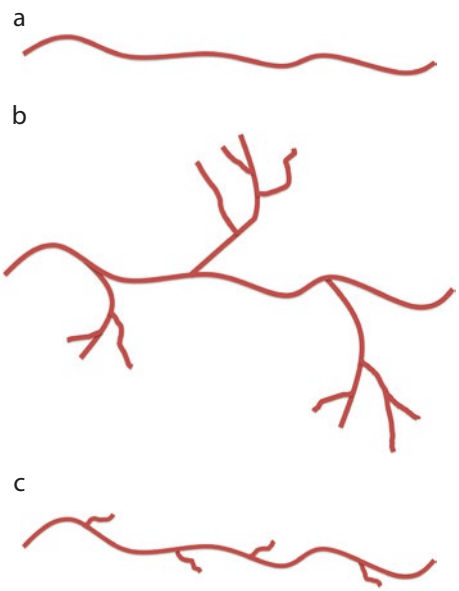


Abb. 22.13 Unverzweigtes PE-HD (**a**), stark verzweigtes PE-LD (**b**) und PE-LLD mit kurzkettigen Verzweigungen (**c**)

PE-LD weist stark verzweigte Polymerrückgrate mit Seitenästen von bis zu 1000 C-Atomen auf, die ein Anschmiegen der Polymerketten verhindern, sodass die Dichte von PE-LD lediglich 0,92 g/mol beträgt. Aufgrund des überwiegend amorphen Charakters (Kristallinität ca. 40 %) ist es wesentlich weicher und dehnbarer als PE-HD. PE-LD weist im Schmelzfluss einzigartige rheologische Eigenschaften auf (Fließverhalten, *rhei*, griech. für fließen, *logos*, griech. für Lehre), was bei der thermoplastischen Verarbeitung (▶ Abschn. 23.2) von Vorteil ist.

Lineares Polyethylen niedriger Dichte (PE-LLD) wird nach dem Niederdruckverfahren durch Copolymerisation mit 5–10 % 1-Hexen oder 1-Octen hergestellt. Im Unterschied zu PE-LD (Hochdruckverfahren) weist PE-LLD keine Langkettenverzweigungen auf.

22.2.1.3 Anwendung

Polyethylen ist ein klassischer Thermoplast, der sich durch Aufschmelzen und Extrudieren mit anschließendem Spritzgießen, Blasformen etc. (▶ Abschn. 23.2) in nahezu jede beliebige Form bringen lässt. Die mechanischen Eigenschaften Festigkeit, Härte und Steifigkeit von PE sind geringer als die von anderen Thermoplasten, allerdings ist die Kälteschlagzähigkeit (Schlagwiderstandsfähigkeit bei Kälte) wiederum hoch. Begrenzt wird der Einsatzbereich von Polyethylen durch seine relative niedrige maximale Gebrauchstemperatur.

PE-HD ist lebensmittel- und chemikalienverträglich und wird deshalb für Behälter (Flaschen, Container, Fässer, Kanister) für Lebensmittel und Chemikalien verwendet. Darüber hinaus

Tab. 22.2 Physikalische Eigenschaften von PE-HD, PE-LD und PE-LLD. Zu den einzelnen Parametern s. ▶ Abschnitt 23.3. Daten aus: www.kern.de/de/richtwerttabelle

	Dichte [g/ml]	Schmelztemp. [°C]	Max. Gebrauchstemp. [°C]	Glasübergangstemperatur [°C]	Ausdehnungskoeffizient [10^{-6}/°C]	Reißdehnung [%]	Zug E-Modul [MPa]	Kristal-linität [%]
PE-HD	0,95	137	90	–123	120	>400	1350	75
PE-LD	0,92	110	70	–103	230	>400	200	40
PE-LLD)*	0,87–0,94	40–120	30–80	k.D.v.	200	k.D.v	60–600	10–50

* Eigenschaften abhängig vom Verzweigungsgrad

Abb. 22.14 Trinkwasserrohre aus PE-HD (© Praiwun Thungsarn/Shutterstock)

werden aus PE-HD auch Platten, Wasserrohre, Fußbodenheizungsrohre, Kabelisolationen etc. hergestellt (Abb. 22.14).

PE-LD und PE-LLD zeigen außergewöhnliche Schmelzflusseigenschaften, sodass sie zur Herstellung von dünnen Folien für Einkaufstaschen, Müllsäcke, Verpackungs-, Frischhalte-, Luftpolster- und Schrumpffolien etc. verwendet werden. Aufgrund des amorpheren Charakters ist PE-LD transparent im Vergleich zum milchigen PE-HD. Wegen der höheren Zähigkeit, Reißfestigkeit und Durchstoßfestigkeit können aus PE-LLD dünnere Folien als mit PE-LD hergestellt werden, weshalb PE-LD in den letzten Jahren merklich durch PE-LLD substituiert wurde.

22.2.2 Polypropylen (PP) – härter und wärmebeständiger als Polyethylen

Polypropylen ist der jüngste Massenkunststoff und derjenige mit dem stärksten Mengenwachstum. Die weltweite Jahresproduktion beträgt derzeit 60 Mio. Tonnen. Die grundlegenden Arbeiten für die großindustrielle Produktion wurden von dem Italiener Giulio Natta in Mailand bei der Firma Montecatini geleistet, wofür er 1963 zusammen mit Ziegler den Nobelpreis verliehen bekam.

22.2.2.1 Industrielle Herstellung

Abbildung 22.15 zeigt die Reaktionsgleichung der Polymerisation.

Ziegler hatte sich bei seinen Patenten auf die Polymerisation von Ethen beschränkt und vergessen, weitere Monomere wie Propen (Propylen) zu schützen. Natta, ein italienischer Chemiker, der parallel zu Ziegler an der radikalischen Niederdruckpolymerisation von Alkenen arbeitete, nutzte die Patentlücke aus, um das Verfahren auf Propen zu übertragen. Dabei nutzte er die gleichen Katalysatoren wie Ziegler (▶ Abschn. 22.2.1.1), was der Überlieferung nach kein Zufall war, sondern durch Mitarbeiteraustausch „begünstigt" wurde.

22.2.2.2 Physikalische Eigenschaften

Natta erkannte, dass abhängig vom Polymerisationsverfahren unterschiedliche Polypropylene erhalten werden. Ihm gelang es, auf molekularer Ebene deren Verschiedenheit zu verstehen. Je nach Reaktionsbedingungen unterscheiden sich diese in der relativen räumlichen Orientierung der Methylgruppe einer Monomereinheit zur nächsten. Das Phänomen bezeichnete er als **Taktizität** (*taxis*, griech. für Anordnung). Taktizität kann nur bei Polymeren mit asymmetrischen C-Atomen auftreten, was bei Polypropylen der Fall ist, da das methyltragende C-Atom stets vier unterschiedliche Substituenten aufweist. Es werden drei Typen der Taktizität bei Polypropylen unterschieden (Abb. 22.16).

Isotaktisches Polypropylen (it-PP)

Die Methylgruppen der Propylen-Monomereinheiten zeigen alle in die gleiche Raumrichtung (in Abb. 22.16a vor die Papierebene). Dadurch können sich die Polymerketten dicht anordnen, was die hohe Zugfestigkeit und Kristallinität von it-PP erklärt (Abb. 22.17). Isotaktisches Polypropylen ist kommerziell

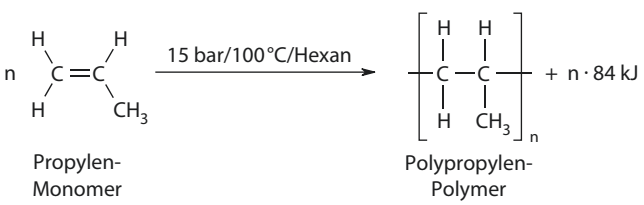


Abb. 22.15 Polymerisation von Propen (Propylen) zu Polypropylen

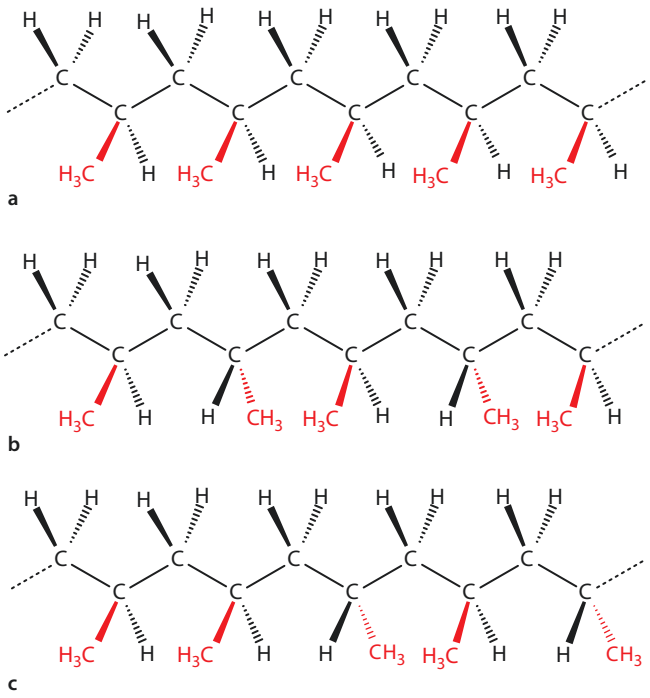


Abb. 22.16 Isotaktisches (**a**), syndiotaktisches (**b**) und (**c**) ataktisches Polypropylen

Abb. 22.17 Hochbelastbares Seil aus Polypropylen (© fotogestoeber/Fotolia)

am bedeutendsten. Es wird nach dem Niederdruckverfahren (► Abschn. 22.2.1.1) mit metallorganischen Katalysatoren – Titantetrachlorid auf wasserfreiem Magnesiumchloridträger, das mit Aluminiumtriethyl aktiviert wird – hergestellt. Pro Gramm Katalysator werden bis zu 50 Tonnen PP mit einem isotaktischen Anteil von 95 % erhalten.

Im Vergleich zu Polyethylen ist it-PP temperaturstabiler und hält dauerhaft kochendem Wasser stand. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes können Gegenstände aus PP auch im Autoklaven sterilisiert werden, sodass Polypropylen auch im medizinischen Bereich eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zu Polyethylen versprödet es jedoch unterhalb 0 °C. Isotaktisches Polypropylen ist transluszent (durchscheinend), aber nicht glasklar transparent wie z. B. Polystyrol.

▪ Syndiotaktisches Polypropylen (syn-PP)

Die Methylgruppen der Propylen-Monomereinheiten zeigen abwechselnd vor und hinter die Papierebene (Abb. 22.16b). Syndiotaktisches PP wird bei −78 °C mit einem Katalysatorsystem bestehend aus Vanadiumtetrachlorid und Diethylaluminiumchlorid hergestellt. Aufgrund der sperrigen Methylgruppenanordnung ist syn-PP amorph und hochtransparent.

▪ Ataktisches Polypropylen (at-PP)

Die Methylgruppen der Propylen-Monomereinheiten zeigen regellos vor oder hinter die Papierebene. Ataktisches PP ist amorph und bei Raumtemperatur klebrig, sodass es bisher ohne kommerzielle Bedeutung ist. Es fällt mit bis zu 5 % als Nebenprodukt bei der Produktion von isotaktischem Polypropylen an.

Die physikalischen Eigenschaften von Polypropylen unterschiedlicher Taktizität sind in Tab. 22.3 aufgelistet.

22.2.2.3 Verwendung

Polypropylen ist härter und steifer als PE. Es wird deshalb im Fahrzeug- und Automobilsektor für Instrumententafeln, Stoßfänger und als Gehäuse für Elektro- und Haushaltsgeräte verwendet. Weitere Anwendungen von PP sind Rohre, kochfeste Behälter, Folien, Beutel, Schutzhelme und Kabelisolierungen. Mehr als ein Drittel aller synthetischen Fasern werden aus Polypropylen hergestellt und für die Fertigung von Seilen, Outdoor-Textilien, Teppichen etc. verwendet. Gartenmöbel, Rohre, Container etc. werden ebenfalls aus PP gefertigt.

22.2.3 Polyvinylchlorid (PVC) – Fußböden, Fensterprofile, Kabelisolierungen

Zwar wurde Polyvinylchlorid (PVC) erstmals bereits 1835 von Henri Victor Regnault hergestellt, die Basis für die industrielle

Tab. 22.3 Physikalische Eigenschaften von Polypropylen unterschiedlicher Taktizität. Aus: www.kern.de/de/richtwerttabelle

	Dichte [g/ml]	Schmelztemp. [°C]	Max. Gebrauchstemp. [°C]	Glasübergangstemp. [°C]	Ausdehnungskoeffizient [10^{-6}/°C]	Reißdehnung [%]	Zug-E-Modul [MPa]	Kristallinität [%]
it-PP	0,92	176	110	–13	150	700	1450	75
syn-PP	0,90	138	k.D.v.	–6	k.D.v.	k.D.v.	k.D.v.	35
at-PP	0,85	127	k.D.v.	k.D.v.	k.D.v.	k.D.v.	k.D.v.	0

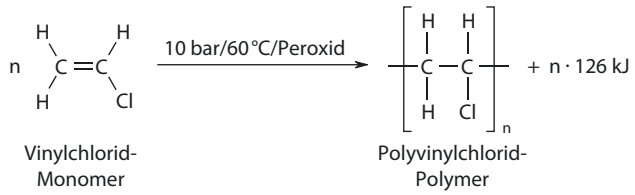


Abb. 22.18 Polymerisation von Vinylchlorid zu Polyvinylchlorid

Produktion wurde jedoch erst 1912 von Fritz Klatte bei der Chemischen Fabrik Griesheim gelegt. Klattes Aufgabenstellung war klar abgesteckt: Finde eine Verwendung für das Abfallprodukt Chlor, das Anfang des 20. Jahrhunderts bei der Produktion von Natronlauge (▶ Abschn. 13.1.3.5) als Koppelprodukt in großen Mengen anfiel. Klatte gelang es nicht nur, durch Addition von Chlorwasserstoff an Ethin Chlorethen (Vinylchlorid, VC) herzustellen, sondern auch noch dessen Polymerisation mithilfe von Sonnenlicht zu Polyvinylchlorid (Abb. 22.18).

Die industrielle PVC-Herstellung wurde aber erst in den 1930er Jahren aufgenommen, sodass der PVC-Pionier Klatte am kommerziellen Erfolg des Kunststoffs nicht beteiligt war. Die globale PVC-Produktion beläuft sich derzeit auf etwa 45 Mio. Jahrestonnen, was PVC mengenmäßig nach den Polyolefinen (PE, PP) zum drittgrößten Kunststoff macht.

22.2.3.1 Industrielle Herstellung

Primärrohstoffe für die großindustrielle Produktion von PVC sind Erdöl und Steinsalz. Aus der Naphtha-Fraktion des Rohöls wird durch Cracken (▶ Abschn. 16.6.5.2) Ethen und aus Steinsalz mittels Chloralkali-Elektrolyse (▶ Abschn. 12.7.1.3) Chlor hergestellt. Anschließend wird Chlor mit Ethen in Dichlorethan bei 100 °C umgesetzt, wobei als farblose Flüssigkeit 1,2-Dichlorethan anfällt. Das durch Destillation gereinigte 1,2-Dichlorethan spaltet bei 30 bar und 350 °C Chlorwasserstoff ab, wodurch das Monomer Vinylchlorid erhalten wird (Abb. 22.19). Vinylchlorid ist ein giftiges Gas (Sdp. –14 °C), das beim Menschen Leberkrebs hervorrufen kann, sodass entsprechende Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen.

Über drei Viertel des PVC weltweit werden nach dem Wacker-Suspensionsverfahren (▶ Abschn. 22.3.3) hergestellt. Dazu wird in 200 m³ großen Rührreaktoren Vinylchlorid zusammen mit Initiator (Peroxid), Suspensionshilfsmittel, Molmassenregler etc. bei 10 bar Druck und 60 °C in deionisiertem Wasser dispergiert. Nach sechs Stunden Reaktionsdauer sind 90 % des Vinylchlorids zu Polyvinylchlorid polymerisiert. Die Suspension weist einen Feststoffgehalt von ca. 30 % auf. Die mittlere PVC-Teilchengröße beträgt 0,2 mm.

Anschließend wird noch vorhandenes Restmonomer mit Wasserdampf ausgetrieben (VC-Dampfstripping) und das Polymerisat durch Zentrifugation weitestgehend vom Wasser befreit. Nach Trocknung auf eine Restfeuchte unter 0,3 % beträgt der Restmonomergehalt weniger als 1 ppm. Für medizinische Anwendungen dürfen PVC-Folien mit maximal 0,05 ppm Restmonomergehalt verwendet werden.

Hart-PVC, auch als PVC-U (U für *unplasticized*, engl. weichmacherfrei) bezeichnet, ist ein weißer, amorpher Thermoplast mit einer Glasübergangstemperatur von 90 °C, weshalb PVC-U bei Raumtemperatur hart und spröde ist. Typischerweise wird PVC-U bei 160–200 °C zu Profilen für Tür- und Fensterrahmen extrudiert (▶ Abschn. 23.2.1). Die physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 22.4 verzeichnet.

Um PVC für Kabelummantelungen, Folien oder Bodenbeläge verwenden zu können, muss es mit bis zu 40 % Weichmacher (▶ Abschn. 23.1.3) flexibel und dehnbar gemacht werden (PVC-P, P für *plasticized*, engl. weichmacherhaltig). Die Weichmachermoleküle drängen sich zwischen die starren PVC-Polymerketten und wirken quasi als inneres Schmiermittel auf molekularer Ebene, sodass die Polymermoleküle aneinander vorbeigleiten können

22.2.3.2 Verwendung

Hart-PVC geht zu drei Viertel in den Bausektor und wird für die Herstellung von Fensterrahmen, Türprofilen und Rohrleitungen verwendet (Abb. 22.20). Aus Weich-PVC werden elastische Fußböden, Planen, Dachbahnen, Kabelummantelungen, Blutbeutel, Kunstleder, Duschvorhänge etc. produziert.

Vor- und zugleich Nachteil von PVC ist, dass es weder durch Sonnenlicht noch durch Meerwasser verrottet. Deshalb darf PVC

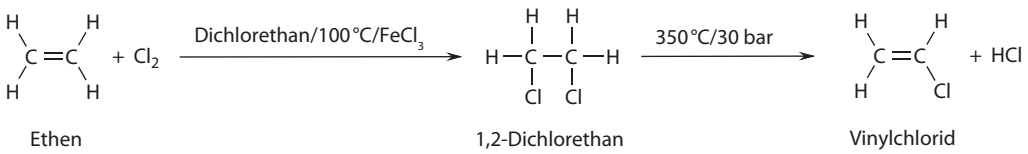


Abb. 22.19 Großindustrielle Herstellung von Vinylchlorid (VC) aus Ethen und Chlor

22

Tab. 22.4 Physikalische Eigenschaften von Hart-PVC (PVC-U). Aus: www.kern.de/de/richtwerttabelle

	Dichte [g/ml]	Schmelztemp. [°C]	Max. Gebrauchstemp. [°C]	Glasübergangstemp. [°C]	Ausdehnungskoeffizient [10^{-6}/°C]	Reißdehnung [%]	Zug-E-Modul [MPa]	Weichmacher [%]
PVC-U	1,38	210	60	90	80	15	3000	0

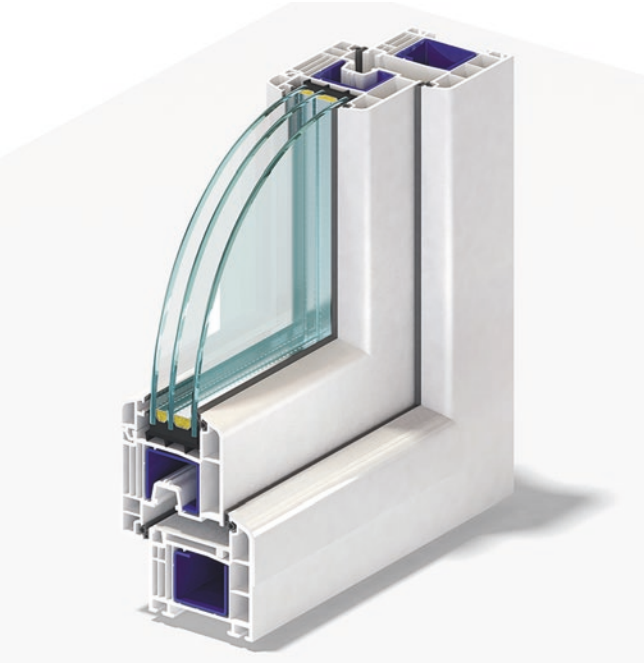


Abb. 22.20 Hart-PVC ermöglicht ausgeklügelte und pflegeleichte Fensterprofile (© denisik11/Fotolia)

Abb. 22.21 Polystyrol überzeugte von Anfang an durch das geringe Volumengewicht (© BASF SE, 2016)

seit 2005 in der Bundesrepublik nicht mehr deponiert werden. Ein weiteres Manko stellen niedermolekulare Phthalatweichmacher wie Dibutylphthalat (DBP) und Diethylhexylphthalat (DEHP) dar, da diese im PVC nicht fest gebunden sind und in die Umwelt ausdünsten oder auswandern können. Für die Anwendung von PVC-P (P für plasticized, engl. für weichmacherhaltig) als Lebensmittelverpackung, Medizinartikel oder Kinderspielzeug werden deshalb ausschließlich hochmolekulare Weichmacher wie Diisononylphthalat (DINP) eingesetzt oder gänzlich auf Phthalatweichmacher verzichtet (► Abschn. 23.1.3).

22.2.4 Polystyrol (PS) – geschäumter Kunststoff für die Wärmedämmung

Polystyrol wurde erstmals 1931 von den I.G.-Farben in Ludwigshafen (heute BASF) hergestellt. Richtig Furore erlangte die Substanz aber erst 1949, als es dem BASF-Chemiker Fritz Stastny gelang, daraus Schaum zu fertigen.

Trotz seines einzigartigen Volumengewichts von lediglich 30 Gramm pro Liter und einprägsamen Demonstrationsmodellen wie dem leichtesten Schiff der Welt wusste man anfänglich nicht viel anzufangen mit Polystyrolschaum. Kollege Zufall half auf die Sprünge. Im Hafen von Kuwait war ein australischer Schafskahn gesunken und versperrte den Hafenzugang. Schwimmkräne zum Heben des Schiffes waren nicht vorhanden. Guter Rat war teuer. Schließlich pumpte man geschäumte Styroporperlen in den Rumpf des Schaftransporters. Ein Kubikmeter Styroporschaum erzeugt einen Auftrieb von ca. 970 kg. Nach fünf Tagen und 2500 Kubikmetern Polystyrol war es dann soweit. Das Wrack tauchte aus den Fluten des Persischen Golfs auf und verhalf Styropor® zur weltweiten Popularität (Abb. 22.21)

Heute hat Polystyrol als Verpackungs-, Wärmedämm- und Isolationsmaterial zahlreiche Anwendungen gefunden. Der aktuelle Weltverbrauch beträgt 15 Mio. Jahrestonnen.

22.2.4.1 Industrielle Herstellung

Zur Herstellung des Monomers Styrol wird Ethylbenzol zusammen mit Wasserdampf durch ein 600 °C heißes Katalysatorbett aus Eisen(III)-oxid, dotiert mit Kaliumhydroxid, geleitet (Abb. 22.22). Nach erfolgter Wasserstoffabspaltung wird das entstandene Styrol (Sdp. 145 °C) von Nebenprodukten wie Benzol, Toluol und nicht umgesetztem Ethylbenzol abdestilliert. Styrol ist eine angenehm süßlich riechende Flüssigkeit. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) beträgt 20 Vol.-ppm (86 mg/m³).

Da Styrol bereits bei Raumtemperatur polymerisieren würde, muss es mit dem Radikalfänger Hydrochinon stabilisiert und in kühlen, dunklen Räumen gelagert werden.

▪ Amorphes, ungeschäumtes Polystyrol (PS)

Großindustriell wird Styrol zweistufig polymerisiert (Abb. 22.23). In der ersten Stufe wird Styrol in Wasser mit einem Radikalstarter bei 80 °C ca. zwei Tage lang vorpolymerisiert, bis 35 % des Styrols zu Polystyrol abreagiert haben. In der zweiten Stufe wird das viskose Präpolymer innerhalb eines Tages durch einen Turmreaktor gepumpt, wobei die Temperatur sukzessive von 110 auf

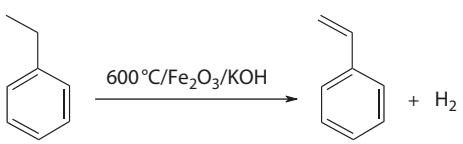


Abb. 22.22 Herstellung von Styrol aus Ethylbenzol

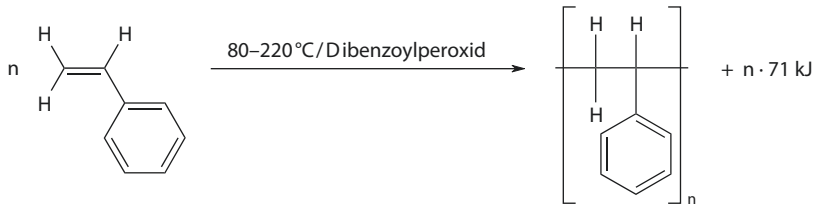


Abb. 22.23 Polymerisation von Styrol zu Polystyrol

220 °C erhöht wird, sodaß der Umsetzungsgrad auf nahezu 100 % ansteigt. Die mittlere molare Masse beträgt letztendlich 300.000 g/mol. Abschließend werden Wasser und nicht umgesetztes Styrol bei 230 °C im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende, amorphe Polymerisat wird dann in Brechern zerkleinert und in einem direkt angeschlossenen Extruder (▶ Abschn. 23.2.1) granuliert. Die typische Jahresleistung einer Polystyrol-Großanlage beträgt 50.000 Tonnen.

Expandiertes (geschäumtes) Polystyrol (EPS)

Zur Herstellung von expandiertem Polystyrol (EPS, Abb. 22.24) wird die Polymerisation des Styrols in Gegenwart von 6 % Pentan im Autoklaven unter Druck und 100 °C durchgeführt. Das Verhältnis von Wasser zu organischen Einsatzstoffen (Styrol, Pentan, Initiator …) beträgt dabei 50:50. Nach ca. 12 Stunden fällt Perlpolymerisat mit einer Korngrößenverteilung von 0,1–4 mm an, das Pentan in flüssiger Form enthält. Anschließendes Erwärmen mit heißem Wasserdampf bringt das Pentan zum Sieden (Sdp. 36 °C), sodass die amorphen Polystyrolperlen bis zum 50-fachen ihres Volumens aufschäumen (▶ Abschn. 23.2.6.1).

Physikalische Eigenschaften

Jedes zweite C-Atom des Polystyrolrückgrats ist asymmetrisch, wodurch isotaktisches, syndiotaktisches und ataktisches Polystyrol möglich sind (▶ Abschn. 22.2.2). Kommerziell bedeutsam ist ataktisches Polystyrol. Die Dichte von amorphem Polystyrol beträgt 1,05 g/l, womit es schwerer als Wasser ist. Obwohl der Schmelzpunkt 240 °C beträgt, ist die maximale Gebrauchstemperatur aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur (92 °C) lediglich 70 °C. Amorphes Polystyrol ist sehr spröde, transparent und riecht nach Styrol, wenn es gebrochen wird.

Die physikalischen Eigenschaften von Polystyrol sind in Tab. 22.5 aufgelistet.

Geschäumtes Polystyrol (Markenname Styropor®) hat ein Volumengewicht von 10–30 g/l. Die geschäumten Kugeln haben

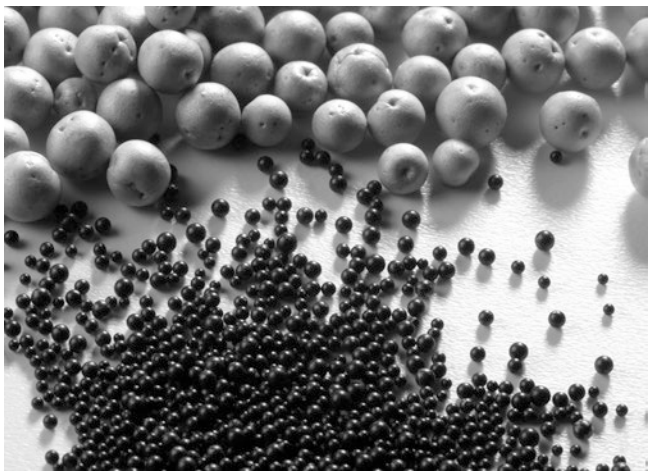


Abb. 22.24 Ungeschäumte (unten) und geschäumte (oben) graphithaltige Polystyrolperlen (© BASF SE, 2016)

einen Durchmesser von 2–3 mm. Aufgrund der Gaseinschlüsse (▶ Abb. 21.5) weist Styropor® lediglich eine Wärmeleitfähigkeit von $0{,}032\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$ auf. Wird eine Styroporplatte zersägt, sind die Kugeln noch erkennbar.

Anwendung

Amorphes, ungeschäumtes Polystyrol ist glasklar, sodass daraus per Spritzgussverfahren (▶ Abschn. 23.2.2) z. B. Laborgeräte wie Einwegreagenzgläser, Petrischalen etc. gefertigt werden.

Treibmittelgeschäumtes Polystyrol (EPS, Styropor®) wird zum überwiegenden Teil im Bauwesen zur Wärmedämmung eingesetzt. Chips zum sicheren Transport stoßempfindlicher Güter oder thermisch isolierende Verpackungen für Lebensmittel sind weitere Anwendungen für Styropor® (Abb. 22.25). Da es sich leicht mit einem elektrisch beheizten Draht schneiden und modellieren lässt, findet EPS auch im Modellbau breite Verwendung.

Tab. 22.5 Physikalische Eigenschaften von Polystyrol. Daten aus: www.kern.de/de/richtwerttabelle

	Dichte [g/ml]	Schmelztemp. [°C]	Max. Gebrauchstemp. [°C]	Glasübergangstemp. [°C]	Ausdehnungskoeffizient [10^{-6}/°C]	Reißdehnung [%]	Zug-E-Modul [MPa]	Typ
PS	1,05	240	70	92	80	3	3200	AT

AT: ataktisch

Abb. 22.25 Fischtransportboxen aus geschäumtem Polystyrol (EPS) erhalten die Kühlkette aufrecht (© Olga Millan/Fotolia)

XPS-Platten (extrusionsgeschäumtes Polystyrol) werden üblicherweise in Dicken von 20–200 mm extrudiert und unter dem Handelsnamen Styrodur® vertrieben. Wegen seiner im Vergleich zu Styropor® hohen mechanischen Festigkeit wird es beispielsweise zur Wärmedämmung von Kelleraußenwänden, Flachdächern und im Bodenbereich eingesetzt (Abb. 22.26).

22.2.5 Polymethylmethacrylat (PMMA) – Plexiglas® sorgt für Transparenz

Glas galt von Anfang an als mystischer Werkstoff, fest und trotzdem transparent. Lange Zeit galt dies als Paradoxon. Die Krone wird dem Ganzen durch Plexiglas® aufgesetzt: nur halb so schwer wie Glas, nahezu unzerbrechlich, flexibel und dazu noch transparenter als Glas.

Erstmals wurde Polymethylmethacrylat, das landläufig als Plexiglas® oder Acrylglas bezeichnet wird, von der Fa. Röhm & Haas 1937 vermarktet. Der Kunststoff überzeugte durch seine hohe Transparenz und Schlag- und Bruchfestigkeit. Allgemein bekannt wurde Plexiglas® in der Bundesrepublik 1956 als Designelement einer Radio-Phono-Kombination der Fa. Braun, die umgangssprachlich wegen der transparenten Abdeckhaube als „Schneewittchensarg" bezeichnet wurde (Abb. 22.27). Derzeit werden weltweit ca. zwei Mio. Jahrestonnen Polymethylmethacrylat produziert.

22.2.5.1 Industrielle Herstellung

Polymethylmethacrylat wird aus dem Monomer Methylmethacrylat (MMA) durch radikalische Polymerisation hergestellt. Als Starter werden Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril (AIBN) eingesetzt. Die Polymerisation verläuft exotherm (Abb. 22.28).

Zuerst wird das Monomer in Substanz, also ohne Lösemittel, samt gelöstem Initiator bis 25 % Umsatz vorpolymerisiert. Anschließend wird die Polymerisation nach dem sog. Kammerverfahren zwischen zwei Glasscheiben durch sukzessives Erwärmen von 60 °C (Wasserbad) auf 120 °C (Wärmeschrank) fortgesetzt. Der dabei auftretende Schwund von ca. 20 % wird durch Zusammenpressen der Glasscheiben über flexible Randabdichtungen ausgeglichen. Nach Beendigung des Polymerisationsverfahrens können Plexiglasscheibe und die beiden Glasscheiben problemlos voneinander getrennt werden. Endlos-Plexiglasplatten mit 3 m Breite entstehen, wenn die Polymerisation kontinuierlich zwischen zwei umlaufenden Metallbändern durchgeführt wird.

Abb. 22.26 Styrodur® (extrusionsgeschäumtes Polystyrol) als Kelleraußenwanddämmung (© BASF SE, 2016)

Abb. 22.27 Radio-Plattenspieler mit Plexiglashaube, auch als „Schneewittchensarg" bekannt (© dontworry – Schneewittchensarg, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schneewittchensarg-braun-sk5-002.jpg)

22.2.5.2 Eigenschaften

Tabelle 22.6 gibt wesentliche physikalische Eigenschaften von PMMA wieder.

Plexiglas® vereinigt geringe Dichte und hohe mechanische Stabilität und ist darüber hinaus noch transparenter als Glas. Es lässt UV-Strahlen bis 300 nm und Infrarotlicht bis 2800 nm passieren. Infrarotstrahlung höherer Wellenlänge wird reflektiert, weshalb es ideal für Gewächshäuser ist. Es kann problemlos mechanisch verarbeitet werden und lässt sich zudem thermisch kleben. Es ist beständig gegen Kohlenwasserstoffe, Säuren und Laugen, aber nicht gegen Aceton oder Benzol.

Glasübergangstemperatur

Beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur gehen Kunststoffe vom spröden, glasartigen Zustand in den gummielastischen, flexiblen über, wobei deren Zug-E-Modul (Dehnwiderstand) stark abnimmt. Bei Polymethylmethacrylaten ist eine Korrelation zwischen Glasübergangstemperatur und der Länge des Alkoholrestes des Monomers gegeben (Abb. 22.29, roter Alkylrest). Je länger der Alkoholrest, desto niedriger die Glasübergangstemperatur, da die Kristallisation des Polymers durch die zunehmende räumliche Asymmetrie mehr und mehr erschwert wird und so der amorphe Anteil zunimmt.

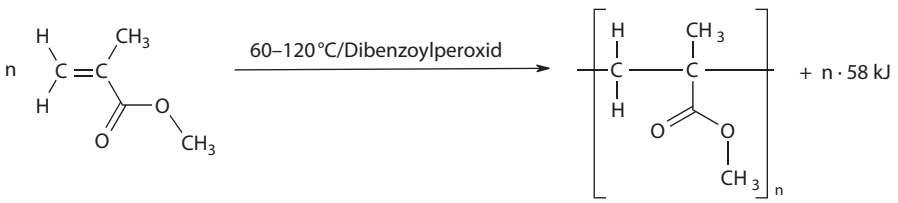
22.2.5.3 Anwendung

Wegen seiner hohen Transparenz und Schlagfestigkeit eignet sich Plexiglas® als Dachabdeckung für Wintergärten, Carports oder Schallschutzwände (Abb. 22.30). In der optischen Industrie werden aus Plexiglas® Brillengläser, Linsen, Lichtleiter etc. gefertigt.

Die Möbelindustrie gestaltet Designmöbel wie Stühle, Tische und Vitrinen aus PMMA. Weitere Anwendungsbeispiele für Plexiglas® sind Blinkergläser, Flugzeugverglasungen, Lichtwerbung, Reflektoren, Abdeckplatten etc. Der Fantasie sind keine Grenzen gesetzt.

22.2.6 Polytetrafluorethylen (PTFE) – thermisch und chemisch hoch resistent

Eigentlich sollte Roy J. Plunkett, Chemiker bei DuPont, ein neuartiges Kühlmittel für Gefrierschränke entwickeln. Deshalb hantierte er unter anderem mit Tetrafluorethylen, einem farb- und



Methacrylsäure-methylester

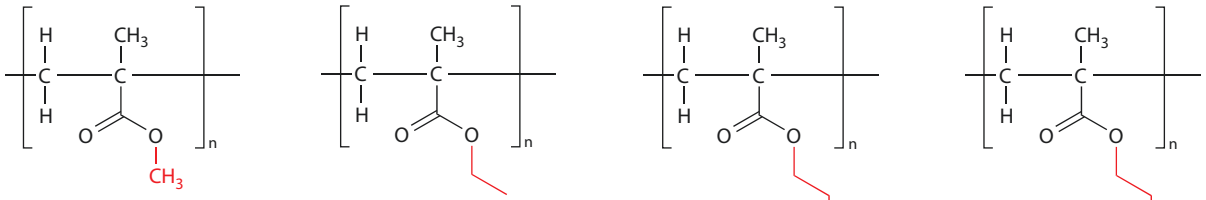
Polymethacrylsäure-methylester

Abb. 22.28 Polymerisation von Methacrylsäuremethylester zu Polymethylmethacrylat (PMMA)

Tab. 22.6 Physikalische Eigenschaften von Polymethylmethacrylat. Aus: www.kern.de/de/richtwerttabelle

	Dichte [g/ml]	Schmelz-temp. [°C]	Max. Gebrauchstemp. [°C]	Glasübergangs-temp. [°C]	Ausdehnungsko-effizient [10^{-6}/°C]	Reißdehnung [%]	Zug-E-Modul [MPa]	Typ
PMMA	1,19	135	90	110	80	3,5	3200	AT

AT: amorpher Thermoplast



Polymethyl-methacrylat
Tg = 110 °C

Polyethyl-methacrylat
Tg = 65 °C

Polypropyl-methacrylat
Tg = 35 °C

Polybutyl-methacrylat
Tg = 20 °C

Abb. 22.29 Abnahme der Glasübergangstemperatur (T_g) mit zunehmender Länge des Alkoholrestes

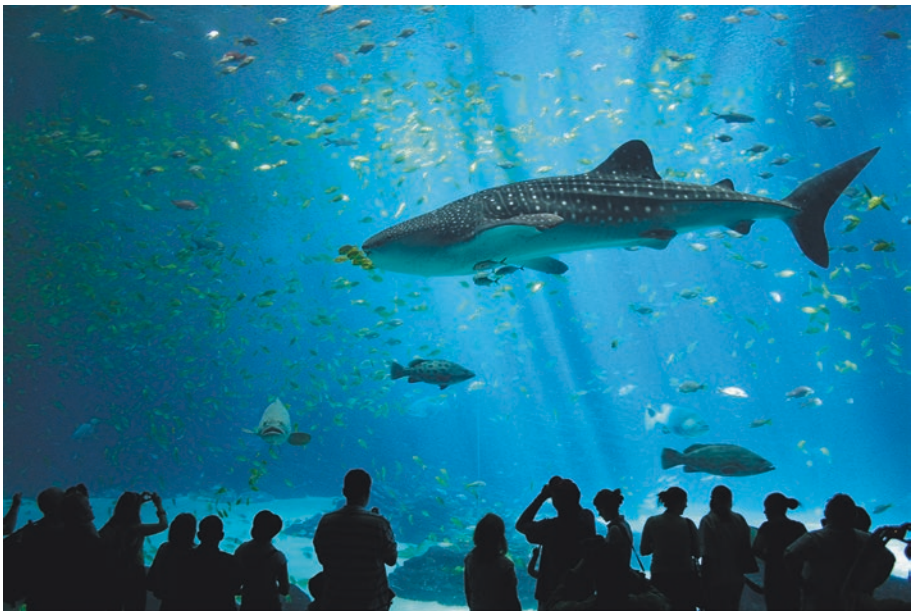


Abb. 22.30 Plexiglas®-Aquarium – Walhai und Mensch nur durch eine Scheibe getrennt (© Zac Wolf – Shark in Georgia Aquarium, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Male_whale_shark_at_Georgia_Aquarium.jpg)

geruchlosen Gas. Am 6. April 1938 bemerkte er, dass sich dieses durch Druck und Temperatur in ein weißes Wachs überführen lässt (Abb. 22.32). Besonders beindruckt war er von dessen Temperaturstabilität bis 325 °C und der Beständigkeit gegen nahezu alle Lösemittel und Chemikalien – Eigenschaften, die kein anderes organisches Material aufweisen kann.

DuPont erhielt 1941 das Patent auf die Herstellung des von Plunkett entdeckten Polytetrafluorethylens (PTFE) und vermarktet es seit 1946 unter dem Handelsnamen Teflon®. Der globale Bedarf an dem Hochleistungspolymer PTFE beträgt zurzeit ca. 200.000 Jahrestonnen.

22.2.6.1 Industrielle Herstellung

Chloroform ist der Ausgangsstoff für die Herstellung des Monomers Tetrafluorethylen (TFE). Durch chemische Reaktion von Chloroform mit Fluorwasserstoff zu Chlordifluormethan und dessen Pyrolyse (thermische Zersetzung) in Gegenwart von Antimonpentafluorid (SbF_5) wird unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Tetrafluorethylen in einer Ausbeute von über 90 % erhalten (Abb. 22.33). Abschließend muss solange rektifiziert (▶ Abschn. 7.1.1.4) werden, bis die Monomerverunreinigung weniger als 10 ppm beträgt. Obwohl Tetrafluorethylen zu spontaner Polymerisation neigt, kann es mithilfe von Stabilisatoren bei −45 °C gelagert werden.

Die Polymerisation (Abb. 22.31) von Tetrafluorethylen zu PTFE erfolgt batchweise in emaillierten Rührkesseln. Beim Emulsionspolymerisationsverfahren wird das gasförmige Tetrafluorethylen (Sdp. −76 °C) bei 20 bar Druck und Raumtemperatur in Wasser mithilfe des Emulgators Perfluoroctansäure zu einer Flüssigtröpfchenemulsion verrührt. Der ebenfalls gelöste Initiator (Kaliumperoxodisulfat oder Benzoylperoxid) zerfällt beim Erwärmen der Emulsion auf 60 °C in Radikale und startet die stark exotherme Reaktion. Nach wenigen Stunden werden Dispersionen mit 35 % PTFE-Gehalt erhalten, die auf 60 % aufkonzentriert werden. Anschließend wird das Polymer (molare Masse > 1.000.000 g/mol) mit Benzin als ca. 2 mm große Polymerkörner ausgefällt. Bevor das Polymerisat im Press-Sinter-Verfahren

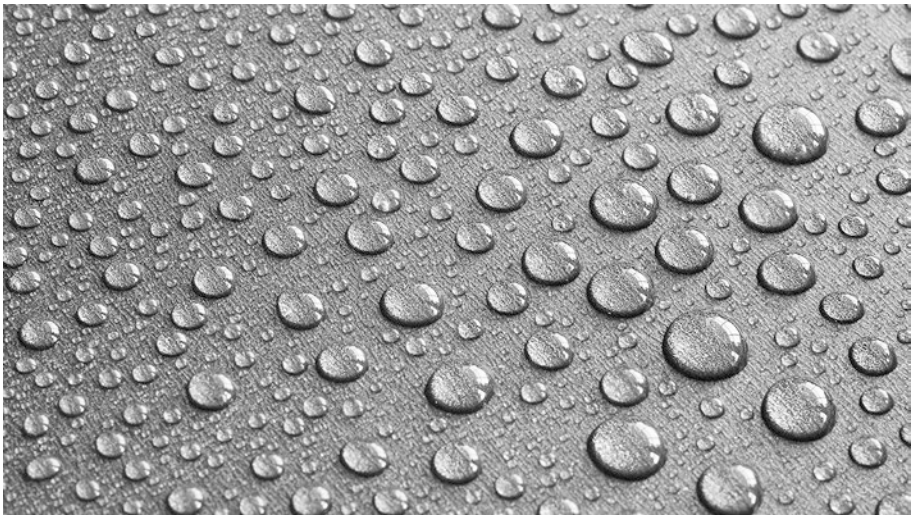
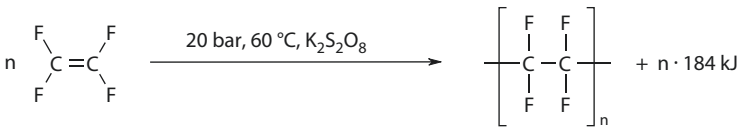


Abb. 22.31 Polytetrafluorethylen ist extrem hydrophob (© M. Dima/Shutterstock)



Tetrafluorethylen (TFE) Polytetrafluorethylen (PTFE)

Abb. 22.32 Polymerisation von Tetrafluorethylen zu Polytetrafluorethylen (PTFE)

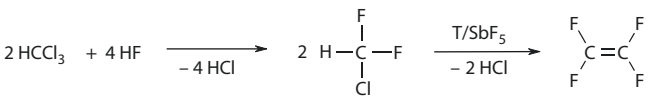


Abb. 22.33 Herstellung des Monomers Tetrafluorethylen aus Chloroform und Fluorwasserstoff

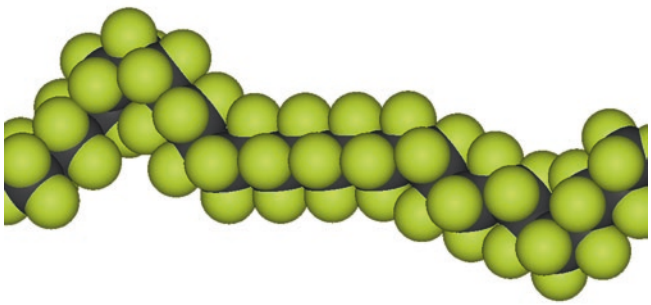


Abb. 22.34 PTFE – Fluorsubstituenten schützen das Polymerrückgrat vor Chemikalienangriff (© Benjah-bmm27 – PTFE-3D, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PTFE-3D-vdW.png)

weiterverarbeitet werden kann, wird es zu Feinpulver mit einer mittleren Korngröße von 25 µm aufgemahlen.

Die Polymerisation ist stark exotherm und kann explosionsartig verlaufen. Der resultierende Druck baut sich dabei innerhalb von Sekunden auf und würde den Polymerisationsreaktor zerstören, wenn dieser nicht mit einer Berstscheibe, einer Art Überdruckventil, für den Fall der Fälle geschützt wäre.

22.2.6.2 Eigenschaften

PTFE ist ein milchig-weißer Thermoplast von wachsartiger Konsistenz. Durch die Perfluorierung, d. h. alle H-Atome sind durch F-Atome ersetzt, wird das Kohlenstoffrückgrat nahezu hermetisch abgedeckt (Abb. 22.34) und ist somit nahezu chemisch resistent. Selbst Königswasser kann PTFE nichts anhaben; lediglich elementares Fluor und aufgeschmolzene Alkalimetalle reagieren mit PTFE. Außerdem ist die C-F-Bindung (Bindungsenergie 489 kJ/mol) aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Fluor extrem stabil, sodass kein Anlass für PTFE besteht, andere Bindungen einzugehen. PTFE ist ein teilkristalliner Thermoplast mit einem Kristallinitätsanteil von 70 %.

PTFE kann im Temperaturbereich von –250 bis +260 °C eingesetzt werden. Bei ca. +20 °C erfolgt eine Umorientierung des kristallinen Gefüges, was mit einer Volumenänderung von ca. 1 % einhergeht. Wichtige physikalische Eigenschaften sind in Tab. 22.7 wiedergegeben.

PTFE-Oberflächen sind extrem hydrophob und glatt, sodass andere Substanzen darauf so gut wie nicht anhaften und PTFE-Gegenstände mühelos gereinigt werden können (Abb. 22.35).

PTFE lässt sich aufgrund seiner hohen molaren Masse nicht wie gewöhnliche Thermoplaste aufschmelzen und extrudieren, sondern nur mittels Press- und Sintertechniken formen. Dazu

Tab. 22.7 Physikalische Eigenschaften von Polytetrafluorethylen. Aus: www.kern.de/de/richtwerttabelle

	Dichte [g/ml]	Schmelz-temp. [°C]	Max. Gebrauchstemp. [°C]	Glasübergangs-temp. [°C]	Ausdehnungskoeffizient [10^{-6}/°C]	Reißdehnung [%]	Zug-E-Modul [MPa]	Typ
PTFE	2,16	327	260	127	170	350	420	TT

TT: teilkristalliner Thermoplast

Abb. 22.35 Der Klassiker – Bratpfannen mit Teflon®-Antihaftbeschichtung erlauben, nahezu fettfrei zu braten (© Coprid/Fotolia)

wird es bei Raumtemperatur bei 300 bar zu einem „Grünling" einfacher geometrischer Form verdichtet. Danach wird langsam im Heißluftofen auf 380 °C erwärmt. Bei 342 °C geht das PTFE in den amorphen Zustand über, wodurch sich aus dem kompaktierten Grünling ein homogenes PTFE-Formteil oder -Block bildet. Daraus können durch mechanisches Bearbeiten wie Schneiden, Schälen, Fräsen, Bohren, Spanen etc. weitere Formteile gefertigt werden.

22.2.6.3 Anwendung

Die wohl bekannteste Anwendung sind Teflon®-Antihaftbeschichtungen für Bratpfannen (Abb. 22.35). Das Bratgut schwimmt quasi auf einem Luftpolster in der Pfanne, sodass es nicht zu hartnäckigen Anbackungen kommt.

Im chemischen Anlagen- und Apparatebau werden PTFE-beschichtete Reaktionsgefäße und Rohrleitungen für hochkorrosive Chemikalien verwendet. Rührerwellen, Dichtringe, Rohrverbindungen, Ventile, Ventilringe, Schläuche etc. werden ebenfalls aus PTFE gefertigt. Seit den 1980er Jahren werden hauchdünne, expandierte sogenannte ePTFE-Textilmembranen (GORE-TEX®) für Funktionskleidung verwendet, da ihre Poren Wasserdampf entweichen, aber Regenwasser nicht eindringen lassen (Abb. 21.20). Auch in der Architektur findet PTFE Einsatz (Abb. 22.36).

22.2.7 Silicone – Kautschuk von hoher Elastizität und Chemikalienbeständigkeit

Bisher haben wir nur Makromoleküle mit einem Rückgrat aus Kohlenstoffatomen kennengelernt. Das Rückgrat von Siliconen dagegen besteht aus alternierenden Silicium- und Sauerstoffatomen (Abb. 22.37). Silicium als vierbindiges Element trägt

Abb. 22.36 Autostadt Wolfsburg – PTFE-Membrandach als Eye-Catcher und Witterungsschutz (© GRAFT Gesellschaft von Architekten mbH/Tobias Hein, Berlin)

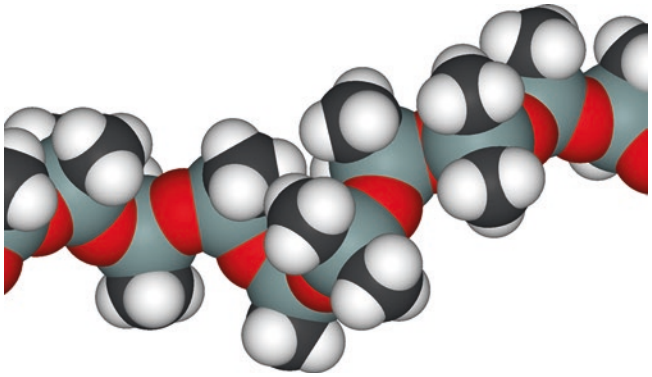


Abb. 22.37 Polydimethylsiloxan [-O-Si$(CH_3)_2$]$_n$, (C – schwarz, H – weiß, O – rot, Si – grau, © Benjah-bmm27 – Silicone-3D, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silicone-3D-vdW.png)

zusätzlich zwei Alkylreste, üblicherweise Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen, sodass die repetierende Monomereinheit eines Silicons eine Siloxaneinheit ($-R_2Si-O-, R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) ist.

Der englische Chemiker Frederic Kipping führte in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts die Bezeichnung Silicone in Anlehnung an Ketone ein. Im Gegensatz zu Ketonen ($R_2C{=}O$, ▶ Abschn. 17.3.1) weisen Silicone allerdings keine Si=O-Doppelbindungen auf.

22.2.7.1 Industrielle Herstellung

Die Monomere werden nach dem sogenannten Müller-Rochow-Verfahren hergestellt. Dazu wird elementares Silicium mit einer Korngröße von 50–250 µm und einem Reinheitsgrad > 97 % mit dem Gas Chlormethan bei 300 °C umgesetzt. Katalytische Mengen Kupfer beschleunigen die Reaktion. Das resultierende, flüssige Reaktionsgemisch besteht aus ca. 70 % Dichlordimethylsilan und zu 30 % aus einfach, dreifach und vierfach methylierten Silanen (Abb. 22.38). Durch mehrfache Destillation werden die Silane voneinander getrennt.

Hydrolyse der Chlorsilane ergibt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Silanole, welche unter Wasserabspaltung zu Siliconen (chemisch: Siloxane) weiter kondensieren. Die intermediär entstehenden Dimethylsilandiol [$(CH_3)_2Si(OH)_2$] und Trimethylsilanol [$(CH_3)_3Si$-OH] kondensieren spontan, da die resultierende Si-O-Bindung äußerst energiearm und somit stabil ist. Abbildung 22.39 zeigt, dass Dimethylsilandiol wegen seiner Bifunktionalität als Mittelglied zu Kettenwachstum führt, während Trimethylsilanol die Kondensationsreaktion terminiert. Methylsilantriol dagegen dient als Verzweigungs- oder Vernetzungsglied für Silicone.

In Abb. 22.40 ist die idealisierte Kondensationsreaktion für Polydimethylsiloxan aufgeführt. Die molare Masse des Silicons kann über das stöchiometrische Verhältnis von Dichlordimethylsilan zu Chlortrimethylsilan gesteuert werden. Silicone können molare Massen von mehr als 1.000.000 g/mol aufweisen.

22.2.7.2 Physikalische Eigenschaften

Silicone verfügen gleichzeitig über anorganischen (Si-O-Rückgrat) und organischen (Alkylseitenketten) Charakter. Die anorganische Polymerkette sorgt für Wärmebeständigkeit bis 200 °C. Die organischen Seitenketten verleihen Siliconen Flexibilität und hydrophoben Charakter.

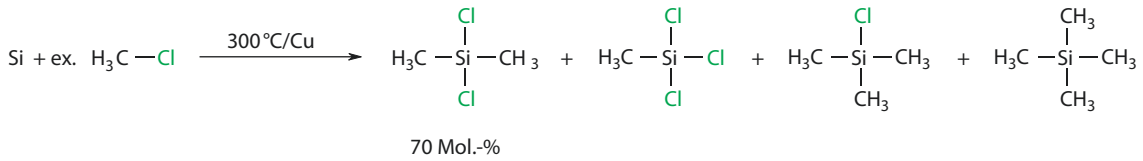


Abb. 22.38 Müller-Rochow-Synthese: Herstellung von Chlormethylsilanen aus elementarem Silicium

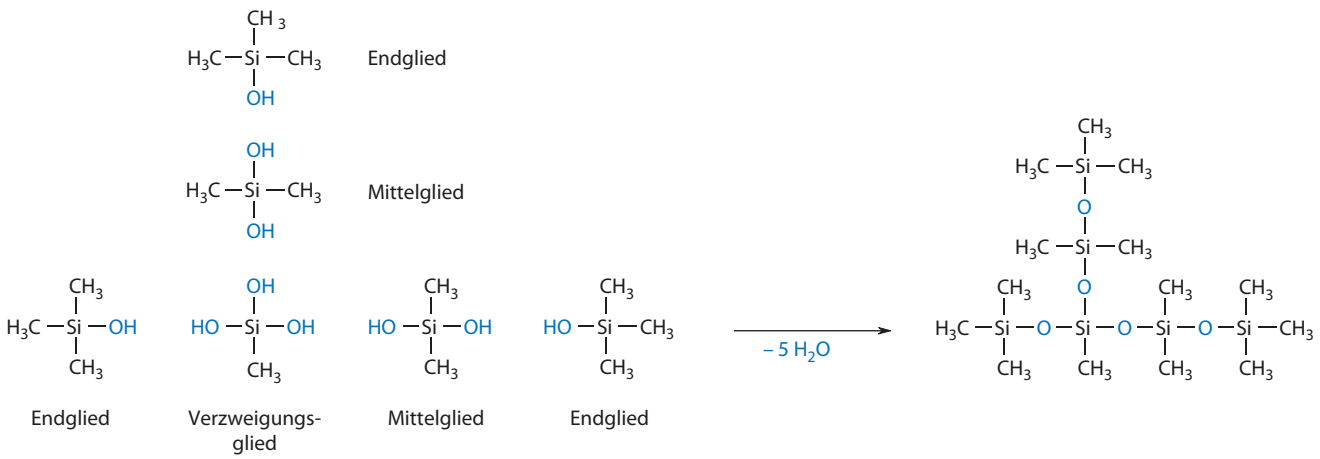


Abb. 22.39 Aufbau eines verzweigten Siloxans aus verschiedenwertigen Silanolen

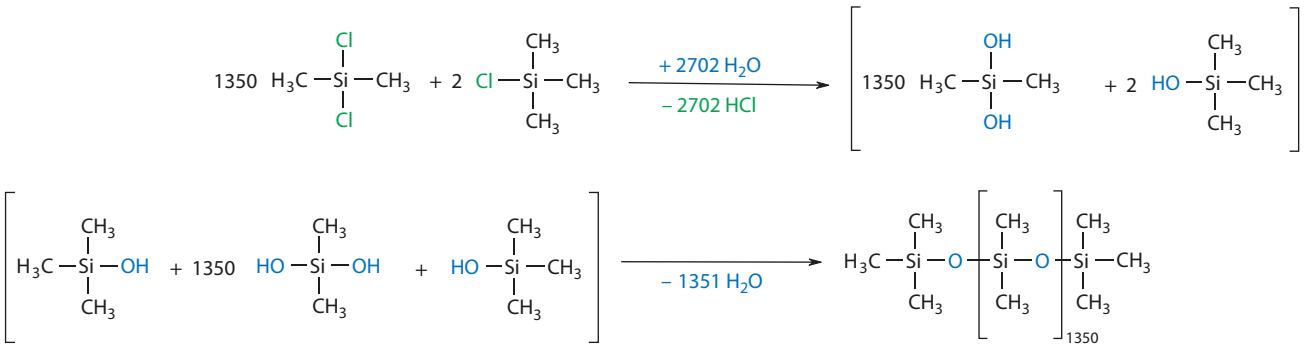


Abb. 22.40 Kondensation von Dichlordimethylsilan zu Polydimethylsiloxan (Silicon)

Silicone können durch Variation des Polymerisationsgrades (n), der organischen Seitenketten (R) und des Vernetzungsgrades bezüglich ihrer Materialeigenschaften maßgeschneidert werden. Man schätzt, dass über 20.000 verschiedene Siliconprodukte weltweit vertrieben werden.

22.2.7.3 Anwendung

Siliconöle weisen eine molare Masse bis zu 150.000 g/mol und einen Polymerisationsgrad von weniger als 2000 auf. Es handelt sich um wasserklare, farblose, geruchsfreie, stark wasserabweisende Flüssigkeiten mit einer Dichte von 0,75–1,06 g/ml. Siliconöle finden Verwendung als temperaturstabile Hydrauliköle und wegen ihres geringen Dampfdrucks als Pumpenöle für Ultravakuumpumpen. Weitere Anwendungen sind Stoßdämpferöle, Trennmittel, Transformatorenöle, Entschäumer, Kupplungsöle, Bremsflüssigkeiten, Heizflüssigkeiten, Poliermittelzusatz für Autolacke und Möbel. Siliconfette, die im Temperaturbereich von –60 bis +200 °C als Schmiermittel dienen, werden aus Siliconölen durch Zusatz von Füllstoffen hergestellt.

Siliconkautschuke sind gering vernetzte Polydimethylsiloxane mit gummielastischem Charakter. Das Kautschukverhalten bleibt über den Temperaturbereich von –50 bis +200 °C und kurzzeitig sogar bis 300 °C erhalten. Allgemein wird zwischen hochtemperatur- (HTV) und raumtemperaturvernetzenden (RTV) Siliconkautschuken unterschieden. RTV-1-Siliconkautschuke sind einkomponentige, anwendungsfertige Silicone, die durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit aushärten.

Siliconkautschuke werden als Dichtmassen (Abb. 22.41) im Fensterbau, Beschichtungen, Klebstoffe in der Automobilindustrie sowie als Imprägnierungen in der Textilindustrie verwendet. RTV-2-Siliconkautschuke sind zweikomponentig und vernetzen nach dem Vermischen der beiden Komponenten. Aus RTV-2-Siliconen werden Abdruckmassen, Dichtungen, elektrisches Isolationsmaterial etc. gefertigt. Aus elastischem Siliconkautschuk werden auch Babyschnuller angefertigt (Abb. 22.42).

Siliconharze enthalten viele trifunktionelle Struktureinheiten wie Methylsilantriol [$CH_3Si(OH)_3$], sind also engmaschig vernetzt. Durch Kombination mit anderen Polymeren können Hafteigenschaften, Witterungsbeständigkeit etc. den Anforderungen angepasst werden. Siliconharze dienen zur Elastifizierung und Verbesserung der Wetterbeständigkeit von Lacken. Weitere Anwendungsgebiete sind Tränklacke für Elektrowicklungen, Hydrophobierungsmittel im Bautenschutz und Fassadenfarben.

Abb. 22.41 Silicondichtstoff zum Verfugen und Abdichten von Anschluss- und Bewegungsfugen (© Achim Hering – Caulking, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Caulking.jpg)

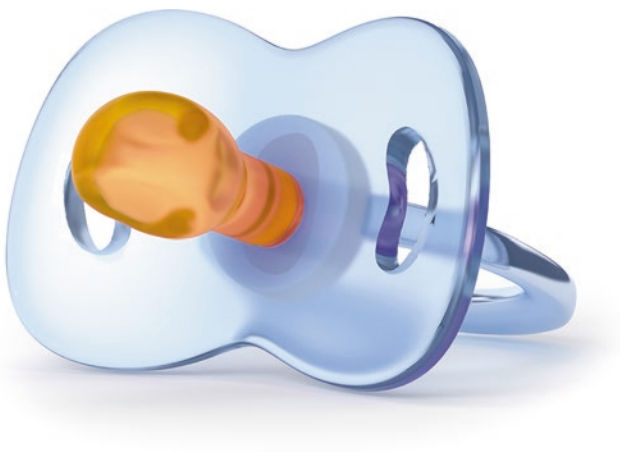


Abb. 22.42 Schnuller aus elastischem Siliconkautschuk (© jalcaraz/Fotolia)

22.2.8 Polyethylenterephthalat (PET) – Textilfasern, Filme, Flaschen

Polyethylenterephthalat (PET) wurde 1941 von der Fa. Calico Printers, USA, als Rohstoff für Textilfasern entwickelt. Die kommerzielle Nutzung wurde von den Lizenznehmern DuPont und ICI in den 1950er Jahren vorangetrieben. Bekannte Handelsmarken für die synthetische Faser waren und sind Diolen® und Trevira®. Weitere Meilensteine wurden in den 1960er Jahren mit Folien aus PET und in den 1970er Jahren mit PET-Gefäßen gesetzt. Heute sind Getränkeflaschen aus PET in jedem Supermarkt anzutreffen.

Polyethylenterephthalat ist ein thermoplastischer Polyester. Der weltweite Bedarf von PET beträgt 55 Mio. Jahrestonnen, was PET zu einem Massenkunststoff macht. Die Herstellung erfolgt gemäß Abb. 22.43.

22.2.8.1 Industrielle Herstellung

Es gibt zwei großtechnische Verfahren zur Herstellung von PET. Beide Verfahren verlaufen über das Zwischenprodukt Diethylenglycolterephthalat. Das Umesterungsverfahren geht dabei von Dimethylterephthalat aus, das im Autoklaven mit Ethylenglycol verschmolzen wird. Nach eineinhalb Stunden Reaktionszeit bei 200 °C unter Einsatz einer katalytischen Menge Zinkacetat ist sämtliches Methanol durch Ethylenglycol ausgetauscht. Seit 1975 kann auch Terephthalsäure direkt mit Ethylenglycol bei 240 °C unter Wasserabspaltung zu Diethylenglycolterephthalat verestert werden (Abb. 22.43).

Das nach beiden Verfahren erhaltene Diethylenglycolterephthalat wird anschließend drei Stunden lang bei 280 °C unter Vakuum in Gegenwart von katalytischen Mengen Antimontrioxid (Sb_2O_3) kondensiert. Das freigesetzte Ethylenglycol wird an Kühlern auskondensiert und dem Reaktionsgemisch entzogen. Die Polykondensation wird nach Erreichen der gewünschten Viskosität abgebrochen. Die Restfeuchte des Kondensatgemisches beträgt dann weniger als 0,01 % und kann mit Vakuumtrockner noch weiter auf 0,004 % abgesenkt werden. Der Polymerisationsgrad beträgt zwischen 100 und 200, was einer molaren Masse von 20.000–40.000 g/mol entspricht.

22.2.8.2 Physikalische Eigenschaften

Im Wesentlichen werden zwei Versionen von Polyethylenterephthalat unterschieden: amorphes (A-PET) und kristallines (K-PET). K-PET weist einen Kristallisationsgrad bis zu 70 % auf, sodass sein Schmelzpunkt höher als von amorphen PET ist. K-PET ist verschleißfester und maßbeständiger und verfügt über polierbare Oberflächen. A-PET weist dagegen hohe Zähigkeit und Transparenz auf (Tab. 22.8).

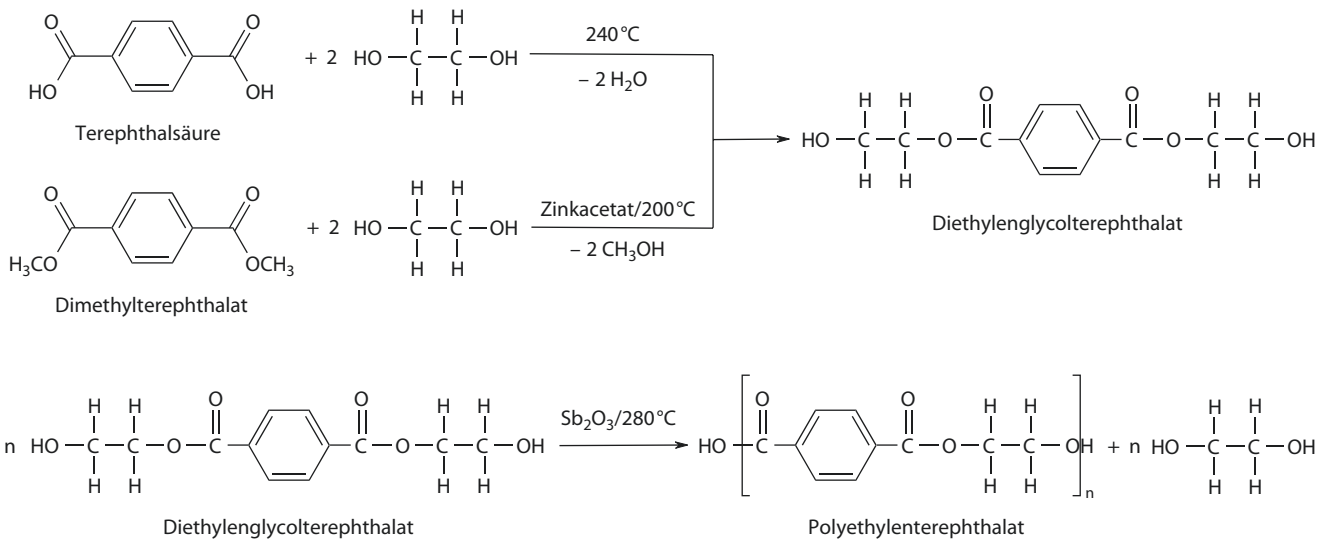


Abb. 22.43 Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) durch Polykondensation

Tab. 22.8 Physikalische Eigenschaften von Polyethylenterephthalat. Daten aus: www.kern.de/de/richtwerttabelle

	Dichte [g/ml]	Schmelztemp. [°C]	Max. Gebrauchstemp. [°C]	Glasübergangstemp. [°C]	Ausdehnungskoeffizient [10^{-6}/°C]	Reißdehnung [%]	Zug-E-Modul [MPa]	Typ
A-PET	1,34	230	100	86	70	300	2200	AT
K-PET	1,40	250	100	98	70	70	2800	TT

AT: amorpher Thermoplast, TT: teilkristalliner Thermoplast

Abb. 22.44 Heimtextilien aus Polyesterfasern (© Trevira® GmbH)

22.2.8.3 Anwendung

Polyesterpolymere wie PET können zu Textilfasern (Markennamen Trevira®, Diolen®) versponnen werden (Abb. 22.44). Textilien aus Polyester sind knitterarm, schnelltrocknend und nehmen so gut wie kein Wasser auf. Sie eignen sich für alle textilen Anwendungen, u. a. für Heimtextilien, Funktionsbekleidung oder technische Textilien. Des Weiteren können seit den 1960er Jahren aus PET reißfeste Folien produziert werden, die als Filmträgerstreifen, Reprofilme, Magnettonträger, Trennfolien für Elektrokondensatoren etc. verwendet wurden und werden. PET-Folien sind weichmacherfrei, physiologisch unbedenklich und bis 150 °C temperaturbeständig, sodass sie für Kochbeutel, Bratfolien und Verpackungen für Lebensmittel zur Mikrowellenaufbereitung eingesetzt werden können.

Letztendlich gelang es in den 1980er Jahren, Trinkflaschen aus PET durch Spritzblasformen (▶ Abschn. 23.2.3) herzustellen. Hohe Gasdichtigkeit, Transparenz, geringe Dichte und hohe Bruchstabilität macht PET zum Material der Wahl für Mehrwegflaschen, sodass dies heute mit Abstand die wichtigste Anwendung für PET ist. Weltweit werden fast alle Flaschen für Softdrinks aus PET gefertigt (Abb. 22.45).

Aus PET können durch Spritzguss auch verschleißfeste Maschinenteile wie Kupplungen, Gleitlager, Zahnräder, Abdeckhauben, Türgriffe, Sterilisationsbehälter, Gerätechassis etc. gefertigt werden.

Abb. 22.45 Softdrinks in PET-Flaschen stehen in jedem Supermarkt (© CocaCola GmbH)

22.2.9 Polyamide – Nylonstrümpfe, ein weltweiter Erfolg

Am 15. Mai 1940 begann eine neue Zeitepoche in der Damenmode. Nylon® erblickte das Licht der Welt. Die Fa. DuPont verkaufte an einem einzigen Tag mehrere Millionen Damenstrümpfe, sog. „Nylons", hergestellt aus vollsynthetischen Fasern.

Nylon® ist chemisch betrachtet ein Polyamid. Polyamide (PA) entstehen durch Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren unter Ausbildung von Säureamidbindungen (-COO-NH-) und Wasserabspaltung. Im speziellen Fall von PA 6.6 sind es die Monomere Hexan-1,6-diamin (Hexamethylendiamin) und Adipinsäure (Abb. 22.46). Generell steht nach DIN EN ISO 1043-1 „Kunststoffe – Kennbuchstaben und Kurzzeichen" die erste Ziffer für die Anzahl der Kohlenstoffatome des Diamins

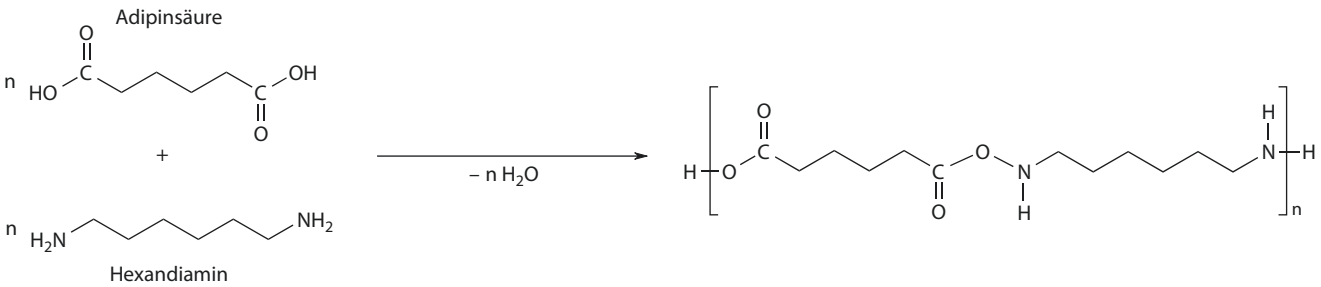


Abb. 22.46 Synthese von Polyamid 6.6 (Nylon® 6.6) aus Adipinsäure und Hexan-1,6-diamin

Abb. 22.47 Mauerdübel werden aus Polyamid hergestellt (© Björn Wylezich/Fotolia)

und die zweite Ziffer für die Anzahl der Kohlenstoffatome der Dicarbonsäure.

Die Weltjahresproduktion an Polyamiden beträgt derzeit ca. 7 Mio. Tonnen, wovon 5 Mio. Tonnen zu Fasern versponnen werden. Weitere 2 Mio. Tonnen werden als Formteile, z. B. in der Automobilindustrie und Bauindustrie, benötigt (Abb. 22.47).

22.2.9.1 Industrielle Herstellung

PA 6.6 (Nylon® 6.6)

Polyamid 6.6 entsteht durch Polykondensation aus den zweiwertigen Monomeren Adipinsäure und Hexan-1,6-diamin. Um hohe Polykondensationsgrade zu erzielen, ist das Einhalten des stöchiometrischen Verhältnisses der beiden Monomere zwingend erforderlich. Eine Abweichung lediglich um ein Prozent reduziert die molare Masse des Polykondensats auf die Hälfte (Abb. 22.8). Glücklicherweise kristallisieren die beiden Monomere aus einer Lösung als 1:1-Salz aus, sodass die passende Stöchiometrie gewährleistet ist.

Eine 70 %ige Schlämme des Adipinsäure-Hexan-1,6-diamin-Salzes wird dann im Vorreaktor bei 25 bar und 220 °C unter Schutzgas teilkondensiert. Anschließend wird im Hauptreaktor durch Schmelzkondensation bei 275 °C die Reaktion bis zu einer definierten Viskosität der Schmelze weitergeführt. Schlämm- und Kondensationswasser werden durch Druckentspannung aus der Schmelze entfernt und letztendlich die noch reaktiven Enden des Polykondensats mit Essigsäure geblockt.

Zum Ziehen von Einzelfäden wird die Polyamid 6.6-Schmelze durch eine Düse mit 50 Öffnungen gepresst. Die gezogenen Fäden erstarren im Luftkanal und werden beim Aufwickeln um das Vier- bis Fünffache gestreckt.

Perlon® 6 (Nylon® 6)

Es muss ein ziemlicher Schock für die DuPont-Manager gewesen sein, als sie 1938 in Berlin der I.G.-Farben Lizenzen zur Herstellung von Nylon® 6.6 anboten und mit Kunstgarn und Gewirke aus Perlon® konfrontiert wurden. Wie konnte das nur passieren, obwohl DuPont ihr Knowhow durch breit abgefasste Patente geschützt hatte?

Perlon® wird aus Caprolactam hergestellt – ein Monomer, das Carothers, der geniale Entwickler von DuPont, explizit als unbrauchbar zur Herstellung von Polyamiden abgestempelt und in den Patenten nicht berücksichtigt hatte. Der I.G.-Farben-Chemiker Paul Schlack nutzte diese Lücke und gab sich mehr Mühe mit Caprolactam, was letztendlich mit Erfolg gekrönt wurde.

Industriell wird zur Herstellung von Polyamid 6 (PA 6) eine 85–%ige µ-Caprolactamlösung bei 75 °C zuerst hydrolysiert, dann bei 275 °C polymerisiert und abschließend granuliert (Abb. 22.48).

Im Unterschied zu Nylon® 6.6 wird für Perlon® ein Monomer mit zwei *unterschiedlichen* chemischen Funktionen

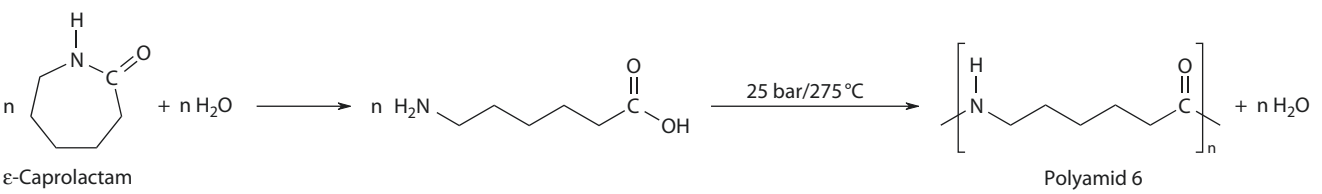


Abb. 22.48 Polymerisation von ε-Caprolactam zu Polyamid 6

Tab. 22.9 Physikalische Eigenschaften unterschiedlicher Polyamide. Aus: www.kern.de/de/richtwerttabelle

PA	Dichte [g/ml]	Schmelztemp. [°C]	Max. Gebrauchstemp. [°C]	Glasübergangstemp. [°C]	Ausdehnungskoeffizient [10^{-6}/°C]	Reißdehnung [%]	Zug-E-Modul [MPa]	Typ
PA 6.6	1,14	260	100	55	70	40	3100/1300*	TT
PA 4.6	1,18	295	155	75	80	k. D. v.	3300	TT
PA 6	1,13	215	105	47	95	70	3000/1000*	TT

*feuchtes Polyamid; TT: teilkristalliner Thermoplast

an den Molekülenden verwendet, sodass Caprolactam-Moleküle miteinander polymerisieren können. Hier ist eine Analogie zur Kondensation von Aminosäuren (Monomer) zu Proteinen (Polymer) gegeben (► Abschn. 20.2.1.1).

22.2.9.2 Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften wichtiger Polyamide sind in Tab. 22.9 zusammengefasst.

PA 6, PA 4.6 und PA 6.6 sind teilkristalline Thermoplaste (TT). Sie verfügen über hohe Zähigkeit, Steifigkeit und Chemikalienbeständigkeit. Aufgrund ihrer Polarität (Säureamidbindungen) nehmen Polyamide bis zu 10 % Wasser reversibel auf, wodurch das Zug-E-Modul erheblich abnimmt (Tab. 22.9). Die Glasübergangstemperatur (► Abschn. 22.2.5.2) von trockenem PA beträgt typischerweise 70 °C, kann aber durch Wasseraufnahme auf 0 °C absinken. Die maximale Gebrauchstemperatur von Nylon® beträgt 100 °C, sodass Nylon®-Textilien nicht zu heiß gebügelt werden dürfen. Da Polyamid kaum knittert, muss aber ohnehin wenig zum Bügeleisen gegriffen werden.

Durch das Verstrecken von PA-Fasern nach dem Verspinnen orientieren sich die Polymerketten parallel zueinander, sodass sich aufgrund der hohen Polarität der Säureamidfunktion zahlreiche Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Polyamidmolekülen ausbilden, was die hohe Reißfestigkeit und Kristallinität von Polyamidfasern erklärt (Abb. 22.49).

22.2.9.3 Anwendung

Von Beginn an fand Polyamid 6.6 (Nylon® 6.6) als Textilfaser zur Herstellung von Nylonstrümpfen reißenden Absatz. Glanz, Elastizität, Knitterfreiheit und Reißfestigkeit überzeugten nicht nur die Damenwelt (Abb. 22.50).

Aufgrund seiner hohen Verschleiß- und Reißfestigkeit kann Polyamid auch zur Herstellung von Schrauben, Zahnrädern, Gleitlagern, Kraftstoffleitungen, Motorabdeckungen, Kletterseilen, Angelschnüren, Tennissaiten, Brillengestellen, Teppichböden, Zahnbürstenborsten etc. verwendet werden.

Die Kunstfaser Perlon® wurde anfänglich für Hochdruckschläuche für Flugzeugreifen und Fallschirme verwendet,

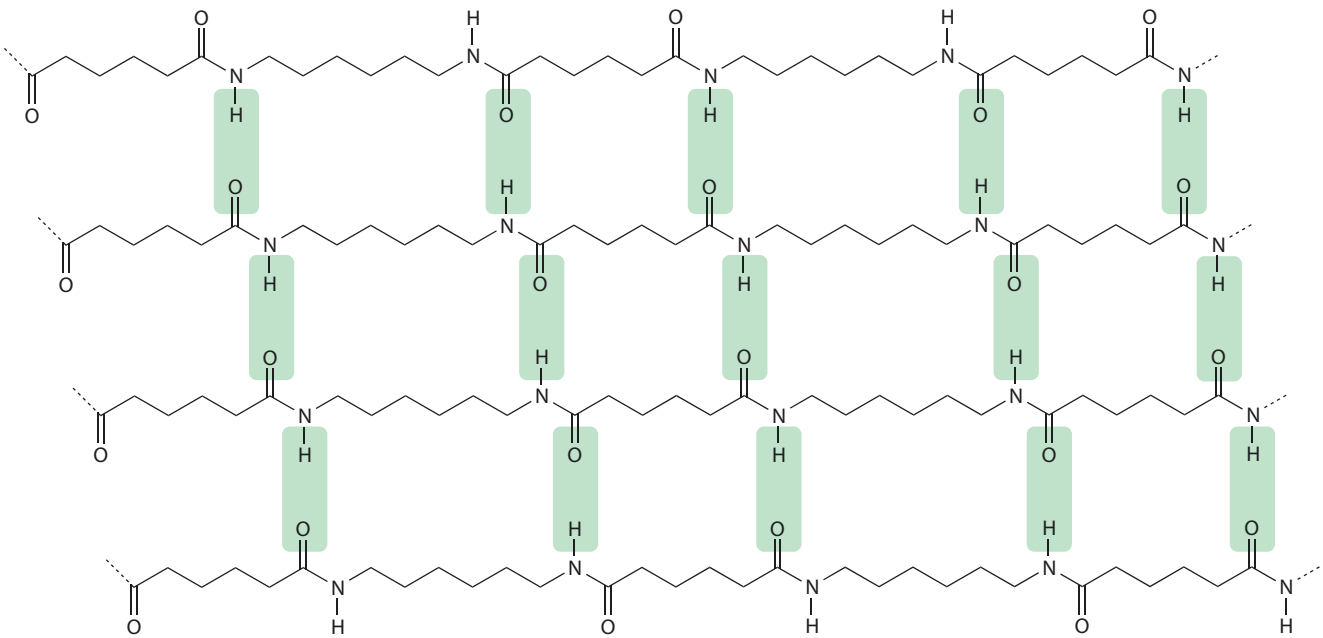


Abb. 22.49 Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Polyamidketten

Abb. 22.50 Nylonstrümpfe machen einen „schlanken Fuß" (© 9179126124/Fotolia)

Abb. 22.51 Otto Bayer, der Erfinder der PUR-Kunststoffe, demonstriert geschäumtes Polyurethan (© Bayer AG – Prof. Otto Bayer Polyurethan 1952, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1937_1952_Prof_Otto_Bayer_Polyurethan.jpg)

schließlich war ja Krieg. Erst 1949 konnte im Hoechst-Werk Bobingen bei Augsburg die Faserproduktion für zivile Anwendungen wie Damenstrümpfe aufgenommen werden. Bereits 1951 wurden in Westdeutschland 30 Mio. Strümpfe pro Jahr für damals unglaubliche 10 Mark pro Paar (Tagesverdienst eines Arbeitnehmers) verkauft werden.

22.2.10 Polyurethan (PUR) – Schaumstoffe, Beschichtungen, Lacke

Polyurethane (PUR) wurden erstmals 1937 bei der I.G.-Farben (heute Bayer) von Otto Bayer, der nicht mit der Gründerfamilie des Bayer-Konzerns verwandt war, durch Vermischen von Diisocyanaten (Härterkomponente) mit Butan-1,4-diol (Harzkomponente) im Labor hergestellt (Abb. 22.51). Es erforderte nochmals zehn Jahre Entwicklungsarbeit, bevor durch systematische Variation der Alkoholkomponente (Harz) Weich- und Hartschäume im großen Stil produziert werden konnten. Aufgrund ihres breiten Eigenschaftsspektrums gelangen heute weltweit jährlich ca. 15 Mio. Tonnen Polyurethanprodukte zur Anwendung.

Die klassischen Polyurethane entstehen durch Polyaddition (▶ Abschn. 22.1.3) von zweiwertigen Alkoholen und zweiwertigen Isocyanaten (Abb. 22.52). Die negativ geladenen Sauerstoffatome des Dialkohols addieren sich nucleophil (▶ Abschn. 17.2.4) an die positiv polarisierten Kohlenstoffatome der Isocyanatgruppen unter Ausbildung einer Urethanbindung (–O-CO-NH-).

22.2.10.1 Diisocyanate

Da sowohl die Alkohol- als auch die Isocyanatkomponente zweiwertig sind, entsteht bei äquimolarem Mischungsverhältnis eine polymere Kette. Im Unterschied zu Polykondensationsreaktionen (▶ Abschn. 22.1.2) werden bei Polyadditionen (▶ Abschn. 22.1.3) keine niedermolekularen Nebenprodukte abgespalten.

Aus Kostengründen werden bevorzugt aromatische Diisocyanate zur Produktion von Polyurethanen verwendet. Kommerziell am wichtigsten sind Toluoldiisocyanat (TDI) und Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), die jährlich im Millionentonnenmaßstab umgesetzt werden. TDI gelangt meist als Gemisch von 80 % 2,4-Toluoldiisocyanat und 20 % 2,6-Toluoldiisocyanat zum Einsatz (Abb. 22.53). MDI wird, abhängig von den gewünschten Eigenschaften des PUR, entweder als Gemisch aus 4,4′-Methylendiphenyldiisocyanat und 2,4′-Methylendiphenyldiisocyanat oder als isomerenreine Einzelkomponente verwendet.

Polyurethane, basierend auf aromatischen Diisocyanaten, haben den Nachteil, dass sie durch Sonnenlicht vergilben und somit z. B. als Decklacke ungeeignet sind. Deshalb werden in der Lackindustrie die UV-stabilen, aber teureren aliphatischen Diisocyanate Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI) verwendet.

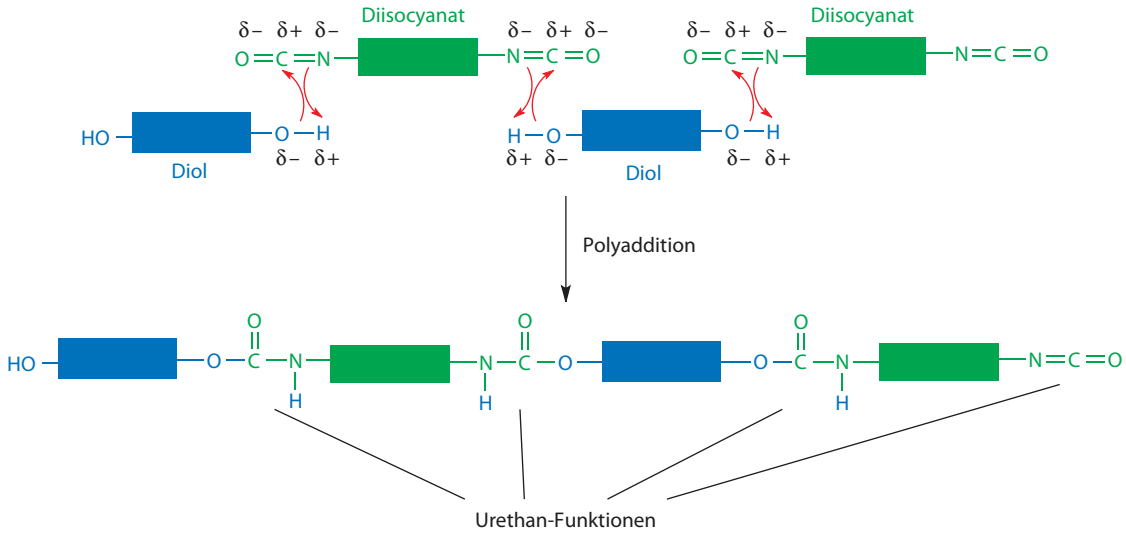


Abb. 22.52 Polyaddition von Diisocyanaten und Diolen zu Polyurethanen (PUR)

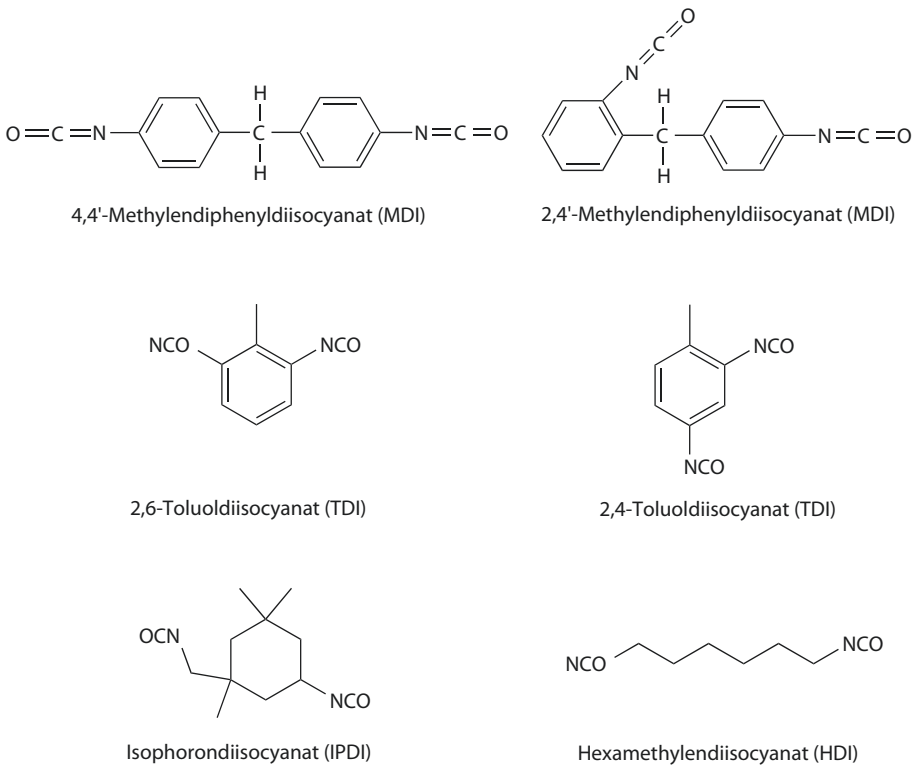
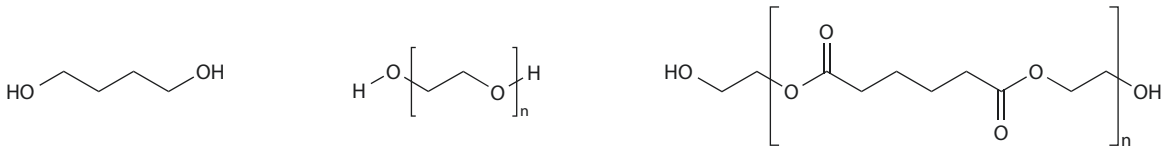


Abb. 22.53 Kommerziell bedeutsame Diisocyanate (Härterkomponente) für die Polyurethanherstellung

Insbesondere niedermolekulare Diisocyanate sind toxisch, sodass bei deren Verarbeitung entsprechende Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen. In der Praxis hat sich die Vorkondensation von TDI mit Diol im molaren Verhältnis von 2:1 zu höhermolekularen Präpolymeren bewährt. Diese weisen einen geringeren Anteil an Isocyanatgruppen auf und sind wesentlich weniger flüchtig als reines TDI.

22.2.10.2 Diole

Über die Diole (Harzkomponente) lassen sich mechanische Eigenschaften der Polyurethane steuern, z. B. Elastizität, Reißfestigkeit, Zusammendrückbarkeit etc. Je kürzer oder länger die organische Molekülbrücke (blauer Block, Abb. 22.52) zwischen den beiden Diolfunktionen ist, desto härter bzw. weicher sind die PUR-Schäume.



1,4-Butandiol Polyethylenglycol Dicarbonsäurediesterdiol

Abb. 22.54 Diole (Basiskomponente) zur Herstellung von Polyurethanen

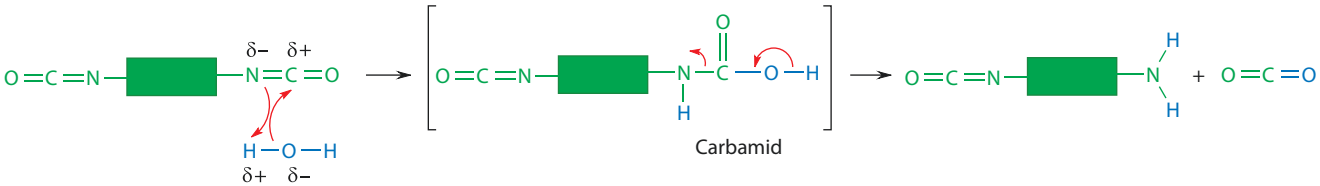


Abb. 22.55 Reaktion von Isocyanat mit Wasser zu Carbamid, das spontan in Amin und Kohlendioxid zerfällt

Für Hartschäume werden kurzkettige Diole wie Butan-1,4-diol eingesetzt. Bei der Herstellung von Weichschäumen greift man auf langkettige Diole wie Polyethylenglycol mit molaren Massen von 1000–12.000 g/mol ($n = 20 - 250$) oder langkettige Diesterdiole (Abb. 22.54) zurück.

Zur Vernetzung werden höherwertige Polyole, also Alkohole mit mehr als zwei Hydroxyfunktionen pro Harzmolekül verwendet. Je höher der OH-Anteil, desto lösemittelbeständiger und härter sind die resultierenden Polyurethane.

22.2.10.3 Herstellung und Anwendung

Hart- und Weichschäume machen mit 70 % den größten Anteil der PUR aus. Zur Schaumherstellung werden die beiden Komponenten Diisocyanat und Diol zusammen mit Schaumstabilisator, Füllmittel und etwas Wasser verrührt und das Gemisch innerhalb kürzester Zeit in die gewünschte Form gepresst, wo es dann aushärtet.

Dabei reagiert das mit der Diolkomponente eingebrachte Wasser mit einem Teil des Isocyanats zu labilem Carbamid, das unter Kohlendioxidabspaltung zerfällt (Abb. 22.55). Die resultierende Aminofunktion (-NH_2) reagiert analog zur Hydroxyfunktion des Diols mit restlichem Diisocyanat, sodass kein Abbruch der Polyadditionsreaktion eintritt. Das freigesetzte Kohlendioxid dient als Treibmittel für das noch weiche Polyurethan, wodurch sich Schaum ausbildet. Die endgültige Aushärtung ist nach zwei Tagen abgeschlossen. Alle Isocyanatfunktionen sind dann abreagiert, sodass vom fertigen PUR-Schaum keine gesundheitsgefährdende Wirkung ausgeht.

Die Elastizität der PUR-Schäume kann über das Diisocyanat-Diol-Verhältnis, die Kettenlänge und die Anzahl der Verzweigungsstellen insbesondere der Polyolkomponente (OH-Funktionen) variiert werden.

Hartschäume werden aus Präpolymeren von MDI, die mit kurzkettigen Diolen und Polyolen eng vernetzt und mit Gas geschäumt werden, hergestellt. Hartschäume (Duroplaste) werden zur Wärmedämmung von Gebäuden, Kühlschränken etc. oder für abriebfeste Schuhsohlen verwendet (Abb. 22.56).

Abb. 22.56 Abriebfeste PUR-Sohle eines Wanderschuhs (©Lupriflex)

Weichschäume dagegen sind leicht vernetzte PUR-Materialien aus TDI und langkettigen Diolen und Wasser als Treibmittel (Abb. 22.55). Aus Weichschäumen werden Matratzen, Polstermöbel, Komfortsitze etc. gefertigt (Abb. 22.57). Weitere Anwendungen zweikomponentiger PUR-Materialien (2 K-PUR) sind Bodenbeschichtungen, stoßfeste Lacke und Kleber für Bodenbeläge, Glas, Autoscheiben und Metalle. Lacke und Versiegelungen werden meist mit aliphatischen Diisocyanaten wie HDI und IPDI (Abb. 22.53) formuliert, da Polyurethane auf Basis aromatischer Isocyanate bei Lichteinstrahlung vergilben.

Einkomponentige PUR-Systeme (1 K-PUR) werden für Imprägnierungen, Versiegelungen und zur elastischen Abdichtung von Hoch- und Tiefbaufugen eingesetzt. Die Aushärtung erfolgt durch teilweise Reaktion des Präpolymers mit der Feuchtigkeit der Raumluft (Abb. 22.55). Die entstehenden Aminfunktionen

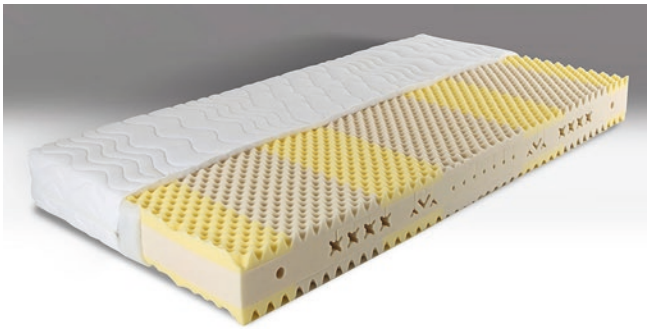


Abb. 22.57 Matratze aus PUR-Weichschaum (© Gerhard Nußbaumer/ Nussbaumer-Matratzen)

reagieren mit noch nicht abreagiertem Isocyanatfunktion zu PUR. Zur Vermeidung von Blasenbildung durch das anfallende CO_2 enthalten 1 K-PU-Dichtstoffmaterialien Calciumhydroxid ($(Ca(OH)_2)$), das mit dem gasförmigen Kohlendioxid zu festem Kalkstein ($CaCO_3$) abreagiert.

22.2.11 Epoxidharze – Klebstoffe, Gießharze, Verbundwerkstoffe

Epoxidharze sind Duroplaste, d. h. die Polymerketten sind engmaschig miteinander vernetzt. Die Eigenschaften von Epoxidharzen sind in weiten Grenzen variierbar, sodass Epoxidharze als Kleber, Bindemittel, Beschichtungsmaterial, Lacke, Oberflächenschutzsysteme etc. Verwendung finden. Der weltweite Bedarf an Epoxidharzen beträgt ca. zwei Mio. Tonnen pro Jahr.

Epoxidharze bilden sich durch Umsetzung einer Harz- mit einer Härterkomponente (Abb. 22.58). Über 90 % der Weltproduktion nutzen als Basiskomponente, auch als Harzkomponente bezeichnet, Bisphenol-A-Diglycidylether. Da das flüssige Bisphenol-A-Diglycidylether im Verdacht steht, krebserregend zu sein, wird nach Möglichkeit die weit weniger flüchtige, oligomere Form der Basiskomponente eingesetzt (Abb. 22.58, oben).

Leider wird in der Literatur die Basiskomponente ebenfalls als Epoxidharz bezeichnet. Um Verwirrung mit dem ausgehärteten Epoxidharz zu vermeiden, wird nachfolgend ausschließlich die Bezeichnung Basiskomponente verwendet.

Zur Bildung des Epoxidharzes wird die Basiskomponente mit der stöchiometrischen Menge Härterkomponente verrührt und anschließend verarbeitet (Abb. 22.59). Je nach Wahl der Härterkomponente kann die Aushärtephase wenige Minuten oder Tage betragen. Da die Epoxidharzbildung eine Polyadditionsreaktion ist, werden im Unterschied zur Polykondensation keine Moleküle abgespalten, sodass kaum Schwund auftritt.

22.2.11.1 Praxistipps

Damit das Epoxidharz komplett durchhärtet, muss unbedingt das vom Hersteller vorgegebene Mischungsverhältnis von Basis- und Härterkomponente eingehalten werden. Ansonsten verbleibt nicht abreagiertes Monomer im Epoxidharz, was zu geringer Festigkeit und klebrigen Oberflächen führen kann. Außerdem müssen Basis- und Härterkomponente (Abb. 22.60) sorgfältig vermischt werden, um Inhomogenitäten der Monomerkonzentrationen zu vermeiden. Deshalb wird meist nach dem ersten Anmischen in ein sauberes Gefäß umgetopft und nochmals durchmischt.

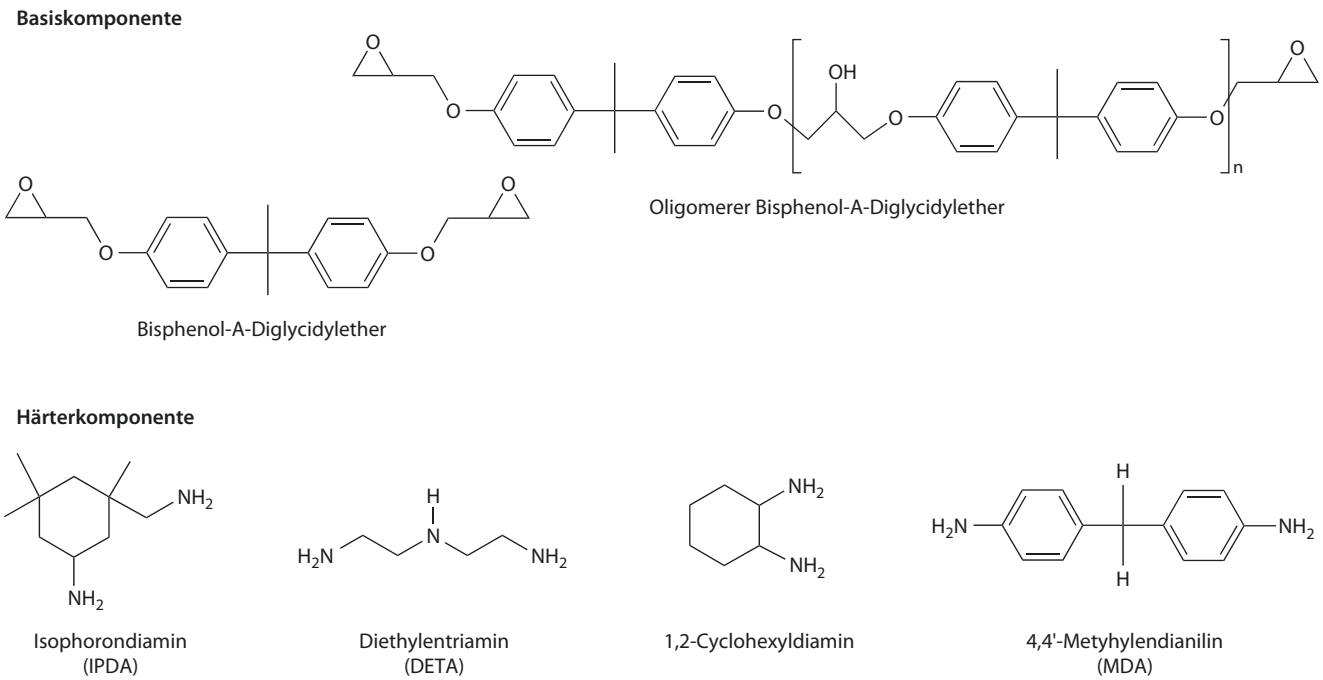


Abb. 22.58 Typische Basis- und Härterkomponenten zur Herstellung von Epoxidharzen

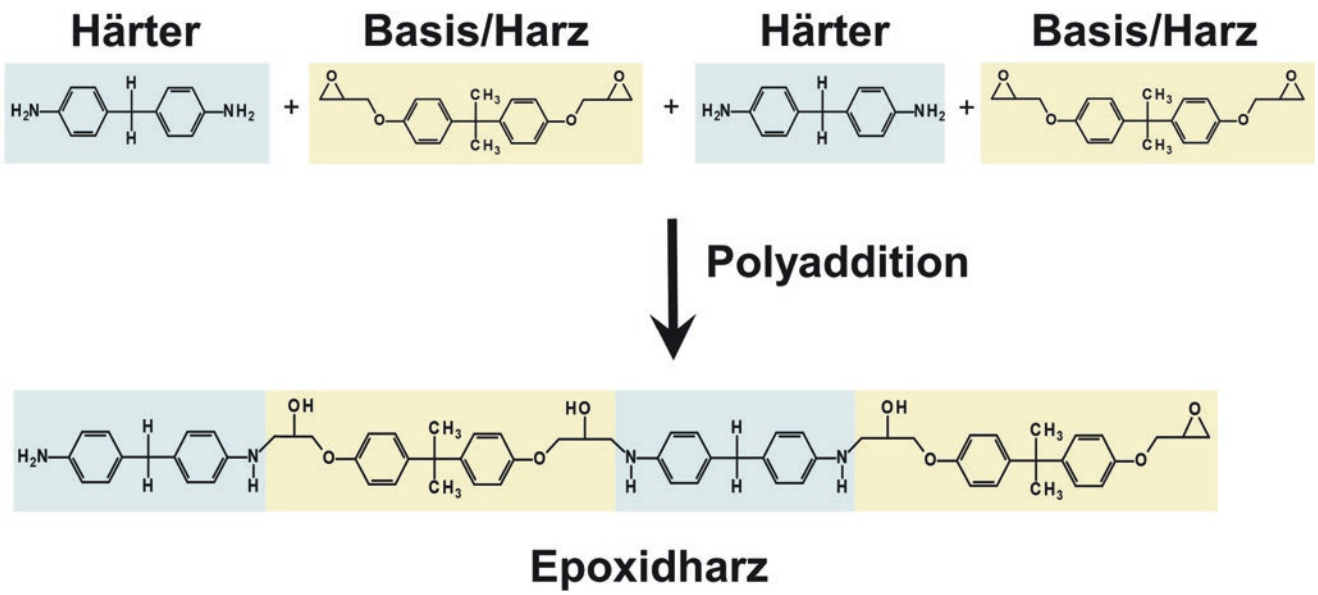


Abb. 22.59 Polyaddition von Bisphenol-A-Diglycidylether (gelb) mit Methylendianilin (blau) zu Epoxidharz

Die Epoxidharzbildung verläuft exotherm, d. h. unter starker Wärmeentwicklung. Um ein Entzünden der Reaktionsmischung oder eine Beeinträchtigung der Epoxidharzeigenschaften zu vermeiden, darf die Ansatzgröße nicht zu groß gewählt werden.

Während die Aushärtung mit aliphatischen Aminen bei Raumtemperatur mehrere Stunden dauert, kann sie mit Phthalsäure- oder Maleinsäureanhydrid oder aromatischen Aminen als Härterkomponente auf wenige Minuten verkürzt werden.

Abb. 22.60 Basis- (links) und Härterkomponente (rechts) eines 2 K-Epoxidharz-Klebstoffs (© Yuki Model-CN Development & Media)

22.2.11.2 Eigenschaften

Epoxidharze sind Duroplaste. Sie zeichnen sich durch hohe mechanische, chemische und thermische Beständigkeit aus. Epoxidharze haften ausgezeichnet auf den unterschiedlichsten Untergründen wie Kunststoffen, Metallen, Beton, Glas, Holz etc.

Die Stabilität der Epoxidharze kann über die Härterkomponente gesteuert werden. Aliphatische Amine verbessern die Chemikalien-, aromatische Amine die Lösemittelbeständigkeit. Um UV-Stabilität zu erzielen, müssen aliphatische Härter verwendet werden. Der Schwund beim Aushärten ist relativ gering, weshalb sich Epoxidharze als Vergussmaterialien eignen.

Epoxidharze sind nicht verträglich mit starken Säuren und Basen und sauerstoffhaltigen organischen Lösemitteln wie Ketonen und Aldehyden.

Epoxidharze sind in den letzten Jahren in die Diskussion gekommen, da sowohl die Basiskomponente Bisphenol-A-Diglycidylether als auch die Härterkomponenten (Polyamine) zu allergenen Reaktionen wie Hautausschlägen, Schleimhautreizungen, Atemnot etc. führen kann. Persönliche Schutzausrüstung wie Overall, Schutzbrille, Schürze, Nitrilhandschuhe, Nagelschuhe und geeignetes Werkzeug wie langstielige Rührer, Rakel etc. sind bei der Verarbeitung von Epoxidharzen zwingend vorzuschreiben, um eine Exposition so weit wie möglich zu verhindern.

22.2.11.3 Anwendung

Aushärtegeschwindigkeit, Chemikalienstabilität, Adhäsionshaftung, mechanische Beständigkeit und Verarbeitungsprofil von Epoxidharzen können in weiten Bereichen variiert werden, sodass Epoxidharze zahlreiche Anwendungen gefunden haben. So werden in der Baubranche epoxidharzbasierte Produkte zum Beschichten von Böden oder als Oberflächenschutz für Betone,

Abb. 22.61 Epoxidharzbeschichtete Industrieböden sind verschleißfest und einfärbbar (© aquariagirl1970/Shutterstock)

chemikalienstabile Fliesenkleber, Betonreparaturmörtel und zum Herstellen wasserdurchlässiger Einkornestriche (Abb. 22.62) eingesetzt.

2 K-Epoxidharzkleber dienen bei der Fertigung von Automobilen, Fahrrädern und Flugzeugen zum Fügen von Einzelteilen. Darüber hinaus werden Epoxidharze zum Vergießen von elektronischen Bauteilen wie Spulen und Transformatoren und als Korrosionsschutz im Schiffbau eingesetzt. Laminate aus Gewebe und Epoxidharzen (► Abschn. 23.1.5), sog. Faserverbundwerkstoffe, geben im Modell- und Schiffbau sowie im Sport Struktur und Festigkeit bei geringem Gewicht (Abb. 22.61).

22.3 Großtechnische Polymerisationsverfahren

Das Herstellverfahren beeinflusst die Eigenschaften von Polymeren. In der großtechnischen Produktion haben sich über die Zeit einige wenige Polymerisationsverfahren herauskristallisiert. Je nachdem, wie das Monomer im Reaktionsmedium vorliegt, wird zwischen Lösungs-, Emulsions-, Suspensions- und Substanzpolymerisation unterschieden. Zur schnellen Orientierung erfolgt vorab eine Kurzbeschreibung der einzelnen Verfahren:

Polymerisationsverfahren

- Bei der **Lösungspolymerisation** liegen sowohl die Monomer- als auch die entstehenden Polymermoleküle im Reaktionsmedium (Wasser, organisches Lösemittel) gelöst vor. Der Vorteil der Lösungspolymerisation liegt in der guten Wärmeabfuhr, der Nachteil im hohen Aufwand für die Abtrennung des Polymers vom Lösemittel.
- Bei der **Fällungspolymerisation** ist das Monomer anfänglich in der wässrigen Phase gelöst. Das resultierende Polymerisat fällt aus dem Reaktionsmedium aus und kann leicht separiert werden.
- Bei der **Emulsionspolymerisation** liegen große Monomertröpfchen fein emulgiert in Wasser neben Monomer in kleinen Tensidmicellen vor. Der Initiator löst sich in *Wasser* und startet dort die Polymerisation der im Wasser in geringen Mengen molekular verteilten Monomermoleküle. Mit der Zeit verlagert sich die Polymerisation in die Tensidmicellen und schreitet dort so lange fort, bis kein Monomer mehr von den Monomertröpfchen in die Micellen nachtransportiert werden kann, da alles Monomer verbraucht ist.
- Bei der **Suspensionspolymerisation** wird das Monomer durch Rühren als Tröpfchen in Wasser dispergiert. Der Radikalstarter löst sich nicht in Wasser, sondern nur in den *Monomertröpfchen*, sodass dort die Polymerisation erfolgt. Die entstehenden Polymerisatperlen lassen sich einfach vom Polymerisationsmedium abtrennen.
- Bei der **Substanzpolymerisation** erfolgt die radikalische Polymerisation ohne Lösemittel im reinen Monomer, also in Substanz. Die mit steigendem Umsatz stark ansteigende Viskosität und der damit verbundene geringe Abtransport der Polymerisationswärme stellen dabei das größte Problem dar.

22.3.1 Lösungspolymerisation – Monomer und Polymer liegen gelöst vor

Bei der Lösungspolymerisation sind sowohl Monomer als auch Radikalstarter und das entstehende Polymerisat im Lösemittel, das als Reaktionsmedium und Wärmetransportmittel dient, gelöst.

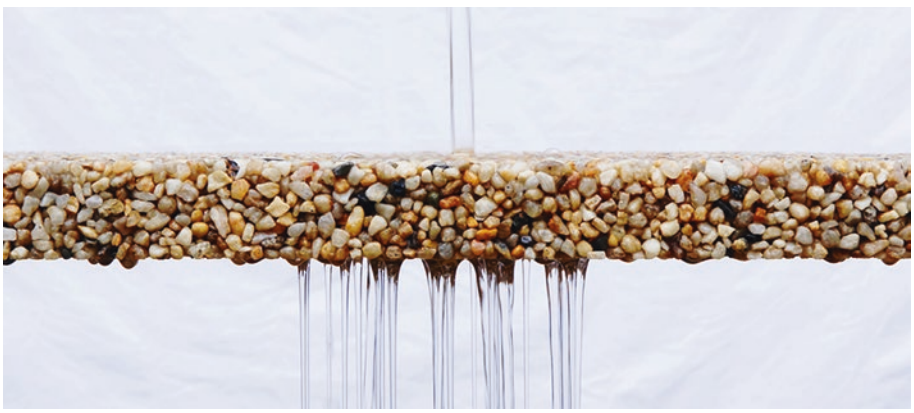


Abb. 22.62 Epoxidharzgebundener Drainestrich mit hoher Wasserdurchlässigkeit (© www.eska-drain.it@Andreas Rier)

Lösemittel, Monomer und Radikalstarter werden im Rührreaktor vorgelegt, verrührt und dann erwärmt. Der thermolabile Initiator zerfällt dabei in Radikale und startet die Polymerisation.

Der größte Vorteil der Lösungspolymerisation ist die geringe Viskosität des Reaktionsmediums, sodass die anfallende Polymerisationswärme von ca. 80 kJ/mol durch die Reaktorkühlung problemlos abgeführt werden kann. Dagegen ist die Abtrennung des Polymerisats aufwändig, sodass das Verfahren hauptsächlich zur Herstellung von Polymerlösungen verwendet wird, die dann direkt in der Lack- oder Klebstoffindustrie Verwendung finden. Wird das Polymer als Pulver benötigt, dann kann das Reaktionsmedium mit Spezialverdampfern mit umdrehenden Schnecken und Vakuumentgasung oder Sprühtrocknern (► Abschn. 22.3.5) entfernt werden.

Das Lösungspolymerisationsverfahren wird z. B. zur Herstellung von Ethylenvinylacetat- (EVA-) Copolymeren und für Polyalkene nach dem Niederdruckverfahren (► Abschn. 22.2.1.1) eingesetzt.

Das Fällungspolymerisationsverfahren ist eine Variante der Lösungspolymerisation. Zwar lösen sich Monomer und Radikalstarter im Lösemittel, das entstehende Polymerisat fällt jedoch mit zunehmendem Monomerumsatz aus dem Reaktionsmedium aus. Das Kunststoffpulver braucht dann nur noch abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Das abgetrennte Lösemittel wird aufbereitet und wieder verwendet. Nach dem Fällungspolymerisationsverfahren können PE-HD, PE-LLD, PVC, PTFE und Polyacrylnitril hergestellt werden.

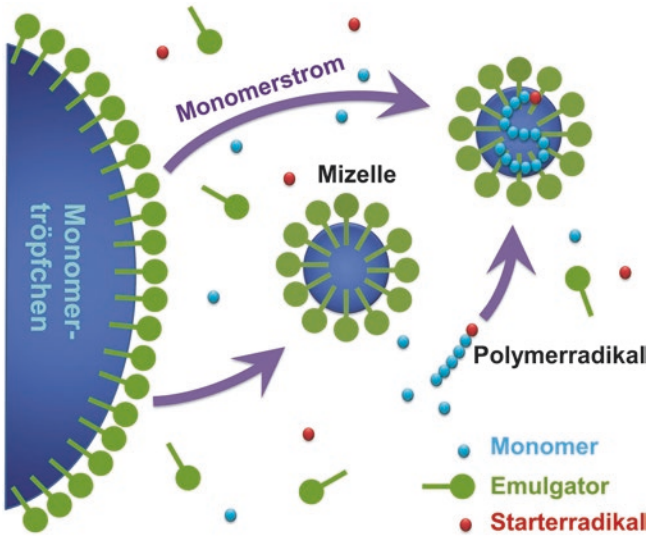
22.3.2 Emulsionspolymerisation – emulgiertes Monomer ergibt dispergiertes Polymer

Die radikalische Emulsionspolymerisation ist das wichtigste Polymerisationsverfahren. Bei der Emulsionspolymerisation wird zuerst der Emulgator (Tensid, ► Abschn. 19.4.2) in Wasser gelöst. Aus ca. 100 Tensidmolekülen bilden sich zahllose Emulgatormicellen von lediglich 0,01 µm Durchmesser. Emulgatormicellen sind kugelförmig angeordnete Tensidmoleküle, wobei der hydrophobe Teil des Tensids in das Kugelinnere zeigt und der hydrophile Kopf des Tensids der Wasserphase zugewandt ist (■ Abb. 22.63). Damit genügend Micellen vorliegen, werden 0,5–5 % Emulgator, bezogen auf die Monomermenge, zugegeben.

Anschließend wird das kaum wasserlösliche Monomer (30–60 % der Ansatzmenge) in das wässrige Reaktionsmedium eingerührt. Der Großteil des Monomers bildet – relativ gesehen – wenige 1–10 µm große, fein verteilte Tröpfchen (10^{13} Tröpfchen pro Liter). Darüber hinaus löst sich ein kleiner Teil der Monomermenge molekular im Wasser und in den Emulgatormicellen.

Der wasserlösliche Initiator (Peroxodisulfat, AIBN …) zerfällt nach Erwärmung der Polymerisationslösung in Radikale (10^{16} Radikale pro Liter und Sekunde). Dadurch entstehen im wässrigen Medium Polymerradikale, die zum überwiegenden Teil in die kleinen, aber zahlreichen Emulgatormicellen (10^{21} Micellen pro Liter) diffundieren und nur zum sehr geringen Teil in die großen, aber relativ wenigen Monomertröpfchen (■ Abb. 22.63).

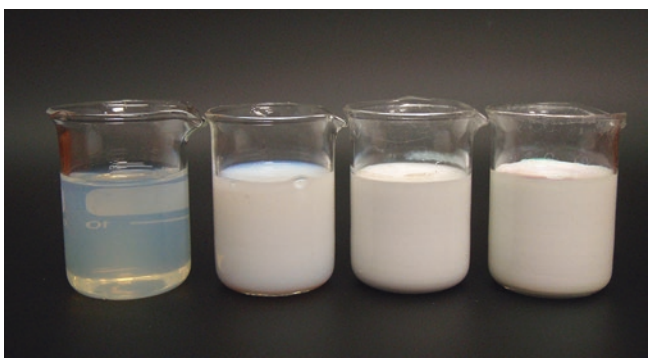
Die Polymerradikale reagieren mit Monomer in den Emulgatormicellen zu längeren Polymerradikalen, sodass die



■ **Abb. 22.63** Emulsionspolymerisation – die Polymerisation erfolgt in den Micellen

Monomerkonzentration in den Emulgatormicellen abnimmt. Da die Monomerkonzentration in der Emulgatormicelle mit der im Wasser und den großen Monomertröpfchen im Gleichgewicht steht, wird aus den Tröpfchen über die wässrige Phase Monomer in die Emulgatormicellen nachgeliefert. Mit zunehmender Zeit nimmt der Polymerisationsgrad in der Micelle immer mehr zu, sodass die Micelle bis auf 300 µm Durchmesser anwächst. Die Polymerisation kommt zum Stillstand, wenn sämtliches Monomer aufgebraucht ist, also keine Monomertröpfchen mehr vorhanden sind. Letztendlich wird eine Polymeremulsion (Latex) mit bis zu 60 % Feststoffgehalt erhalten (■ Abb. 22.64). Durch Säurezugabe kann die Emulsion gebrochen und das Polymer ausgefällt werden.

Nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren werden z. B. Polystyrol, PVC, Polyvinylalkohol und Styrol-Butadien-Copolymere erhalten. Vorteile des Verfahrens sind leichte Wärmeabführung und die direkte Verwendbarkeit der erhaltenen Emulsionen, sowie die hohe molare Masse des Polymers. Der Nachteil besteht in der Verunreinigung des Polymerisats mit Emulgator.



■ **Abb. 22.64** Polymerdispersionen mit ansteigendem Teilchendurchmesser (von links nach rechts) (© W. C. – Latices, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Latices.jpg)

22.3.3 Suspensionspolymerisation – Monomertröpfchen polymerisieren zu „Perlen“

Die Suspensionspolymerisation, auch als Perlpolymerisation bezeichnet, erfolgt in einem flüssigen Medium, meist Wasser, in dem weder Monomer noch Polymer löslich sind. Das Monomer wird zusammen mit dem monomerlöslichen Radikalstarter durch intensives Rühren im Reaktionsmedium fein dispergiert. Die Monomerteilchengröße beträgt abhängig vom Wasser-Monomer-Verhältnis und der Rührgeschwindigkeit zwischen 0,01 und 2 mm. Zugabe von 0,2 % Suspendierhilfsmitteln wie Polyvinylalkohol, Methylcellulose etc. – bezogen auf die Monomermenge – verhindert, dass die Monomertröpfchen wieder zusammenfließen oder sich an der Oberfläche ansammeln (aufrahmen).

Anschließend wird die Emulsion auf 80 °C erwärmt, wodurch der thermische Radikalstarter im Monomertröpfchen zerfällt und dort die Polymerisation auslöst. Zum Polymerisationsende fällt das Polymer in Form von „Perlen“ mit bis zu 1 mm Durchmesser an. Diese werden dann abzentrifugiert, gewaschen, getrocknet und zur weiteren Verwendung granuliert.

Zu Beginn der Polymerisation liegt eine Monomeremulsion vor, die mit fortschreitender Polymerisation in eine Polymersuspension übergeht. Im Unterschied zur Emulsionspolymerisation erfolgt die Polymerisation in den dispergierten Monomertröpfchen.

Insbesondere PVC, Polyvinylacetat und expandierbares Polystyrol werden nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellt. Im letzteren Fall wird während der Polymerisation Pentan als Treibmittel zugegeben, das von den Polystyrolperlen eingeschlossen wird. Werden nach erfolgter Polymerisation die mit Pentan gefüllten Perlen mit Wasserdampf erwärmt, blähen sich diese bis zum 50-fachen Volumen auf (► Abschn. 23.2.6, ◘ Abb. 22.24).

22.3.4 Substanzpolymerisation – Lösemittel nicht erforderlich

Die Substanzpolymerisation, auch als Masse- oder Blockpolymerisation bezeichnet, kommt ohne Lösemittel aus. Das Monomer selbst dient als Reaktionsmedium und Lösemittel für thermolabile Radikalstarter wie Azoisobutyronitril (AIBN). Gestartet wird die Polymerisation durch Erwärmen der Monomerlösung.

Probleme bereitet die Abfuhr der Polymerisationswärme, da mit zunehmendem Monomerumsatz die Viskosität der Polymerisationslösung stark ansteigt. Deshalb wird die Substanzpolymerisation meist zweistufig durchgeführt. So wird beispielsweise Styrol zuerst im Rührkessel bei 80 °C bis zu einem Monomerumsatz von 35 % vorpolymerisiert, wobei die Reaktionswärme noch durch Kesselkühlung abgeführt werden kann. Anschließend wird in einem Turmreaktor durch allmähliche Temperatursteigerung von 110 auf 220 °C die Polymerisation in dünnen Schichten auf großen Kühlflächen zu Ende geführt. Dadurch kann selbst im hochviskosen Zustand die Polymerisationswärme noch abtransportiert werden.

Das Substanzpolymerisationsverfahren gelangt zur Herstellung von Polymethylmethacrylat (Kammerverfahren, ► Abschn. 22.2.5.1), Polystyrol, Polyethylen und PVC zum Einsatz.

In ◘ Tab. 22.10 ist eine Übersicht über die einzelnen Polymerisationsverfahren gezeigt.

◘ Abbildung 22.65 zeigt am Beispiel Polyvinylchlorid den Einfluss des Polymerisationsverfahrens auf die Viskosität der Polymerisationslösung. Bei der Substanzpolymerisation

◘ **Tab. 22.10** Zusammenfassung der einzelnen Polymerisationsverfahren

Polymerisationsverfahren	Vorteile	Nachteile	Geeignet für folgende Polymere
Lösungspolymerisation	gute Durchmischung schnelle Wärmeabfuhr	Lösemitteleffekte Abtrennung des Lösemittels	PE-LE, PE-HD, PP, PS, PMMA, EVA, PA
Emulsionspolymerisation	gute Durchmischung schnelle Wärmeabfuhr hohe Reaktionsgeschwindigkeit hohe molare Massen	Verunreinigung des Polymers durch Emulgator und Hilfsstoffe hohe Kosten für die Polymeraufbereitung	PVC, PTFE, PS, Polyacrylate, Copolymere, EVA
Suspensionspolymerisation	gute Durchmischung schnelle Wärmeabfuhr geringere Kosten für die Polymeraufbereitung als beim Emulsionsverfahren	Verunreinigung des Polymers durch Hilfsstoffe, geringer Durchsatz	PE-LLD, PE-HD, PP, EPS, PVC, PTFE, PMMA
Substanzpolymerisation	hohe Produktreinheit keine Lösemitteleffekte hoher Durchsatz geringe Kosten für die Aufbereitung des Polymers	Belagsbildung am Reaktor hohe Viskositäten Durchmischungsprobleme Wärmeabfuhrprobleme	PE-LD, PE-HD, PP, PS, PMMA, EVA, PA

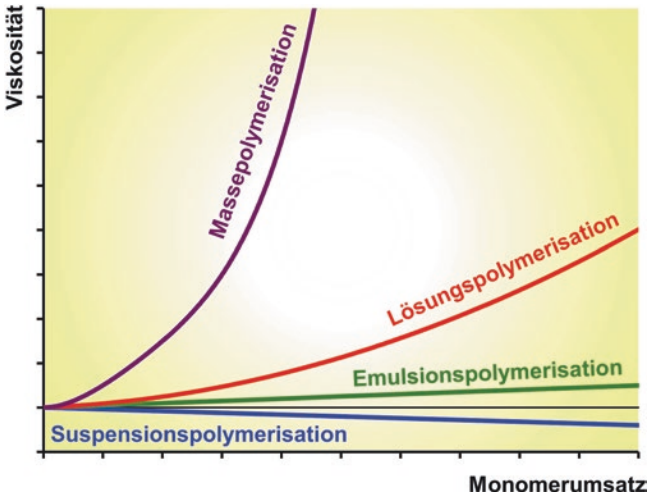


Abb. 22.65 Einfluss des Polymerisationsverfahren auf die Viskosität

(Massepolymerisation) nimmt die Viskosität mit zunehmendem Monomerumsatz rapide zu. Im Fall der Lösungspolymerisation erfolgt der Viskositätsanstieg nicht so schnell, da das Lösemittel die Polymerkonzentration und somit quasi auch die Viskosität verdünnt.

Bei der Suspensionspolymerisation wird so gut wie keine Viskositätsänderung beobachtet. Die Viskosität nimmt mit zunehmendem Umsatz sogar leicht ab, da das Rührwerk die festen Polymerkugeln verformt und nichtkugelige Suspensionen eine niedrigere Viskosität aufweisen als idealkugelförmige Suspensionen bei gleicher Konzentration. Die Praxis zeigt, dass während der Emulsionspolymerisation die Viskosität zwar leicht, aber nur unwesentlich zunimmt.

22.3.5 Sprühtrocknen – aus Polymerdispersionen werden Polymerpulver

Zur Überführung von Polymeremulsionen in Polymerpulver hat sich das kontinuierliche Verfahren der Sprühtrocknung bewährt. Ein Sprühtrockner besteht aus einem Turm, an dessen oberem Ende sich der Einlass für die Polymerisationsemulsion befindet und der von bis zu 220 °C heißer Luft durchströmt wird (Abb. 22.66b).

Die Polymeremulsion wird unter Druck über die Einlassdüse oder eine rotierende Zerstäuberscheibe in den Heißluftstrom eingedüst (Abb. 22.66a). Den zu Boden fallenden Emulsionströpfchen wird durch die Heißluft innerhalb Sekundenbruchteilen das Wasser entzogen, sodass Polymerpulver zu Boden rieselt. Letztendlich wird dieses mithilfe eines Zyklonabscheiders vom Luftstrom separiert.

Die Korngröße des Polymerpulvers hängt vom Konzentrationsgehalt und der Viskosität der Polymeremulsion, vom Einpressdruck, den Düsenöffnungen und der Rotationsgeschwindigkeit der Zerstäuberscheibe ab. Typischerweise bewegt sich die resultierende Korngrößenverteilung zwischen 20 und 200 µm.

Polyethylenvinylacetat (EVA) ist ein bekanntes Copolymer, das durch Sprühtrocknung als redispergierbares, d. h. in Wasser wieder auflösbares Kunststoffpulver hergestellt wird.

a

b

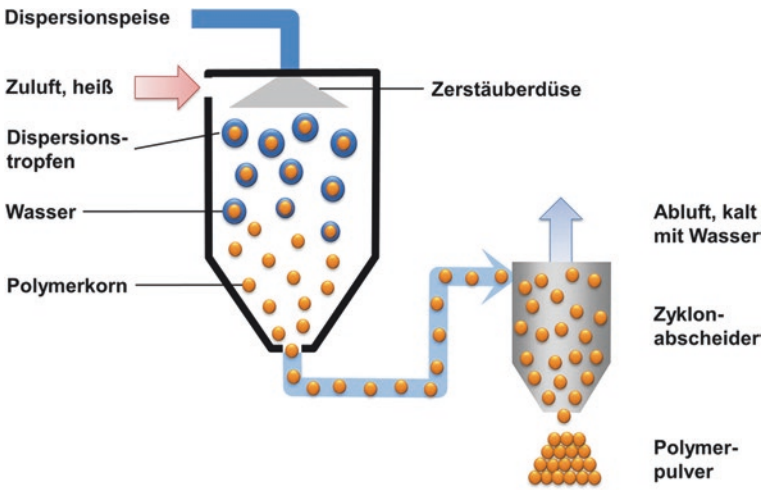


Abb. 22.66 Zerstäuberdüse eines industriellen Sprühtrockners (**a**) und Trocknungsprinzip (**b**) (a: © GEA, GEA Rotary Atomizer F800/1000)

Kunststoffe – Additive verbessern Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften

23.1 Additive – aus Polymeren werden gebrauchsfertige Kunststoffe – 598

23.1.1 Füllstoffe – Zuschläge machen Kunststoffe günstiger – 598

23.1.2 Stabilisatoren – Schutz gegen Temperatur, UV-Strahlen und Sauerstoff – 598

23.1.3 Weichmacher – aus starrem Polymer wird weicher, flexibler Kunststoff – 599

23.1.4 Flammschutzmittel – Additive erhöhen die Brandsicherheit – 600

23.1.5 Verbundwerkstoffe – Fasern verbessern die mechanischen Eigenschaften – 601

23.2 Kunststoffverarbeitung – aus Granulat und Pulver werden Kunststoffformteile – 602

23.2.1 Extrudieren – Fertigung von Granulat und Endlosprofilen – 602

23.2.2 Spritzgießen – Fertigung offener Formteile von hoher Komplexität – 603

23.2.3 Blasformen – Fertigung dreidimensionaler Hohlkörper – 604

23.2.4 Kalandrieren – Fertigung von Kunststofffolien nach dem Walzenverfahren – 605

23.2.5 Blasfolienextrusion – Fertigung von Folien und Schläuchen – 606

23.2.6 Schäumen – Fertigung expandierter Polystyrolperlen – 606

23.3 Polymere – Übersicht wichtiger physikalischer Kennzahlen – 607

23.4 Lernkontrolle für ► Kap. 21 bis 23 – 608

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1_23

23.1 Additive – aus Polymeren werden gebrauchsfertige Kunststoffe

Erst Additive (Zusatzstoffe) modifizieren die Eigenschaften von Polymeren so, dass diese alltagstaugliche Kunststoffe ergeben. So wird beispielsweise hartes, sprödes PVC erst mit 15 % Weichmacher flexibel genug, um z. B. für Bodenbeläge verwendet zu werden. Das Verblenden von Polymeren mit Additiven zu gebrauchsfertigen Kunststoffen wird als **Compoundieren** bezeichnet. Die Polymerverträglichkeit des Zusatzstoffes ist Grundvoraussetzung, da Unverträglichkeiten mit der Zeit zur Entmischung von Polymer und Additiv führen würden, erkennbar an einem „Ausschwitzeffekt" auf der Kunststoffoberfläche.

Etwa 30 % des Umsatzes der Kunststoffbranche werden allein mit Compoundierhilfsstoffen getätigt. Im Falle von Polyvinylchlorid (PVC) werden für die unterschiedlichen Anwendungen dem Polymer beispielsweise Weichmacher (bis zu 60 % bezogen auf die Polymermenge), Füllstoffe (bis zu 300 %), UV-Stabilisatoren (bis zu 1 %), Thermostabilisatoren (bis zu 2 %), Antioxidantien (bis zu 2 %), Entformungsmittel, Flammschutzmittel (bis zu 30 %), Antistatika oder Pigmente hinzugefügt.

23.1.1 Füllstoffe – Zuschläge machen Kunststoffe günstiger

Füllstoffe liegen feinst dispergiert im Kunststoff vor. Chemisch inaktive Füllstoffe, die auch als Extender oder Filler bezeichnet werden, sind kostengünstiger als das Polymer selbst, sodass sie aus wirtschaftlichen Gründen zugesetzt werden. Kreide ist beispielsweise ein beliebter inaktiver Füllstoff bei der Herstellung von Kautschuk.

Aktive Füllstoffe wie Calciumcarbonat in PVC oder Ruß in Kautschuk verbessern die mechanischen Eigenschaften oder thermische Stabilität des Kunststoffs. So hat pyrogene Kieselsäure einen positiven Effekt auf den Schmelzfluss, die Bedruckbarkeit und den Abrieb von Kunststoffen. Calciumcarbonat erhöht nicht nur den Weißgrad, sondern auch die Steifigkeit und Zähigkeit von PVC-Profilen.

23.1.2 Stabilisatoren – Schutz gegen Temperatur, UV-Strahlen und Sauerstoff

23.1.2.1 Wärmestabilisatoren

Wärme- oder Thermostabilisatoren verleihen PVC die für die Verarbeitung erforderliche Temperaturstabilität. So kann PVC oberhalb 100 °C praktisch nicht verarbeitet werden, da es sich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff autokatalytisch (selbstbeschleunigend) zu gelb- bis schwarzgefärbtem PVC abbaut. Deshalb werden PVC zum Extrudieren Zinkacetat-Additive zugegeben, um abgespaltenes HCl sofort abzufangen (Abb. 23.1). Eine weitere oder zusätzliche Möglichkeit ist die Zugabe von Thiolen (R-SH), da diese sich sofort an die entstehende Doppelbindung der Polymerkette addieren und dadurch eine Art Reißverschlusseffekt entlang der PVC-Polymerkette mit weiterer, selbstbeschleunigter HCl-Abspaltung verhindern.

23.1.2.2 UV-Stabilisatoren

Sonnenstrahlung und insbesondere deren UV-A- und UV-B-Anteil (280–380 nm) kann chemische Bindungen spalten, wodurch Radikalfragmente entstehen, die zur Versprödung und zur Intransparenz von Kunststoffen beitragen. Ein bekanntes Beispiel für eine photokatalytische Alterung ist das 1972 fertiggestellte, futuristische Zeltdach des Münchner Olympiastadions (Abb. 23.2). Durch die intensive UV-Strahlung sind die Dachplatten aus Plexiglas® milchig geworden, sodaß sie in den 1990er Jahren ausgewechselt werden mussten.

UV-Absorber fangen den energiereichen, kurzwelligen UV-Anteil des Sonnenlichts ein und wandeln ihn in unschädliche, energiearme, langwellige Infrarot-(Wärme-)strahlung (>780 nm) um. Hydroxybenzophenone sind geeignete UV-Absorber für

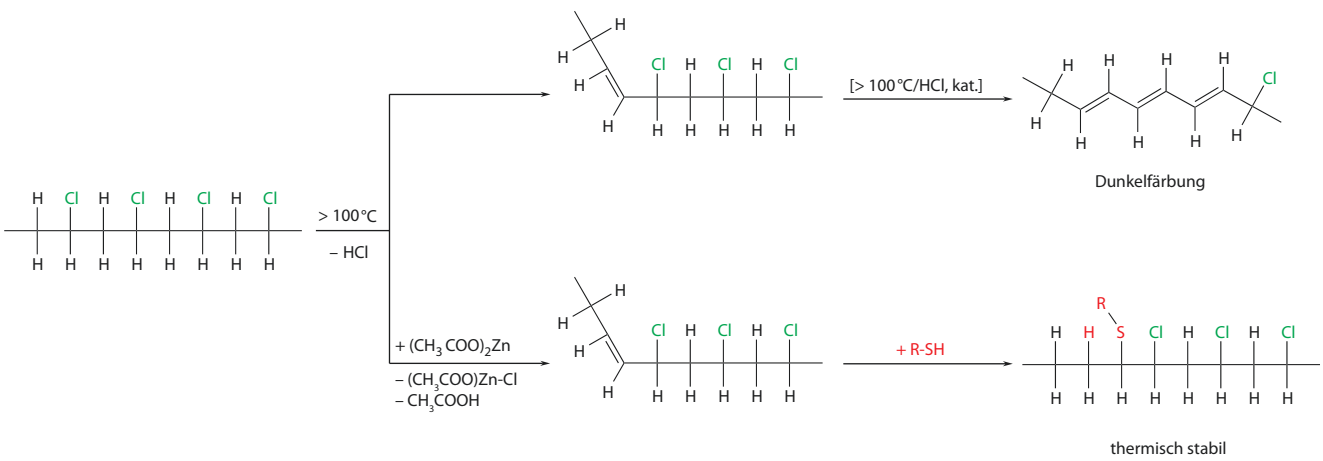


Abb. 23.1 Stabilisierung von PVC mit Zinkacetat und Thiolen gegen den thermischen Zerfall

Abb. 23.2 8300 Plexiglas®-Platten des Münchner Olympiazeltdaches sorgen für Leichtigkeit und Transparenz (© muenchenarchitektur-Jorge Royan)

transparente Kunststoffe wie Plexiglas® (Abb. 23.2). Das kostengünstigere Bleistearat verhindert das Verspröden von Produkten, bei denen die Optik eine untergeordnete Rolle spielt, z. B. bei Elektrokabelummantelungen.

23.1.2.3 Antioxidantien

Insbesondere bei der thermoplastischen Verarbeitung, aber auch mit fortschreitender Zeit, können Polymere vom Luftsauerstoff zu Radikalen, Peroxiden, Carbonsäuren, Aldehyden oder Ketonen oxidiert werden. Besonders oxidationsanfällig sind dabei Wasserstoffatome in direkter Nachbarschaft zu Doppelbindungen, wie sie insbesondere in Kautschuken vorkommen, was zu sprödem, rissigen Gummi führt. Zur Erhöhung der Lebensdauer und der Verarbeitungseffizienz bei höheren Temperaturen werden deshalb Antioxidantien zugesetzt.

Antioxidantien bilden selbst leicht Radikale, sodass sie die durch Oxidation gebildeten Polymerradikale umgehend neutralisieren und dadurch keine Weiteroxidation des Polymers stattfindet. Ein kommerziell bedeutsames Antioxidans ist Butylhydroxytoluol (BHT). Neben Kautschuk müssen insbesondere Polyalkene (PP, PE) und styrolbasierte Polymere (PS, ABS) mit Antioxidantien stabilisiert werden. Der Jahresbedarf an Antioxidantien beträgt weltweit in etwa 1,2 Mio. Tonnen.

23.1.3 Weichmacher – aus starrem Polymer wird weicher, flexibler Kunststoff

Um PVC flexibel und geschmeidig zu machen, gelangen sogenannte Weichmacher zum Einsatz. Reines PVC (PVC-U, U für unplastifiziert) ist hart und spröde und somit für die meisten Anwendungen ungeeignet. Mithilfe von Weichmachern wird daraus flexibles, elastisches, aber immer noch formstabiles Weich-PVC (PVC-P, P für plastifiziert), das für Bodenbeläge, Kabelisolierungen, Planen, Tapeten, Handschuhe, Folien, Schläuche, Kunstleder, Beutel etc. verwendet werden kann (Abb. 23.3). Die Weichmachermoleküle zwängen sich zwischen die Polymerketten des PVC und wirken quasi als inneres Schmiermittel, sodass die Polymerketten leichter aneinander vorbeigleiten. Als Folge sinkt die Glasübergangstemperatur (▶ Abschn. 21.2.5.1) des PVC von 81 auf –3 °C ab.

Generell sind Weichmacher farblose, geruchlose Flüssigkeiten von geringer Flüchtigkeit, die sich im plastifizierten Polymer gut lösen müssen, damit der Weichmacher keine Veranlassung „sieht", in angrenzende Stoffe zu migrieren, um sich dort noch „wohler" zu fühlen. Allerdings sind Weichmacher nur physikalisch im PVC gelöst, gehen also keine chemische Bindung mit den Polymerketten ein, sodass Weichmacher mit der Zeit an die Kunststoffoberfläche migrieren und von dort in die Umwelt gelangen können.

Abb. 23.3 Ohne Weichmacher keine Quietscheente aus PVC (© eyetronic/Fotolia)

Das Auswandern des Weichmachers aus dem Kunststoff wird als Ausschwitzen oder *Fogging* bezeichnet.

Beispiele für Weichmacher und ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 23.1 zusammengefasst.

Beispiele wichtiger Weichmacher zeigt Abb. 23.4. Zu den kommerziell wichtigsten Weichmachern zählen Phthalate, also die Ester der Phthalsäure (1,2-Benzoldicarbonsäure). Allerdings sind Phthalate wie das bis zum Jahr 2000 mengenmäßig bedeutsamste Diethylhexylphthalat (DEHP) aufgrund ihrer relativ hohen Flüchtigkeit und leber-, fortpflanzungs- und fruchtschädigenden Wirkung in die Kritik geraten. Deshalb wird seit 2000 DEHP mehr und mehr durch das weniger flüchtige, da längerkettige und somit höher siedende Diisononylphthalat (DINP) substituiert. Gemäß der Einstufung der Europäischen Chemikalienbehörde ist DINP weder frucht- noch fortpflanzungsschädigend, darf aber aufgrund des Vorsorgeprinzips nur in Spielzeugen verwendet werden, an denen Kinder nicht nuckeln können. Mittlerweile bietet die Firma BASF mit 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (DINCH) einen nichtaromatischen Weichmacher an, der für alle Kinderspielzeuge und medizinischen Produkte zugelassen ist.

23.1.4 Flammschutzmittel – Additive erhöhen die Brandsicherheit

Kunststoffe wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol etc. sind organische Verbindungen, die letztendlich auf Erdöl basieren. So kann Polyethylen mit der allgemeinen Summenformel H-$(CH_2CH_2)_n$-H als extrem langkettiges Alkan aufgefasst werden. Da Polyethylen aus reinem Ethen, das durch Cracken von Erdöl erhalten wird, hergestellt wird, ist es im Prinzip „schnittfestes", hochreines Erdöl (▶ Abschn. 16.6.4), da es weder Schwefel, Stickstoff oder andere Verunreinigungen enthält. So verwundert es nicht, dass der Brennwert von Polyethylen mit 53 MJ/kg höher ist als der von Erdgas (50 MJ/kg), Heizöl (45 MJ/kg) oder Braunkohle (23 MJ/kg). Die Betreiber von Müllverbrennungsanlagen freuen sich über Polyethylenabfälle,

Tab. 23.1 Weichmacher – physikalische Eigenschaften und Gefahrstoffkennzeichnung.

Weichmacher	Molare Masse [g/mol]	Dampfdruck bei RT [mPa]	Siedepunkt [°C]	Einsetzbar in				
				Babyartikel	Spielzeug	Artikel, woran Babies nuckeln	Kosmetika	Verpackung fetter Lebensmittel
Di-*n*-Butylphthalat (DBP)	278,3	2	340	nein	nein	nein	nein	nein
Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	390,6	0,86	385	nein	nein	nein	nein	nein
Diisononylphthalat (DINP)	418,6	0,06	424	ja	ja	nein	ja	ja
1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (DINCH)	424,7	0,0001	358 Zersetzung	ja	ja	ja	ja	ja

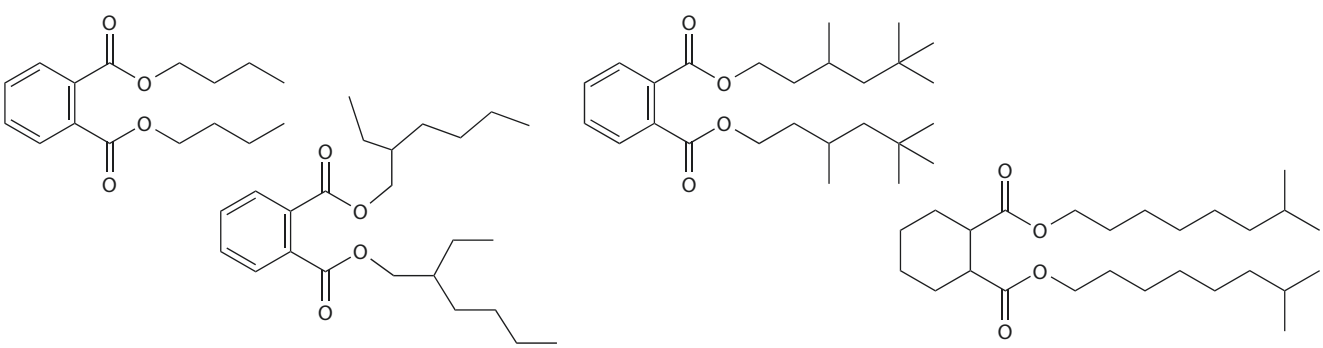


Abb. 23.4 Kommerziell eingesetzte Weichmacher (von links nach rechts): DBP, DEHP, DINP, DINCH®

weil dadurch die Brennertemperatur ansteigt und weniger Erdöl oder Erdgas zur Verbrennung des Restmülls zugeführt werden muss.

Während Polyethylen bei vollständiger Oxidation lediglich Kohlendioxid und Wasser als Brandprodukte bildet, entstehen beim Brand von heteroatomhaltigen Polymeren gefährliche Brandgase. So bildet brennendes PVC nicht nur ätzenden Chlorwasserstoff, der sich spontan mit Wasser zu Salzsäure verbindet, sondern je nach Flammentemperatur auch hochgiftiges Dioxin.

Beim Erhitzen von Kunststoffen können außerdem brennbare Gase entstehen, die sich entzünden können. Um ein Weiterbrennen des Kunststoffs zu verhindern, werden diesem sog. Flammschutzmittel in Mengen bis zu 30 % zugesetzt. Da die Flammenverbrennung radikalischer Natur ist, sind Radikalfänger wie halogen- und/oder antimonhaltige Verbindungen sehr wirksame Flammschutzmittel. Aluminiumhydroxid [$Al(OH)_3$] wirkt nach einem ganz anderen Mechanismus: Es setzt durch endotherme Reaktion bei 200 °C Wasser frei und wird selbst zu Aluminiumoxid (Al_2O_3). Aluminiumhydroxid löscht quasi brennenden Kunststoff durch intrinsisch (lat. für inwendig) gebildetes Wasser.

23.1.5 Verbundwerkstoffe – Fasern verbessern die mechanischen Eigenschaften

Polymere und daraus compoundierte Kunststoffe sind in der Regel homogene Stoffe. Verbundwerkstoffe oder Composite (engl. *composites*) bestehen dagegen aus mindestens zwei unterschiedlichen Materialien, sind also heterogen aufgebaut. Ein bekanntes Beispiel für einen Verbundwerkstoff ist Stahlbeton, der aus Bewehrungsstahl, eingebettet in eine Betonmatrix, besteht. Die Arbeitsteilung der Komponenten ist klar geregelt: Der Stahl nimmt Zug- und der Beton Druckkräfte auf.

Mechanische Eigenschaften wie Druckfestigkeit, Formbeständigkeit und Zugfestigkeit von Kunststoffen können analog zum Stahlbeton durch Verblenden mit Glas- oder Kohlenstofffasern erheblich verbessert werden. Im Fall von Glasfasern wird der entsprechende Verbundwerkstoff als glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK) umgangssprachlich als Fiberglas bezeichnet.

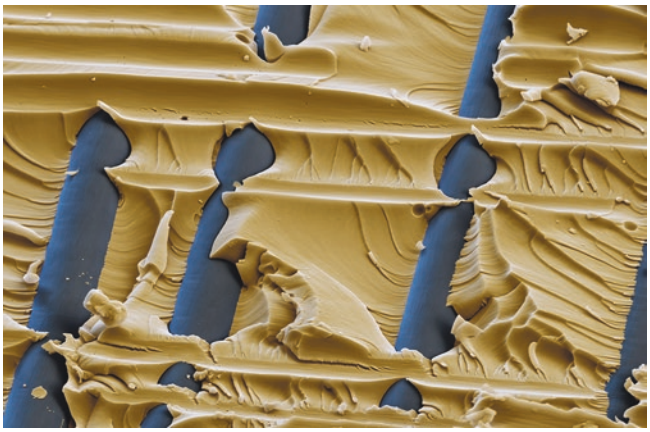


Abb. 23.5 Kohlefasern eingebettet in Epoxidharzmatrix verbessern die mechanischen Eigenschaften des Epoxidharzes (© BASF SE, 2016)

Kohlenstoffverstärkter Kunststoff (CFK), auch als Carbonwerkstoff oder nur Carbon bezeichnet, besteht aus Kohlefasern eingebettet in eine Epoxidharzmatrix (Abb. 23.5).

Die Kunststoffmatrix für GFK und CFK besteht meist aus Epoxid-, seltener aus Polyesterharz. Die Fasern werden lagenweise in Form von Geflecht, Lamellen, Matten, Gewebe oder Vlies in das Epoxidharz eingebettet. Generell gilt, dass die Steifigkeit eines Faserverbundwerkstoffes in Faserrichtung höher ist als quer dazu. Deshalb werden die einzelnen Fasermatten meist lagenweise kreuz und quer angeordnet (Multiaxialgelege), sodass gleiche Festigkeit in allen Raumdimensionen gegeben ist. Entscheidend ist die Anhaftung des Epoxidharzes an den Fasern, damit bei Zugbeanspruchung die Fasern nicht aus der Matrix herausgezogen werden (Faser-*pull-out*).

Tabelle 23.2 listet die physikalischen Kennzahlen von Verbundwerkstoffen und zum Vergleich einiger anderer Werkstoffe auf.

Zur Fertigung von GFK- und CFK-Formteilen muss zuerst eine Positivform des gewünschten Formteils und anschließend davon eine Negativform, das sog. Werkzeug, gefertigt werden. Das Werkzeug wird in der Innenseite mit Trennwachs versehen, mit Epoxidharz bestrichen und mit epoxidharz-getränkten Fasermatten ausgekleidet. Das Ganze wird solange wiederholt, bis die

Tab. 23.2 Physikalische Kennzahlen von Verbundwerkstoffen und zum Vergleich von Referenzwerkstoffen. Daten aus: www.swiss-composite.ch/pdf/inWerkstoffdaten.pdf

	Dichte [g/cm³]	Zugfestigkeit [N/mm²]	Zug-E-Modul [N/mm²]	Druckfestigkeit [N/mm²]
GFK-Composit*	2,1	700	30.000	400
CFK-Composit*	1,5	900	90.000	500
Epoxidharz	1,2	80	3200	100
Polyesterharz	1,2	60	4000	k.D.v
Kohlefaser	1,8	3400	235.000	k.D.v.
Glasfaser	2,6	3400	73.000	3000
Stahl	7,8	1200	210.000	k.D.v
Glas	2,5	30	70.000	900

* abhängig von Faserrichtung, Faseranteil und Art der Faser.

Abb. 23.6 Leichte und verwindungssteife Fahrgastzelle eines Elektroautos (© BMW AG)

gewünschte Formteildicke erreicht ist. Nach der Erhärtung des Epoxidharzes wird das Formteil aus dem Werkzeug geschält und in einem Autoklaven zweieinhalb Stunden bei 250 °C und 8 bar nachgehärtet.

Kohlefaserverstärkte Formteile werden wegen ihrer hohen Verwindungssteifigkeit bei gleichzeitig geringem Gewicht im Fahrzeugbau eingesetzt. So müssen die schalenartigen Pilotenzellen, im Fachjargon Monocoques genannt, von Formel-1-Boliden aus Sicherheitsgründen aus CFK gefertigt werden (Abb. 23.6). Selbst Frontalzusammenstöße von über 200 km/h überstehen Monocoques unzerstört. Da der Aufwand erheblich ist, bleibt die CFK-Technologie nur dem Rennsport und Sportwagen der Luxusklasse sowie Elektroautos (Abb. 23.6) vorbehalten. Weitere Einsatzgebiete für CFK-Verbundwerkstoffe sind z. B. Rotorblätter von Windkraftanlagen und der Rumpf des sog. Dreamliners, der Boeing 787.

23.2 Kunststoffverarbeitung – aus Granulat und Pulver werden Kunststoffformteile

Nach Polymerisation und Sprühtrocknung liegt das Polymer in Form von Pulver oder Perlen vor. Um daraus Granulat, Fasern, Folien, Profile oder Formteile wie Gehäuse, Tastaturen etc. zu fertigen, sind noch etliche zum Teil sehr kapitalintensive Verfahrensschritte notwendig. Die Amortisation solch teurer Fertigungsmaschinen ist deshalb nur über hohe Stückzahlen gegeben.

Wichtige Verfahren zum Umformen von Kunststoffen sind:

- Extrudieren zur Herstellung von Granulat und Endlosprofilen wie z. B. Türrahmen,
- Spritzgießen zur Herstellung offener Plastikteile wie z. B. Handyschalen,
- Blasformen zur Herstellung von Hohlraumkörpern wie z. B. Flaschen,
- Kalandrieren zur Herstellung von Kunststofffolien.

23.2.1 Extrudieren – Fertigung von Granulat und Endlosprofilen

Extrudieren oder Extrusion (lat. für hinaustreiben) ist das wichtigste Formgebungsverfahren für Thermoplaste und eignet sich insbesondere zur Herstellung endloser Formen geringer Komplexität wie Rohre und Profile.

Üblicherweise wird das Extrudierverfahren in fünf Zonen unterteilt. In der Einzugszone rieselt das Kunststoffpulver (gelb, Abb. 23.7) oder -granulat aus PE, PP, PVC, PS … über den Fülltrichter zur Extruderschnecke, die mit etwa 120 Umdrehungen pro Minute rotiert. Die Schnecke fördert das Pulver in Richtung Schmelzzone, wo der Thermoplast durch elektrische Zylinderheizelemente aufgeschmolzen und homogenisiert wird. Da bei hohem Durchsatz sehr viel Reibungswärme entsteht, kann die elektrische Heizung meist nach einer gewissen Zeit ausgeschaltet werden.

Anschließend wird in der Kompressionszone die Kunststoffschmelze kompaktiert, sodass ein homogenes Fließverhalten

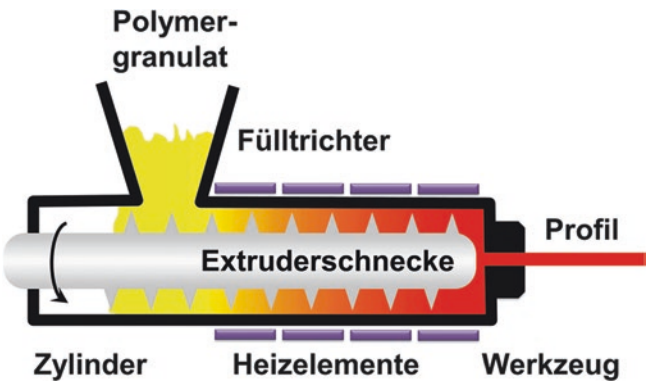


Abb. 23.7 Schematischer Aufbau und Wirkprinzip eines Einschneckenextruders

Abb. 23.8 Moderner Einschneckenextruder (© esde Maschinentechnik GmbH/Foto: Ralf Gieselmann)

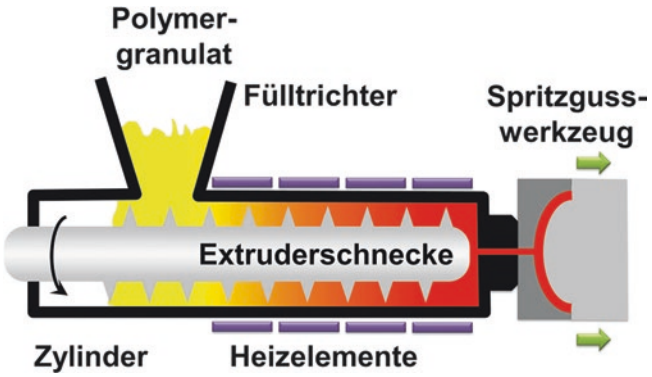


Abb. 23.9 Schematischer Aufbau des Spritzgussverfahrens

erzielt wird. In der Vakuumzone werden gelöstes Restmonomer, Wasserdampf und Zersetzungsgase über einen Zylinderkanal aus der Polymerschmelze abgesaugt. Schließlich wird in der Auspresszone die Kunststoffschmelze zu Endlosprofilen geformt. Abhängig vom Werkzeug werden Türrahmenprofile, Rohre, Stäbe etc. erhalten.

Unter Berücksichtigung, dass der Materialstrang nach Verlassen der Düse zum einen aufgrund des Druckabfalls anschwillt (Strangaufweitung) und zum anderen nach dem Abkühlen schwindet, können die Dimensionen der Profile bis auf wenige Hundertstel Millimeter genau eingehalten werden. Da die Fertigung des Werkzeugs aus einem Metallblock sehr aufwändig ist, müssen große Mengen des gleichen Profils produziert werden, damit das Verfahren kommerziell erfolgreich ist.

Zur Herstellung von Granulat wird die Kunststoffschmelze durch Lochplatten gepresst. Die entstehenden Stränge von wenigen Millimetern Durchmesser werden in einem Wasserbad abgeschreckt und anschließend mit rotierenden Messern zu Granulat zerkleinert. Pro Stunde werden so bis zu 50 Tonnen Granulat produziert.

Typische Extrusionsprodukte sind Fensterrahmen- und Türrahmenprofile, Schläuche, Vollstäbe oder Rohre etc. Mit dem Extrusionsverfahren lassen sich aber auch Kunststofffasern mit wenigen Mikrometern Durchmesser und Kunststoffpipelines von fast zwei Metern Durchmesser und ein Kilometer Länge produzieren. Damit ein solch großes Rohr nach dem Verlassen der Ausspritzdüse nicht kollabiert, wird es direkt in ein Gewässer extrudiert, wo es sofort aushärtet und an Festigkeit gewinnt.

23.2.2 Spritzgießen – Fertigung offener Formteile von hoher Komplexität

Das Spritzgießen oder Spritzgussverfahren ist das Verfahren der Wahl, um aus Thermoplasten kleine und komplexe offene Formteile in einem einzigen Arbeitsschritt gebrauchsfertig herzustellen (Abb. 23.9).

Der Kunststoff wird im Extruder aufgeschmolzen, entgast und per Schnecke zum Werkzeug am Extruderende transportiert. Dort wird zur Formgebung die Kunststoffschmelze mit bis zu 2000 bar Druck durch eine Düse in den Hohlraum eines Werkzeuges (z. B. Schalenform für Mobiltelefone) gespritzt. Nachdem die Schmelze abgekühlt und zur gewünschten Form erstarrt ist, öffnet sich das Werkzeug und katapultiert das fertige Formteil aus. Die in einem einzigen Arbeitsschritt gefertigten Formteile sind danach meist gebrauchsfertig.

Über den Erfolg des Spritzgussverfahrens entscheidet das formgebende Werkzeug, das aus Spritzgießwerkzeug und Schließeinheit besteht. Die Schließkraft des Werkzeugs ist ein wichtiges Qualitätskriterium einer Spritzgießmaschine. Hohe Schließkräfte verhindern, dass der Spritzdruck die beiden Hälften des Spritzgießwerkzeugs auseinanderdrückt, mit einhergehender Gratbildung oder Maßabweichungen durch Verwinden des Formteils. Ein weiteres Spezifikationskriterium ist das Hubvolumen des Extruders, d. h. die Kunststoffmenge, die der Extruder bei einem Druck von 1000 bar ausspritzt. Eine Spritzgießmaschine mit der Spezifikation 300–2500 verriegelt mit einer Kraft von 300 kN (30 Tonnen) das Spritzwerkzeug und weist ein Hubvolumen von 2500 cm^3 bei 1000 bar Druck auf (Abb. 23.10).

Das Spritzwerkzeug, das aus einem Metallblock mit computergesteuerten Werkzeugmaschinen gefräst wird, muss komplett ausspritzbar sein und darf keine toten Winkel aufweisen. Die Herstellung der oft komplexen Formwerkzeuge ist sehr kostenintensiv, sodass das Spritzgussverfahren nur bei hohen Stückzahlen wirtschaftlich ist. Das Verfahren ist technisch anspruchsvoll. So sind beispielsweise Handyschalen sehr dünnwandig und weisen dadurch ein ungünstiges Verhältnis von Fließweg zu Formteildicke auf. Innerhalb einer Sekunde muss deshalb ein solches Werkzeug komplett ausgespritzt werden, damit kein vorzeitiges Erstarren erfolgt.

Generell können mit dem Spritzgussverfahren Formteile von wenigen Gramm (Abb. 23.11) bis 50 Kilogramm und mehr hergestellt werden. Die Produktion erfolgt in kurzen Taktzeiten, sodass große Stückzahlen pro Zeiteinheit gefertigt werden können. Beispiele für Spritzgussteile sind Zahnräder, Gießkannen, Gummisohlen, Knöpfe, Legosteine, Instrumententafeln, Telefonchassis oder Bodenabläufe.

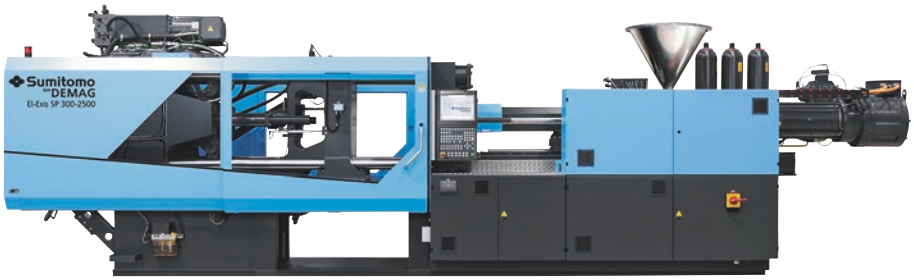


Abb. 23.10 Moderne Spritzgießmaschine (© Sumitomo (SHI) Demag Plastics Machinery GmbH, Schwaig bei Nürnberg, 2016)

Abb. 23.11 Medizinclip, hergestellt im Spritzgussverfahren (© Martin Ganz/Wittmann Battenfeld GmbH)

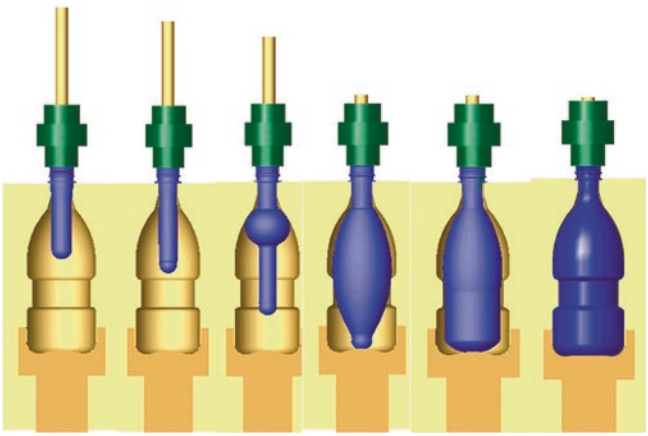


Abb. 23.12 Prinzip des Blasformens (Extrusionsblasen) (© Obplastics – Inside the mold, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Inside_the_mold.jpg)

23.2.3 Blasformen – Fertigung dreidimensionaler Hohlkörper

Die Herstellung von Kunststoffhohlkörpern erfolgt bevorzugt nach dem Blasformverfahren, auch als Extrusionsblasen bezeichnet. Das Verfahren verläuft analog dem Spritzgussverfahren, d. h. der Thermoplast wird in einem Extruder aufgeschmolzen und durch die Extruderschnecke einem zweiteiligen Blasformwerkzeug zugeführt.

An der Extruderdüse befindet sich eine Schlauchkopfvorrichtung, sodass im ersten Schritt ein Schmelzeschlauch (Vorformling) gebildet wird (Abb. 23.12, blau, links). Anschließend wird das zweiteilige Blasformwerkzeug (Abb. 23.13) geschlossen und der heiße, noch verformbare Vorformling über einen Blasdorn mit Druckluft aufgeblasen, sodass sich der Kunststoffschlauch an die kalten Wände des Werkzeugs anschmiegt und dort erstarrt (Abb. 23.12, blau, rechts). Im letzten Schritt wird das Blasformwerkzeug geöffnet und der Kunststoffhohlraumkörper hinauskatapultiert.

Die Wanddicke des Hohlraumkörpers lässt sich bequem über die eingespritzte Kunststoffmenge steuern. Abhängig von der Form des Blasformwerkzeuges lassen sich nicht nur rotationssymmetrische Flaschen, sondern auch unsymmetrisch gekrümmte Hohlraumkörper wie Kraftstofftanks herstellen.

Typische Hohlraumkörper, die nach dem Blasformverfahren produziert werden, sind Fässer, Kanister, Container, Flaschen, Koffer, Tanks, Spoiler etc. Für das Blasformverfahren geeignet sind Thermoplaste wie Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat oder Polyamid.

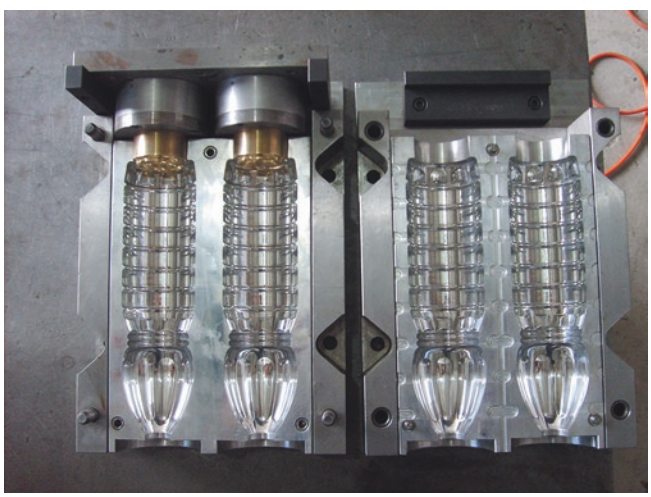


Abb. 23.13 Geöffnetes Blasformwerkzeug zum gleichzeitigen Blasformen zweier Getränkeflaschen (© Topworks Plastic Mould – Steven Cheng)

23.2.4 Kalandrieren – Fertigung von Kunststofffolien nach dem Walzenverfahren

Die Herstellung von PVC-Folien nach dem Walzverfahren (Kalandrieren) kann in Deutschland auf 80 Jahre Praxis zurückblicken. Das Prinzip ist einfach. Aufgeschmolzener Kunststoff wird mithilfe mehrerer erwärmter Metallwalzen zu Folien mit bis zu 4 m Breite und 50–1000 µm Dicke ausgewalzt.

Ein klassischer Kunststofffolienkalander (Abb. 23.14) besteht aus vier gegenläufig drehenden, beheizten Walzen von typischerweise 60 cm Durchmesser und mehreren Metern Breite. Zuerst wird in einem Mischer das PVC-Pulver mit Weichmacher, Temperaturstabilisatoren, Pigmenten etc. zu einem homogenen *Blend* vermischt und dem Extruder über einen Einfülltrichter zugeführt. Im Extruder wird der Blend bei 150 °C aufgeschmolzen, homogenisiert und über eine Breitschlitzdüse auf eine Vorwalze gespritzt.

Am Vorwalzsystem bildet sich ein Wulst aus Kunststoffschmelze, wodurch der Blend nochmals homogenisiert und entgast wird. Anschließend wird der Kunststoffstrang auf den Spalt der ersten und zweiten Kalanderwalze gegeben und durch die nachfolgenden Walzen zu einer dünnen Folie ausgewalzt. Wichtig ist, dass die Folgewalzen schneller drehen und wärmer sind als die Vorgängerwalzen. Die erste Walze hat bei der Herstellung von PVC-Folien eine Temperatur von 150 °C, die letzte von ca. 200 °C. Anschließend wird durch Abziehwalzen die Folie auf die gewünschte Foliendicke gestreckt, über Kühlwalzen geführt und schließlich auf die gewünschte Breite zugeschnitten und aufgewickelt.

Das Kalanderverfahren ermöglicht Folien mit Dickentoleranzen von weniger als 5 % und Durchsätze bis zu fünf Tonnen PVC pro Stunde. Dazu bedarf es Hochpräzisionswalzen, die über die ganze Walzenbreite gleichmäßige Zylindrizität, Rundheit, Rundlauf oder einfacher ausgedrückt einen genau kontrollierbaren, gleichmäßigen Walzenspalt aufweisen. Der verfahrenstechnische Aufwand erklärt die hohen Investitionskosten von 5 Mio. Euro und mehr für eine Hochleistungskalanderstraße (Abb. 23.15).

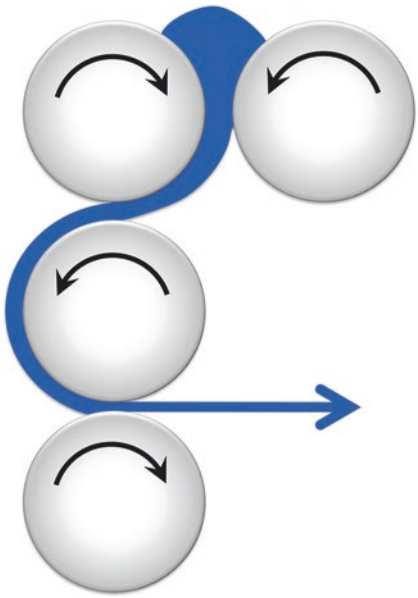


Abb. 23.14 Schematischer Aufbau eines Folienkalanders

Folien können aus den klassischen Thermoplasten PE, PP, PVC, PET etc. gefertigt werden. Wichtige Anwendungen solcher Folien sind – stichpunktartig – in der Übersicht vermerkt.

Abb. 23.15 Kalander fertigen Folien mit unübertroffener Dickenpräzision bei hohem Ausstoß (© Foto SML)

Folien aus Thermoplasten, durch Kalandrieren hergestellt

PE-Folien: Beutel, Taschen, Säcke, Folien für den Bau- und Agrarbereich. PE-Folien sind etwas kostengünstiger als PP-Folien.

PP-Folien: Medizinische Anwendungen, Textilien, Lebensmittelverpackungen. PP-Folien sind transparenter, abriebfester und steifer als PE-Folien.

PVC-Folien: Aus Hart-PVC-Folien (ohne Weichmacher) werden Scheck-, Ausweis- und Schlüsselkarten gefertigt. Weich-PVC-Folien (plastifiziert) werden universell eingesetzt, z. B. als Dekorfolien, Klebebänder, Dachbahnen etc.

PET-Folien: Verpackungsfolien, Kondensatorfolien, Back- und Kochfolien, Trägerfolien für fotosensible Filme.

PA-Folien: Verpackungsfolien, da sehr hohe Durchstoß- und Reißfestigkeit.

23.2.5 Blasfolienextrusion – Fertigung von Folien und Schläuchen

Das Kalanderverfahren wird heute nur noch selten zur Folienproduktion eingesetzt, da für das alternative Blasfolienextrusionsverfahren nur 20 % der Investitionskosten aufgebracht werden müssen. Andererseits beträgt der Durchsatz beim Blasfolienextrusionsverfahren lediglich 20 % des Kalanderverfahrens und erreicht nicht die Gleichmäßigkeit bezüglich der Foliendicke. Mit dem Blasfolienextrusionsverfahren können bis zu sieben Meter breite Folien, sehr dünne Folien und Folienschläuche hergestellt werden.

Das Herzstück der Blasfolienextrusion ist eine Ringspaltdüse, die über einen Extruder mit gasfreier Kunststoffschmelze gespeist und so ein Schlauchprofil generiert wird (Abb. 23.16).

Der Kunststoffschlauch wird mit Pressluft auf den gewünschten Durchmesser unter Abnahme der Foliendicke aufgebläht und über einen Kühlring mit Luft von außen gekühlt. Der Folienschlauch wird nach oben abgezogen, gekühlt, zusammengefaltet und schließlich über einen Umlenkkopf zur Wickelstation geführt. Ist statt eines Schlauches eine Folie erwünscht, wird der Schlauch aufgeschnitten und als zwei separate Folienbahnen aufgewickelt.

23.2.6 Schäumen – Fertigung expandierter Polystyrolperlen

23.2.6.1 Schäumen durch Expandieren (EPS)

Das Schäumen von amorphem Polystyrol zu expandiertem Polystyrol (EPS) erfolgt in drei Schritten:

- Im ersten Schritt, dem Vorschäumen, werden die nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren (▶ Abschn. 22.3.3) hergestellten, pentanhaltigen Polystyrolperlen von 1 mm Durchmesser mit 120 °C heißem Wasserdampf erhitzt. Dadurch wird zum einen die Glasübergangstemperatur von 92 °C überschritten, sodass das Polystyrol erweicht, zum anderen das Pentan (6 % bezogen auf die Polystyrolmenge) verdampft, wodurch die Polystyrolperlen auf 3 mm Durchmesser aufschäumen.
- Anschließend werden die geblähten „Perlen" zwei Tage lang in belüfteten Silos gelagert, wobei durch Diffusion die Hälfte des Pentans gegen Luft ausgetauscht wird.
- Im dritten Schritt werden die vorgeschäumten Polystyrolperlen in eine Blockform oder ein gewünschtes Formteil überführt, verdichtet und nochmals mit heißem Wasserdampf erhitzt. Dabei schäumen die vorgeblähten Polystyrolperlen erneut auf und verkleben zu einem festen Polystrolblock bzw. -formteil. Dies funktioniert, weil oberhalb der Glasübergangstemperatur heißer Wasserdampf wesentlich schneller in die Polystyrolpartikel eindiffundiert als die Luft daraus entweichen kann, sodass im Inneren des Polystyrolpartikels Überdruck entsteht. Aus dem fertigen Polystyrolschaumblock können dann z. B. Dämmplatten geschnitten werden.

Abb. 23.16 Blasfolienextrusion – die Ringspaltdüse erzeugt einen Kunststoffschlauch (© WINDMÖLLER & HÖLSCHER KG, D-49525 Lengerich)

EPS wird bevorzugt als Wärmedämmstoff im Bausektor, als Verpackungsmaterial für empfindliche Transportgüter und zur Herstellung von Lebensmittelbehältern verwendet (Abb. 23.17).

23.2.6.2 Schäumen durch Extrudieren (XPS)

Amorphes Polystyrol wird im Extruder kompaktiert, aufgeschmolzen, homogenisiert und mit Treibgas (Pentan, Kohlendioxid) versetzt. Nach dem Austritt aus einer Breitschlitzdüse in der gewünschten Plattenbreite schäumt die Polystyrolschmelze

Abb. 23.17 Kaffeebecher aus expandiertem Polystyrol (EPS) und der Kaffee bleibt lange warm (© Africa Studio/Fotolia)

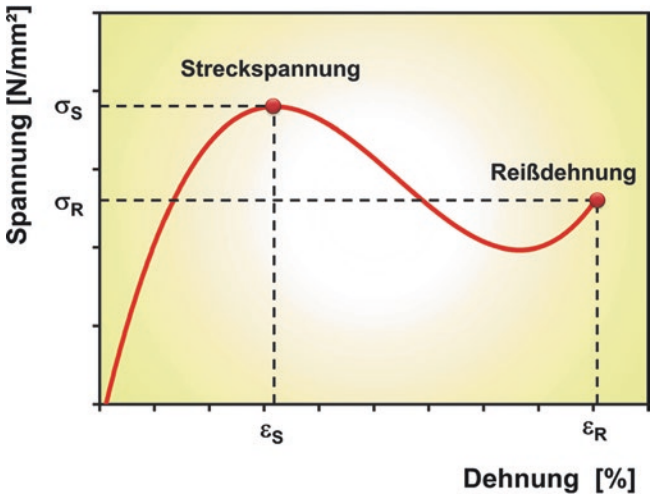


Abb. 23.18 Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines thermoplastischen Kunststoffs

aufgrund des Druckabfalls auf, sodass Platten mit kleinen Poren und hoher Festigkeit erhalten werden. Die Platten werden z. B. unter dem Handelsnamen Styrodur® vermarktet und im Bausektor als druckfeste Wärmedämmplatten insbesondere für den Bodenbereich eingesetzt.

23.3 Polymere – Übersicht wichtiger physikalischer Kennzahlen

Tabelle 23.3 gibt einen Überblick über wichtige thermische und mechanische Eigenschaften von Kunststoffen. Die Daten sollen eine Groborientierung ermöglichen. Die Parameter eines konkreten Polymers sind dem jeweiligen technischen Datenblatt des Herstellers zu entnehmen.

Die **Dichte** gibt an, wie viel Masse ein Kubikzentimeter eines Kunststoffes aufweist. Sie kann beispielsweise mit dem Pyknometerverfahren (▶ Abschn. 6.2.2.5) ermittelt werden. Polyethylen und Polypropylen haben mit 0,90–0,96 g/cm³ die geringste, Polytetrafluorethylen mit 2,15 g/cm³ die höchste Dichte.

Die **mechanischen Materialkennwerte** wie Streckspannung, Reißdehnung und Zug-E-Modul werden im Zugversuch ermittelt und können aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm abgelesen werden. Beim Zugversuch wird ein Prüfstäbchen mit definiertem Querschnitt bis zum Riss gedehnt und die dafür notwendige Zugspannung, d. h. das Verhältnis aus Zugkraft zur Querschnittsfläche des Prüfstäbchens als Funktion der Dehnung (Verhältnis von Längenzunahme zur Ausgangslänge des Prüfstäbchens) gemessen und aufgezeichnet (Abb. 23.18).

Von besonderem Interesse sind:

- Der Anfangsbereich, wo ein linearer Zusammenhang zwischen Zugspannung und Dehnung gegeben ist. Die Steigung des geradlinigen Anstieges korreliert mit dem **Zug-Elastizitätsmodul (Zug-E-Modul)** des Kunststoffs.
- Der Punkt mit dem höchsten Zugkraftaufwand. Die korrelierende maximale Zugspannung wird als **Streckspannung** (σ_S) bezeichnet.
- Der Punkt mit der höchsten Dehnung, bei der der Prüfkörper reißt, wird als **Reißdehnung** bezeichnet.

Ein weiterer großer Vorteil von Kunststoffen ist der hohe **elektrische Durchgangswiderstand** und die geringe elektrische Leitfähigkeit. Die guten elektrischen Isoliereigenschaften der Kunststoffe von $10^{13}\,\Omega \cdot \mathrm{m}$ und mehr prädestiniert sie als elektrisches Isolationsmaterial für Kabel, Maschinen etc.

Die **Wärmeleitfähigkeit** von Kunststoffen ist ebenfalls gering, d. h. Kunststoffe sind gute thermische Isolatoren. Insbesondere Kunststoffschäume sind hervorragende Wärmeisolatoren, da eingeschlossene Luft so gut wie keine Masse aufweist und somit auch kaum Wärme leitet. Nicht umsonst wird geschäumtes Polystyrol (EPS, XPS) für Wärmedämmplatten am Bau verwendet.

Der **thermische Ausdehnungskoeffizient** oder **Wärmeausdehnungskoeffizient** (α) gibt an, um wie viel sich ein Werkstoff bei Erwärmung um ein Grad Celsius ausdehnt. Allgemein errechnet sich die Längenzunahme eines Materials (Δl) aus dessen Ausgangslänge (l_0) multipliziert mit dem materialspezifischen Wärmeausdehnungskoeffizienten (α) und der Temperaturzunahme (ΔT).

$$\Delta l = l_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

Δl: Längenzunahme, m
l_0: Ausgangslänge, m
α: thermischer Ausdehnungskoeffizient, 1/°C
ΔT: Temperaturzunahme, °C

So dehnt sich 1 m eines PE-LD-Stabes bei Erwärmung um 10 °C um $1\,\mathrm{m} \cdot 230 \cdot (10^{-6}/°\mathrm{C}) \cdot 10\,°\mathrm{C} = 0{,}0023\,\mathrm{m} = 2{,}3\,\mathrm{mm}$ aus. Zum Vergleich: 1 m Stahl verlängert sich bei gleicher Temperaturzunahme um lediglich 0,12 mm.

Bei der **Glasübergangstemperatur** verlieren die amorphen Gefügebereiche des Kunststoffs an Festigkeit, sodass die Makromoleküle aneinander vorbeigleiten können und der Kunststoff vom glasartigen in den weichelastischen Zustand übergeht. Rein amorphe Polymere wie PS und PMMA können deshalb nur unterhalb der Glasübergangstemperatur eingesetzt werden.

Tab. 23.3 Zusammenstellung wichtiger physikalischer Kennzahlen von gängigen Kunststofftypen (Quelle: www.kern.de/de/richtwerttabelle)

Parameter	Norm	Einheit	PE-LD	PE-HD	PP	PVC)[1]	PS)[2]	PMMA	PTFE	PET	PA 6.6)[3]	PUR)[4]
Kunststofftyp)[5]	DIN 1043		TT	TT	TT	AT	AT	AT	TT	TT	TT	D
Dichte	DIN 1183	g/cm³	0,92	0,96	0,90	1,38	1,05	1,19	2,16	1,40	1,14	1,2
Reißdehnung	DIN 527	%	>400	>400	700	15	3	3,5	350	70	40	13
Streckspannung	DIN 527	MPa	9	30	33	58	55	70	10	80	85	37
Zug-E-Modul	DIN 527	MPa	200	1350	1450	3000	3200	3200	420	2800	3100	1250
Durchgangswiderstand	DIN 60093	Ω · m	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	10^{13}	$>10^{14}$	10^{15}	10^{16}	$2 \cdot 10^{14}$	10^{13}	10^{12}
Wärmeleitfähigkeit	DIN 52612	W/(°C · m)	0,30	0,42	0,22	0,15	0,17	0,19	0,24	0,24	0,23	0,24
Wärmeausdehnungs-koeffizient	ISO 11359	10^{-6}/°C	230	120	150	80	80	80	170	70	70	120
Glasübergangstem-peratur	DIN11357	°C	−103	−123	−13	90	92	110	127	98	55	k.D.v.
Schmelztemperatur	DIN 3146	°C	110	137	163	210	240	135	327	250	260	98
Maximale Dauerge-brauchsttemperatur	DIN 60216	°C	70	90	100	60	70	90	260	100	100	80
Minimale Dauerge-brauchstemperatur	DIN 60216	°C	−80	−80	0	0	−40	−40	−200	−50	−40	−40
Wasseraufnahme	ISO 62	%	<0,1	<0,1	<0,1	1,6	<0,1	2	<0,1	0,5	8,5	k.D.v.

)[1] ohne Weichmacher,)[2] ungeschäumt,)[3] trocken,)[4] kompakt,)[5] TT = teilkristalliner Thermoplast, AT = amorpher Thermoplast, D = Duroplast.

Teilkristalline Polymere verfügen neben amorphen, ungeordneten Bereichen bis zu 80 % über kristalline, hochgeordnete Domänen. Aufgrund des starken Zusammenhalts der kristallinen Bereiche fallen die Festigkeitseigenschaften beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur nicht so drastisch ab wie bei rein amorphen Kunststoffen, sodass PE und PP auch oberhalb der Glasübergangstemperatur genutzt werden können. Bei der **Schmelztemperatur** werden dann auch noch die kristallinen Wechselwirkungen zerstört, sodass das Polymer vom weichelastischen Zustand in den zähflüssigen Schmelzfluss übergeht.

Die **Wasseraufnahme** beschreibt, wie viel Wasser in Prozent, bezogen auf die Ausgangsmasse, ein Kunststoff aufnimmt. Polare Kunststoffe wie Polyamide und Polyurethane, die Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff enthalten, nehmen aufgrund polarisierter Bindungen mehr Wasser auf als unpolare Kunststoffe wie PE und PP, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Die physikalischen Eigenschaften von Kunststoffen werden stark vom Feuchtegehalt beeinflusst.

23.4 Lernkontrolle für ► Kap. 21 bis 23

Folgende Begriffe sollten Ihnen vertraut sein:
Monomer, Polymer, Kunststoff, Polymerisation, Polymerisationsgrad, Verteilung der molaren Masse, Dispersion, Suspension, Emulsion, Copolymer, Thermoplast, Duroplast, Elastomer, Glasübergangstemperatur, amorpher und kristalliner Kunststoff, Faser, radikalische Polymerisation, Startreaktion, Wachstumsreaktion, Abbruchreaktion, Radikalstarter, Polykondensation, Polyaddition, Bifunktionalität, Polyalkene (Polyolefine), Polyurethane, Epoxidharze, Taktizität, PE-HD, PE-LD, PE-LLD, PVC, Polystyrol, geschäumtes Polystyrol, EPS, XPS, PTFE, Silicone, PET, Polyamid, Nylon®, Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Substanzpolymerisation, Sprühtrockner, Additiv, Stabilisatoren, Weichmacher, Verbundwerkstoff, GFK, CFK, Extrudieren, Spritzgießen, Blasformen, Kalandrieren, Blasfolienextrusion, Schäumen, Streckspannung, Reißdehnung, Zug-E-Modul, maximale Dauergebrauchstemperatur.

Verständnisfragen

Übung 1
Zählen Sie generelle Vorteile von Kunststoffen im Vergleich zu anderen Werkstoffen auf! Was sind die Hauptanwendungsgebiete von Kunststoffen?

Übung 2
Warum war die Erfindung von Bakelit® so wichtig?

Übung 3
Was ist ein Monomer, was ein Polymer? Was sagt der Polymerisationsgrad aus?

Übung 4
Polymere weisen eine Verteilung der molaren Masse auf. Was versteht man darunter?

Übung 5
Differenzieren Sie die Begriffe Dispersion, Suspension und Emulsion. Beschreiben Sie den Verfilmungsprozess einer Kunststoffdispersion.

Übung 6
Was wird unter Copolymeren und Terpolymeren verstanden? Beschreiben Sie unterschiedliche Arten von Copolymeren. Was meinen die Termini lineares, verzweigtes und vernetztes Polymer?

Übung 7
Je nach thermischen Verhalten wird zwischen Thermoplasten und Duroplasten unterschieden. Wie unterscheiden sich diese auf molekularer Ebene?

Übung 8
Was ist die Glasübergangstemperatur? Wie verhalten sich rein amorphe und teilkristalline Kunststoffe beim Erwärmen? Was passiert jeweils bei der Glasübergangstemperatur bzw. am Schmelzpunkt?

Übung 9
Was versteht man unter einer radikalischen Polymerisation? Woher kommt der Name und was sind ihre elementaren Einzelschritte?

Übung 10
Erklären Sie das Prinzip der Polykondensation anhand der Monomere Terephthalsäure und Butan-1,4-diol. Warum ist es so wichtig, dass bei einer Polykondensation die einzelnen Monomere im exakt stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden?

Übung 11
Was ist PE-HD, PE-LD und PE-LLD? Beschreiben Sie die Herstellverfahren und die molekularen Strukturen!

Übung 12
Erklären Sie den Begriff Taktizität. Was ist Grundvoraussetzung, dass das Phänomen Taktizität auftritt?

Übung 13
Was ist der Unterschied zwischen amorphem und geschäumtem Polystyrol? Wie wird geschäumtes Polystyrol hergestellt? Welche Dichte hat geschäumtes Polystyrol? Erklären Sie, warum ein Liter Styrol einen Auftrieb von fast einem Kilogramm erzeugt? Was ist der Unterschied zwischen XPS und EPS?

Übung 14
Welche besonderen Eigenschaften weist Polytetrafluorethylen auf?

Übung 15
Silane, Silanole, Siloxane, Silicone – führen Sie hierzu eine Internetrecherche durch.

Übung 16
Was sind Polyamide? Was bedeutet die Bezeichnung Polyamid 4.6? Warum nehmen Polyamide generell gerne Feuchtigkeit auf?

Übung 17
Erklären Sie, wie ein einkomponentiges Polyurethan aushärtet. Wie kann man verhindern, dass resultierendes Kohlendioxid Blasen im Polyurethan erzeugt?

Übung 18
Beschreiben Sie den Ablauf einer Emulsionspolymerisation! Was ist der Unterschied zum Suspensionspolymerisationsverfahren?

Übung 19
Was sind die Vor- und Nachteile des Substanzpolymerisationsverfahrens?

Übung 20
Erklären Sie die prinzipielle Wirkungsweise eines Sprühtrockners. Wovon hängt die Partikelgröße des Polymerisationspulvers ab?

Übung 21
Was ist der Unterschied zwischen Polymer und Kunststoff? Was versteht man unter Compoundieren? Nennen Sie wichtige Additive für die Kunststoffindustrie.

Übung 22
Wie wirken Weichmacher? Welche chemische Verbindungsklasse wird bevorzugt zum Weichmachen von PVC verwendet? Warum sind Phthalate in den letzten Jahren in Verruf gekommen?

Übung 23
Woraus bestehen die Verbundwerkstoffe GFK und CFK? Erklären Sie die Herstellung von Formteilen aus diesen Verbundwerkstoffen.

Übung 24
Erklären Sie den Aufbau und die Funktionsweise eines Extruders. Warum ist die Schließkraft einer Spritzgussmaschine von entscheidender Bedeutung?

Übung 25
Was ist ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm? Welche grundlegenden physikalischen Parameter lassen sich daraus ablesen?

Serviceteil

Anhang – 612

Lösungen ausgewählter Übungsaufgaben – 622

Stichwortverzeichnis – 623

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
J.K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger,*
DOI 10.1007/978-3-662-52821-1

Anhang

A.1 Bohrsches Atommodell für Fortgeschrittene – Wasserstoff und sein Spektrum

Wasserstoff als einfachstes Element besteht aus einem einzigen Proton im Kern und einem Elektron auf der innersten Schale mit der Quantenzahl n = 1. Höhere Elektronenschalen mit n = 2, 3,… sind im Grundzustand, d. h. im energieärmsten Zustand, nicht mit Elektronen besetzt und somit leer.

De Broglie erkannte 1924 den Welle-Teilchen-Dualismus des Elektrons, der für das bessere Verständnis des 1. Bohrschen Postulats sehr hilfreich ist. Demgemäß verhalten sich Elektronen nicht nur wie Masseteilchen, sondern auch wie Wellen mit definierter Frequenz (ν_e) und Wellenlänge (λ_e). Nach de Broglie errechnet sich die Wellenlänge des Elektrons zu:

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e \cdot v_e} \tag{I}$$

λ_e: Wellenlänge des Elektrons, m
h: Plancksches Wirkungsquantum, Naturkonstante, J · s
m_e: Ruhemasse des Elektrons, Naturkonstante, kg
v_e: Bahngeschwindigkeit des Elektrons, m/s

Betrachtet man das Elektron als Welle, dann muss der Elektronenbahnumfang ($2 \cdot \pi \cdot r_e$) ein Vielfaches der Wellenlänge des Elektrons ($n \cdot \lambda_e$) betragen. Nur mit dieser Randbedingung baut sich eine stationäre, stehende Welle auf der Elektronenbahn auf, da dann gewährleistet ist, dass Wellental auf Wellental und Wellenberg auf Wellenberg trifft (► Abb. 2.11). Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann interferieren Wellenberge mit Wellentälern und das Elektron „löscht" sich quasi von selbst aus. Das 1. Bohrsche Postulat lässt sich mathematisch wie folgt formulieren:

$$2 \cdot \pi \cdot r_{e,n} = n \cdot \lambda_e \overset{(I)}{\leftrightarrow} \frac{n \cdot h}{m_e \cdot v_{e,n}} \Rightarrow v_{e,n} = \frac{n \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot r_{e,n} \cdot m_e} \tag{II}$$

$r_{e,n}$: Radius der Elektronenbahn mit der Quantenzahl n, m
n: Schalenzahl, Quantenzahl der Bahn, auf der sich das Elektron aufhält
$v_{e,n}$: Geschwindigkeit des Elektrons auf der n-ten Schale, m/s

A.1.1 Durchmesser des Wasserstoffatoms

Für das kreisende Elektron auf einer erlaubten Elektronenbahn (n = 1, 2, 3, …) gilt, dass sich dessen Fliehkraft ($F_{z,e,n}$) und die elektrostatische Anziehungskraft mit dem Proton des Kerns ($F_{el,n}$) die Waage halten müssen.

$$F_{z,e,n} = F_{el,n} \tag{III}$$

Sowohl die Zentrifugalkraft $F_{z,e,n}$ als auch die elektrostatische Coulomb-Anziehung $F_{el,n}$ lassen sich durch Gesetzmäßigkeiten der klassischen Physik berechnen.

$$F_{z,e,n} = \frac{m_e \cdot v_{e,n}^2}{r_{e,n}} \tag{IV}$$

$$F_{el,n} = \frac{Q_{el} \cdot Q_{pr}}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{e,n}^2} (\text{Coulomb} - \text{Gesetz}) \tag{V}$$

Q_{el}: elektrische Ladung des Elektrons, Naturkonstante, A·s
Q_{pr}: elektrische Ladung des Protons, Naturkonstante, A·s
ε_0: Dielektrizitätskonstante im Vakuum, Naturkonstante, $A \cdot s / (V \cdot m)$

Da die elektrische Ladung des Elektrons (Q_{el}) und die elektrische Ladung des Protons (Q_{pr}) der Elementarladung (e) entspricht, kann Gleichung (V) zu Gleichung (VI) vereinfacht werden.

$$F_{el,n} = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{e,n}^2} \tag{VI}$$

e: Elementarladung, Naturkonstante, A · s

Ausdruck (VI) für $F_{el,n}$ und (IV) für $F_{z,e,n}$ eingesetzt in Gleichung (III) ergibt:

$$\frac{m_e \cdot v_{e,n}^2}{r_{e,n}} = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{e,n}^2} \tag{VII}$$

Einsetzen von $v_{e,n}$ aus Gleichung (II) in (VII) ergibt für den Radius der n-ten Elektronenbahn:

$$r_{e,n} = \frac{\varepsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \cdot n^2 \tag{VIII}$$

Für den Grundzustand (n = 1) errechnet sich der Durchmesser des Wasserstoffatoms (d_H) zu:

$$\begin{aligned} d_H = 2 \cdot r_{e,1} &= \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \cdot 1^2 \\ &= \frac{2 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12} \frac{A \cdot s}{V \cdot m} \cdot (6{,}626 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s)^2}{\pi \cdot 9{,}110 \cdot 10^{-31} kg \cdot (1{,}602 \cdot 10^{-19}\ A \cdot s)^2} \cdot 1^2 \\ &= 1{,}058 \cdot 10^{-10}\ m \equiv 0{,}106\ nm \end{aligned} \tag{IX}$$

A.1.2 Geschwindigkeit der Elektronen auf den Kreisbahnen

Für die Berechnung der Kreisbahngeschwindigkeit $v_{e,n}$ setzen wir in Gleichung (II) für den Kreisbahnradius $r_{e,n}$ Gleichung (VIII) ein und erhalten

$$v_{e,n} = \frac{e^2}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot h} \cdot \frac{1}{n} \qquad \text{(X)}$$

Gemäß Gleichung (X) bewegen sich Elektronen auf äußeren Bahnen (n > 1) langsamer als ein Elektron auf der Bahn n = 1.

Die Geschwindigkeit des Elektrons des Wasserstoffatoms im Grundzustand (n = 1) errechnet sich zu:

$$v_{e,1} = \frac{(1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{A} \cdot \text{s})^2}{2 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{m}} \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1}{1} = 2{,}187 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \qquad \text{(XI)}$$

A.1.3 Wasserstoffspektrum – Wellenlänge, Frequenz, Energie

Gemäß dem 2. Bohrschen Postulat (Frequenzbedingung, ▶ Abschn. 2.4) können Elektronen keine Zustände zwischen den erlaubten Elektronenkreisbahnen einnehmen. Das bedeutet: Wird ein Elektron energetisch angeregt, dann springt es vom Grundzustand (n = 1) z. B. in die Bahn n = 2. So ein Quantensprung erfolgt aber nur, wenn das Elektron *genau* mit der Energiedifferenz $\Delta E_{1\to2}$ angeregt wird. Davon abweichende Energiebeträge führen nicht zum Quantensprung (▶ Abb. 2.5). Um den Energiebetrag $\Delta E_{1\to2}$ für ein Wasserstoffatom berechnen zu können, müssen wir den Energieinhalt des Elektrons auf Bahn 1 und Bahn 2 kennen. Generell setzt sich die Gesamtenergie des Elektrons aus seiner Bewegungsenergie (kinetische Energie, $E_{kin,e,n}$) und aus seiner Lageenergie (potenzielle Energie, $E_{pot,e,n}$) zusammen.

Die kinetische Energie errechnet sich nach den Gesetzen der klassischen Physik:

$$E_{kin,e,n} = \frac{m_e \cdot v_{e,n}^2}{2} \overset{\text{(X)}}{\Rightarrow} \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad \text{(XII)}$$

Ein Elektron (negative Ladung), das sich aus unendlicher Entfernung dem Proton (positive Ladung) des Wasserstoffatoms nähert, verliert an potenzieller Energie relativ zum Wasserstoffkern, da der Abstand zum Proton geringer wird. Je mehr sich das Elektron dem Proton nähert, umso mehr Energie wird durch die elektrostatische Anziehung (Coulomb-Anziehung) freigesetzt und umso geringer ist die potenzielle Energie des Elektrons. Definitionsgemäß wird dem Elektron mit unendlichem Abstand eine potenzielle Energie von null zugeordnet. So erklärt sich das negative Vorzeichen in Gleichung (XIII). Mathematisch ist eine Integration von unendlichem Abstand bis zur Kreisbahn $r_{e,n}$ im radialen Coulomb-Feld des Protons durchzuführen.

$$E_{pot,e,n} = -\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \int_{r_{e,n}}^{\infty} \frac{dr_e}{r_e^2} = -\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{e,n}} \qquad \text{(XIII)}$$

Substituiert man $r_{e,n}$ durch Gleichung (VIII), so erhält man für die potenzielle Energie des Elektrons auf der n-ten Bahn:

$$E_{pot,e,n} = -\frac{m_e \cdot e^4}{4 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad \text{(XIV)}$$

Die potenzielle Energie des Elektrons nimmt mit steigender Schalenzahl zu, da n im Nenner steht und somit weniger Energie freigesetzt wird, relativ zum unendlichen Abstand (n = ∞).

Die Gesamtenergie eines Elektrons $E_{ges,e,n}$ setzt sich aus dessen kinetischer Energie (Gleichung XII) und potenzieller Energie (Gleichung XIV) zusammen und errechnet sich zu:

$$E_{ges,e,n} = -\frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad \text{(XV)}$$

Bei einem Quantensprung des Elektrons von der Schale n_1 auf die Schale n_2 muss somit folgende Energiedifferenz aufgebracht werden:

$$\Delta E_{1\to2} = E_{ges,e,2} - E_{ges,e,1} \qquad \text{(XVI)}$$

$$\Delta E_{1\to2} = \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = h \cdot \upsilon_{1\to2} \qquad \text{(XVII)}$$

Da diese Energie als Strahlungsquant absorbiert wird, kann mithilfe der Planckschen Gleichung ($\Delta E = h \cdot \nu$) die Frequenz der für den Quantensprung notwendigen Strahlung errechnet werden.

$$\upsilon_{1\to2} = \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{c}{\lambda_{1\to2}} \qquad \text{(XVIII)}$$

c: Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (▶ Abschn. A.6)

▶ Tabelle A.1 enthält Eigenschaften des Elektrons auf unterschiedlichen Bahnen n.

Tab. A.1 Bahnradius, Geschwindigkeit und Energie des Elektrons auf der n-ten Bahn

Elektronenbahn	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
$r_{e,n}$	$a_0 = 0{,}529 \cdot 10^{-10}$ m	$2{,}117 \cdot 10^{-10}$ m	$4{,}763 \cdot 10^{-10}$ m	$8{,}467 \cdot 10^{-10}$ m	$13{,}229 \cdot 10^{-10}$ m
$v_{e,n}$	$2{,}18 \cdot 10^6$ m/s	$1{,}09 \cdot 10^6$ m/s	$0{,}73 \cdot 10^6$ m/s	$0{,}55 \cdot 10^6$ m/s	$0{,}44 \cdot 10^6$ m/s
$E_{ges,e,n}$	$-21{,}80 \cdot 10^{-19}$ J −13,60 eV	$-5{,}45 \cdot 10^{-19}$ J −3,40 eV	$-2{,}42 \cdot 10^{-19}$ J −1,51 eV	$-1{,}36 \cdot 10^{-19}$ J −0,85 eV	$-0{,}87 \cdot 10^{-19}$ J −0,54 eV

Frequenz und Wellenlänge einer Strahlung sind über die Lichtgeschwindigkeit c gekoppelt, sodass problemlos die Wellenlänge der Strahlung angegeben werden kann, die benötigt wird, um das Elektron des Wasserstoffatoms von Grundzustand (n=1) in die 2. Schale zu hieven (Quantensprung).

$$\lambda_{n1\to n2} = \frac{8\cdot\varepsilon_0^2\cdot h^3\cdot c}{m_e\cdot e^4\cdot\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)} \qquad \textbf{(XIX)}$$

Die wichtigsten Gleichungen in der Zusammenschau

- (VIII) $r_{e,n} = \frac{\varepsilon_0\cdot h^2}{\pi\cdot m_e\cdot e^2}\cdot n^2$: Radius der n-ten Elektronenschale, m
- (X) $v_{e,n} = \frac{e^2}{2\cdot\varepsilon_0\cdot h}\cdot\frac{1}{n}$: Geschwindigkeit des Elektrons auf der n-ten Schale, m/s
- (XV) $E_{ges,e,n} = -\frac{m_e\cdot e^4}{8\cdot\varepsilon_0^2\cdot h^2}\cdot\frac{1}{n^2}$: Gesamtenergie des Elektrons auf der n-ten Schale, J
- (XVII) $\Delta E_{1\to 2} = \frac{m_e\cdot e^4}{8\cdot\varepsilon_0^2\cdot h^2}\cdot\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$: Energiebedarf Elektron für den Elektronenübergang von Schale n_1 auf n_2, J
- (XVIII) $\upsilon_{1\to 2} = \frac{m_e\cdot e^4}{8\cdot\varepsilon_0^2\cdot h^3}\cdot\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$: Frequenz der Energie erforderlich für den Elektronenübergang $n_1 \to n_2$, 1/s
- (XIX) $\lambda_{1\to 2} = \frac{8\cdot\varepsilon_0^2\cdot h^3\cdot c}{m_e\cdot e^4\cdot\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)}$: Wellenlänge der Energie erforderlich für den Elektronenübergang $n_1 \to n_2$, m

ε_0: Dielektrizitätskonst des Vakuums, $\varepsilon_0 = 8{,}854\cdot10^{-12}\ \frac{A\cdot s}{V\cdot m}$
h: Planckscher Wirkungsquantum, $h = 6{,}626\cdot10^{-34}$ J·s
m_e: Ruhemasse des Elektrons, $m_e = 9{,}110\cdot10^{-31}$ kg
e: Elementarladung, $e = 1{,}602\cdot10^{-19}$ A·s
n: Schalenzahl, Quantenzahl der Elektronenbahn
c: Lichtgeschwindigkeit, $c = 2{,}998\cdot10^{8}$ m/s

Bahnradius, Geschwindigkeit und Energie des Elektrons auf verschiedenen Elektronenbahnen wurden berechnet und in ▶ Tab. A.1 zusammengefasst. Der Radius für den Grundzustand (n = 1) des Wasserstoffatoms wird in der Literatur auch Bohrscher Radius genannt und mit a_0 abgekürzt. Die Gesamtenergie des Elektrons im Ruhezustand (n = 1) beträgt nach Gleichung (XV) $-21{,}80\cdot10^{-19}$ J. Da solch kleine Energiemengen unhandlich sind, drückt der Kernphysiker Energien in Elektronvolt (eV) aus. Ein Elektronvolt ist die Energiemenge (ΔE), die ein Elektron aufnimmt, wenn es eine Spannungsdifferenz (ΔU) von einem Volt durchläuft. Setzt man in Gleichung (XX) die Elementarladung des Elektrons von $1{,}602\cdot10^{-19}$ A·s und 1 Volt für die Beschleunigungsspannung ΔU ein, so errechnet sich für die Energiemenge 1 eV ein Energieäquivalent von $1{,}602\cdot10^{-19}$ J. Per Dreisatz können damit Energien von der Maßeinheit Joule (J) in die Maßeinheit Elektronvolt (eV) umgerechnet werden und *vice versa*.

$$\Delta E = e\cdot\Delta U \Rightarrow 1\,eV = 1{,}602\cdot10^{-19}\ J = 96{,}5\ kJ/mol \qquad \textbf{(XX)}$$

Das Elektron im Grundzustand (n = 1, ▶ Tab. A.1) weist eine Gesamtenergie von −13,60 eV auf. Um das Elektron vollständig aus dem Einflussbereich des Wasserstoffkerns zu entfernen, muss deshalb eine Energie von +13,60 eV bzw. $21{,}80\cdot10^{-19}$ J aufgebracht werden (▶ Abb. 2.6, ▶ Tab. A.1).

Für verschiedene Quantensprünge, z. B. von $n_2 = 3, 4, 5, 6, \infty$ nach $n_1 = 2$ (Balmer-Serie, ▶ Abb. 2.6) wurde mit Gleichung (XVII) die Energie der emittierten elektromagnetischen Strahlung errechnet und in Joule (J) und Elektronenvolt (eV) angegeben. Mithilfe der Planckschen Beziehung (XXI) kann statt der Energie alternativ auch die Frequenz (Hz = 1/s) oder Wellenlänge (nm) der elektromagnetischen Strahlung angegeben werden (▶ Tab. A.2).

$$\Delta E = h\cdot\nu \Rightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{c}{\lambda} \qquad \textbf{(XXI)}$$

Die drei Größen Energie, Wellenlänge und Frequenz sind quasi äquivalente Aussagen für elektromagnetische Strahlungen. Bei der Balmer-Serie liegen die Elektronenübergänge im optischen Bereich und können als Spektrallicht mit bloßem Auge beobachtet werden (▶ Tab. A.2).

Die Spektrallinien der Lyman-Serie sind energiereicher und als Ultravioletttstrahlung (UV-Strahlung) für das menschliche Auge nicht erkennbar. Bei den Spektrallinien der Paschen-, Brackett- und Pfund-Serie handelt es sich um langwellige Wärmestrahlung, sogenannte Infrarotstrahlung (IR-Strahlung), die ebenfalls mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden kann.

Da alle Faktoren in Gleichung (XIX) Naturkonstanten (ε_0, h, c, m_e, e) oder natürliche Zahlen sind, können diese zu der nach Johannes Rydberg (schwedischer Physiker, 1854–1919) benannten Rydberg-Konstante zusammengefasst werden. Mit der Definition (XXII) der Rydberg-Konstante (R) eingesetzt in Gleichung (XIX) ergibt:

$$R = \frac{m_e\cdot e^4}{8\cdot\varepsilon_0^2\cdot h^3\cdot c} = 1{,}097\cdot10^7\ 1/m \qquad \textbf{(XXII)}$$

und für die Wellenlänge der Spektrallinien des Wasserstoffatoms:

$$\lambda_{1\to 2} = \frac{1}{R\cdot\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)} \qquad \textbf{(XXIII)}$$

Tab. A.2 Wellenlänge, Frequenz und Energie von Elektronenübergängen des Wasserstoffatoms ($n_2 > n_1$)

$n_2 = 2$	$n_2 = 3$	$n_2 = 4$	$n_2 = 5$	$n_2 = 6$	$n_2 = \infty$	Schale	Serie
121,6 nm $2{,}47 \cdot 10^{15}$ Hz $16{,}35 \cdot 10^{-19}$ J 10,20 eV	102,6 nm $2{,}92 \cdot 10^{15}$ Hz $19{,}38 \cdot 10^{-19}$ J 12,09 eV	97,3 nm $3{,}08 \cdot 10^{15}$Hz $20{,}44 \cdot 10^{-19}$ J 12,75 eV	95,0 nm $3{,}16 \cdot 10^{15}$Hz $20{,}93 \cdot 10^{-19}$ J 13,06 eV	93,8 nm $3{,}20 \cdot 10^{15}$Hz $21{,}19 \cdot 10^{-19}$ 13,22 eV	91,2 nm $3{,}29 \cdot 10^{15}$Hz $21{,}80 \cdot 10^{-19}$ J 13,60 eV	$n_1 = 1$	Lyman (UV)
	656,5 nm $4{,}57 \cdot 10^{14}$ Hz $3{,}03 \cdot 10^{-19}$ J 1,89 eV	486,3 nm $6{,}17 \cdot 10^{14}$ Hz $4{,}09 \cdot 10^{-19}$ J 2,55 eV	434,2 nm $6{,}90 \cdot 10^{14}$ Hz $4{,}58 \cdot 10^{-19}$ J 2,86 eV	410,3 nm $7{,}30 \cdot 10^{14}$ Hz $4{,}84 \cdot 10^{-19}$ J 3,02 eV	364,7 nm $8{,}22 \cdot 10^{14}$ Hz $5{,}45 \cdot 10^{-19}$ J 3,40 eV	$n_1 = 2$	Balmer (sichtbar)
		1876 nm $1{,}60 \cdot 10^{14}$ Hz $1{,}06 \cdot 10^{-19}$ J 0,66 eV	1282 nm $2{,}34 \cdot 10^{14}$ Hz $1{,}55 \cdot 10^{-19}$ J 0,97 eV	1094 nm $2{,}74 \cdot 10^{14}$ Hz $1{,}81 \cdot 10^{-19}$ J 1,13 eV	820,6 nm $3{,}65 \cdot 10^{14}$ Hz $2{,}42 \cdot 10^{-19}$ J 1,51 eV	$n_1 = 3$	Paschen (IR)
			4052 nm $7{,}40 \cdot 10^{13}$ Hz $0{,}49 \cdot 10^{-19}$ J 0,31 eV	2626 nm $1{,}14 \cdot 10^{14}$ Hz $0{,}75 \cdot 10^{-19}$ J 0,47 eV	1459 nm $2{,}05 \cdot 10^{14}$ Hz $1{,}36 \cdot 10^{-19}$ J 0,85 eV	$n_1 = 4$	Brackett (IR)

Der große Erfolg des Bohrschen Atommodells bestand darin, dass mit wenigen einfachen Annahmen die Emissions- und Absorptionsspektren des Wasserstoffs und der empirisch gefundene Zusammenhang von Balmer für die Wellenlänge der emittierten Spektrallinien theoretisch erklärt werden konnten.

Vergleichen wir dazu die Balmer-Formel (▶ Abschn. 2.4) und die mit den Bohrschen Annahmen hergeleitete Gleichung (XXIII) für den Fall des Balmer Emissionsspektrums. Zur Erinnerung, die Balmer-Emissionslinien ergeben sich aus dem Übergang des Elektrons aus energetisch höher liegenden Bahnen ($n_2 = 3, 4, 5, 6$) in die energetisch tiefer liegende zweite Elektronenbahn ($n_1 = 2$).

$$(\text{Balmer})\ \frac{91{,}14\ \text{nm}}{\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2}} = \frac{1}{R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)}\ (\text{Bohr}) \qquad \text{(XXV)}$$

Mit $n_1 = 2$ vereinfacht sich der Vergleich zu

$$(\text{Balmer})\ 91{,}14\ \text{nm} = \frac{1}{R}\ (\text{Bohr}) \qquad \text{(XXVI)}$$

Der Kehrwert 1/R der Rydberg-Konstante (XXIII) beträgt $91{,}16 \cdot 10^{-9}$ m = 91,16 nm, was im Rahmen der Rundungsgenauigkeit mit dem Balmer-Faktor von 91,14 nm übereinstimmt. Somit liefern der empirische Ansatz Balmers und die quantenphysikalische Betrachtung (diskrete Elektronenbahnen) Bohrs das gleiche Ergebnis – ein überragender Erfolg des Bohrschen Atommodells

A.2 Parameter organischer Verbindungen – Bindungslängen und Bindungsenergien (▶ Tab. A.3, ▶ Tab. A.4)

Tab. A.3 Hybridisierung, Bindungslängen und Bindungsenergien[1]

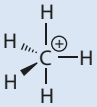
Bindung	Beispiel	Hybridisierung	Bindungslänge	Bindungsenergie [kJ/mol][1]
–C–C–	Ethan	sp^3-sp^3	154 pm	345
–C–C=	Propen	sp^3-sp^2	150 pm	
–C–C≡	Propin	sp^3-sp	146 pm	
=C–C=	Buta-1,3-dien	sp^2-sp^2	147 pm	
=C–C≡	Buta-1-en-3-in	sp^2-sp	144 pm	
≡C–C≡	Buta-1,3-diin	sp-sp	137 pm	
–C=C–	Ethen	sp^2-sp^2	134 pm	615
–C=C–	Benzol	sp^2-sp^2- aromat.	139 pm	

Tab. A.3 Fortsetzung

Bindung	Beispiel	Hybridisierung	Bindungslänge	Bindungsenergie [kJ/mol][1]
–C=C=C–	Propa-1,2-dien	sp^2-sp^2	130 pm	
–C≡C–	Ethin	sp-sp	120 pm	811
–C–F	Fluormethan	sp^3-sp^3	135 pm	489
–C–Cl	Chlormethan	sp^3-sp^3	177 pm	327
–C–Br	Brommethan	sp^3-sp^3	193 pm	272
–C–I	Iodmethan	sp^3-sp^3	214 pm	214
–C–O–	Methanol	sp^3-sp^3	143 pm	358
–C=O	Aceton	sp^3-sp^2	122 pm	708
–C–S–	Methanthiol	sp^3-sp^3	182 pm	289
–C=S	Thioketone	sp^3-sp^2	160 pm	587
–C–N–	Methylamin	sp^3-sp^3	147 pm	305
–C=N–	Schiff'sche Base	sp^3-sp^2	128 pm	616
–C≡N	Blausäure	sp^3-sp	116 pm	892
–C–H	Methan	sp^3-s	109 pm	439
–C=C–H	Ethen	sp^2-s	108 pm	464
–C=C–H	Benzol	sp^2-s/aromatisch	109 pm	473
–C≡C–H	Propin	sp-s	106 pm	556

[1] Daten aus: Riedel, Anorganische Chemie, 4. Auflage, de Gruyter, 1999, S.119

Tab. A.4 Weitere Parameter organischer Verbindungen

	Alkan	Alkyl	Carbeniumion	Carbanion	Carboniumion
Hybridisierung	sp^3	sp^2	sp^2	sp^3	
Beispiel	CH_4	CH_3*	CH_3^+	CH_3^-	CH_5^+
Elektrische Ladung	neutral	neutral	positiv Carbokation	negativ	positiv Carbokation
ungepaarte Elektronen	–	eines Radikal	–	–	
H-C-H-Winkel	109,5°	120°	120°	109,5°	120°/90°
Strukturformel					

A.3 Radikalische Polymerisation – Kinetik und kinetische Kettenlänge

In ▶ Abschn. 22.1.1 haben wir die Elementarreaktionen Initiatorzerfall, Startreaktion, Kettenwachstum und Abbruchreaktion der radikalischen Polymerisation kennengelernt:

A.3.1 Initiatorzerfall (Initiation)

Ein Initiatormolekül I zerfällt in zwei Starterradikalmoleküle R·.

$$I \rightarrow 2R\cdot$$

Experimentelle Messungen zeigen, dass die Kinetik des thermischen Zerfalls von Initiatormolekülen nach den Gesetzen einer Reaktion 1. Ordnung erfolgt (▶ Abschn. 9.4). Mit der Geschwindigkeitskonstante k_i und unter Berücksichtigung, dass aus einem Initiatormolekül I zwei Starterradikalmoleküle R· entstehen, ergibt sich als Geschwindigkeitsgesetz für die Starterradikalbildung:

$$v_i = \frac{d[R\cdot]}{dt} = 2\cdot f\cdot k_i\cdot[I] \qquad \text{(I)}$$

v_i: Geschwindigkeit der Bildung des Starterradikals, mol/l
f: Radikalausbeutefaktor

Der Radikalausbeutefaktor f berücksichtigt, dass nicht alle Radikalmoleküle tatsächlich für die Polymerisation genutzt werden können, da ein Teil der Radikalmoleküle wieder zu Initiatormolekülen rekombiniert.

A.3.2 Startreaktion

$$R\cdot + M \rightarrow R-M\cdot \equiv P\cdot$$

Starterradikale R· attackieren Monomermoleküle M unter Bildung von Polymerradikalen P·. Da diese Reaktion im Vergleich zur Wachstumsreaktion und zum Initiatorzerfall sehr schnell abläuft, stellt sie keinen „Flaschenhals" dar, ist somit kein geschwindigkeitsbestimmender Schritt und braucht deshalb in der kinetischen Betrachtung nicht berücksichtigt werden.

A.3.3 Wachstumsreaktion (Propagation)

Kettenwachstum erfolgt durch weitere Anlagerung von Monomermolekülen M an die in der Startreaktion gebildeten Polymerradikale.

Die Polymerwachstumsgeschwindigkeit verläuft proportional zur Monomer- und Polymerradikalkonzentration (1. Ordnung hinsichtlich [M] und [P·]).

$$P\cdot + M \rightarrow P_i\cdot$$

i: Anzahl der angelagerten Monomermoleküle, Polymerisationsgrad

Mit der Geschwindigkeitskonstante k_w für das Polymerwachstum ergibt sich als Geschwindigkeitsgesetz für den Monomerverbrauch gleichbedeutend für das Kettenwachstum:

$$v_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_w\cdot[M]\cdot[P\cdot] \qquad \text{(II)}$$

v_w: Geschwindigkeit des Polymerwachstums, mol/l

A.3.4 Abbruchreaktion (Termination)

Polymerisationsabbruch kann beispielsweise durch Rekombination zweier Polymerradikale P_i^* erfolgen (▶ Abschn. 22.1.1).

$$P_i\cdot + P_i\cdot \rightarrow P_i - P_i$$

Kettenabbruch durch Rekombination ist eine bimolekulare Reaktion, also 2. Ordnung hinsichtlich der Polymerradikalkonzentration [P·]. Mit der Geschwindigkeitskonstante k_a ergibt sich als Geschwindigkeitsreaktion für den Rekombinationsabbruch:

$$v_a = -\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_a\cdot[P\cdot]^2 \qquad \text{(III)}$$

v_a: Geschwindigkeit des Rekombinationsabbruchs, mol/l

Die Empirie zeigt, dass radikalische Polymerisationen anfänglich beschleunigt mit einhergehendem Temperaturanstieg ablaufen und anschließend einen stationären Zustand – erkennbar an der gleichbleibenden Temperatur des Polymerisationsansatzes – erreichen.

Im Gleichgewichtszustand werden genauso viele Starterradikale R· durch Initiatorzerfall neu gebildet wie Polymerradikale P· durch Kettenabbruch verschwinden. Ansonsten würde entweder die Polymerisation immer schneller werden oder zum Erliegen kommen.

Somit gilt für den stationären Zustand:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = -\frac{d[P\cdot]}{dt} \qquad \text{(IV)}$$

Einsetzen von Gleichung (I) und Gleichung (III) in Gleichung (IV) ergibt:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2\cdot f\cdot k_i\cdot[I] = k_a\cdot[P\cdot]^2 = -\frac{d[P\cdot]}{dt} \qquad \text{(V)}$$

Die Polymerradikalreaktion [P·], die sich nur schwer messen lässt, kann durch Umstellen von Gleichung (V) berechnet werden.

$$[P\cdot] = \sqrt{\frac{2\cdot f\cdot k_i\cdot[I]}{k_a}} \qquad \text{(VI)}$$

Ersetzt man in der Kettenwachstums Gleichung (II) den Ausdruck für [P·] durch Gleichung (VI), so kann die Kettenwachstumsreaktion nur durch makroskopische messbare Größen wie die Initiator- [I] und Monomerkonzentration [M] ausgedrückt werden.

$$v_w = 2 \cdot k_w \cdot [M] \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I]}{k_a}} \quad \text{(VII)}$$

Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit des Polymerkettenaufbaus sich linear zur Monomer- und der Wurzel der Initiatorkonzentration verhält.

Der gemäß diesem Modell resultierende Polymerisationsgrad, der in der Literatur als kinetische Kettenlänge ($\bar{n}_{kin}$) bezeichnet wird, sagt aus, wie viele Monomermoleküle sich im Durchschnitt an ein Starterradikal anlagern, bevor Kettenabbruch eintritt. Die kinetische Kettenlänge errechnet sich somit aus dem Verhältnis von Kettenwachstumsgeschwindigkeit zur Kettenabbruchgeschwindigkeit.

$$\bar{n}_{kin} = \frac{v_w}{v_a} = \frac{k_w \cdot [M] \cdot [P\cdot]}{k_a \cdot [P\cdot]^2} = \frac{k_w \cdot [M]}{k_a \cdot [P\cdot]} = \frac{k_w \cdot [M]}{k_a \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I]}{k_a}}} = \text{const.} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad \text{(VIII)}$$

Je höher die Monomerkonzentration, desto größer ist die kinetische Kettenlänge. Außerdem verhält sich die kinetische Kettenlänge umgekehrt proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration. Um in der Praxis hohe Polymerisationsgrade zu erzielen, ist nur wenig Initiator relativ zur Monomermenge einzusetzen und die Polymerisationstemperatur niedrig zu halten, damit der Initiatorzerfall langsam erfolgt.

Allerdings korreliert die theoretisch hergeleitete kinetische Kettenlänge ($\bar{n}_{kin}$) nicht mit den empirisch bestimmten Zahlen für Zahlenmittel ($\bar{M}_n$) und Gewichtsmittel ($\bar{M}_w$) der Verteilung der molaren Masse von Polymeren. Trotzdem erlaubt die theoretische Betrachtung, grundlegende Zusammenhänge zu erkennen.

A.4 Polykondensation und Polyaddition – Berechnung des Polymerisationsgrades

Bei der Stufenreaktion zweier bifunktioneller Monomere, z. B. Terephthalsäure und Hexan-1,6-diamin für die Herstellung von Nylon® 6.6, spielt das stöchiometrische Verhältnis der beiden Monomere und der Reaktionsfortschritt (Umsatz) eine entscheidende Rolle für die Kettenlänge. Bereits geringe Abweichungen ergeben sehr niedrige Kettenlängen.

Das stöchiometrische Verhältnis (r) der beiden Monomere A-A und B-B kann über ihre Stoffmengen (n_A und n_B) beschrieben werden.

$$r = \frac{n_A}{n_B} \rightarrow n_A = r \cdot n_B \quad \text{(I)}$$

Der Umsatz (U) zu einem bestimmten Zeitpunkt (t) ist allgemein definiert als das Verhältnis der zum Zeitpunkt (t) umgesetzten Stoffmenge Monomer (n_t) bezogen auf die anfänglich eingesetzte Stoffmenge Monomer (n_0).

$$U = \frac{n_t}{n_0} \quad \text{(II)}$$

Die Gesamtzahl der anfänglich vorhandenen Mole an Monomer A-A und B-B ergibt sich aus der Summe der Stoffmengen der beiden Monomere und unter Berücksichtigung von Gleichung (I).

$$n_0 = n_A + n_B = r \cdot n_B + n_B = n_B \cdot (1 + r) \quad \text{(III)}$$

Zum Zeitpunkt (t) mit Umsatz U haben bereits $U \cdot n_A$ Moleküle abreagiert. Da die gleiche Menge des Monomers B-B reagiert hat, sind somit insgesamt $2 \cdot U \cdot n_A$ mol Monomer verbraucht. Unter Berücksichtigung von Gleichung (I) kann die zum Zeitpunkt (t) *bereits umgesetzte* Monomermenge n_t wie folgt ausgedrückt werden:

$$n_t = 2 \cdot U \cdot r \cdot n_B \quad \text{(IV)}$$

Die durchschnittliche Kettenlänge ($\bar{n}_{kin}$) für Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen ergibt sich aus dem Verhältnis der ursprünglich vorhandenen Monomermenge (n_0) zu der am Zeitpunkt (t) *noch vorhandenen* Monomermenge ($n_0 - n_t$).

$$(\bar{n}_{kin}) = \frac{n_0}{n_0 - n_t} = \frac{n_B \cdot (1 + r)}{n_B \cdot (1 + r) - 2 \cdot U \cdot r \cdot n_B} = \frac{n_B \cdot (1 + r)}{n_B \cdot (1 + r - 2 \cdot U \cdot r)} = \frac{1 + r}{1 + r - 2 \cdot U \cdot r} \quad \text{(V)}$$

Gleichung (V) ist der von Carothers hergeleitete Zusammenhang von durchschnittlicher Kettenlänge ($\bar{n}$), Umsatz (U) und Monomerverhältnis (r) einer Stufenreaktion mit bifunktionellen Monomeren, Voraussetzungen, die bei der Herstellung von Nylon® 6.6 (▶ Abschn. 22.2.9) oder Polyethylenterephthalat (▶ Abschn. 22.2.8) gegeben sind.

A.5 Titration – Berechnung der Titrationskurven

A.5.1 Titration einer starken Säure mit einer starken Base

In einem Erlenmeyerkolben befinden sich 20 ml (V_0(HCl)) 0,1 molare Salzsäure (c_0(HCl)). Diese wird durch Zugabe von 0,1 molarer (c_0(NaOH)) Natronlauge (V(NaOH), Maßlösung) neutralisiert.

Neutralisationsgleichung: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

In den nachfolgenden Ausführungen wird der Verlauf der Titrationskurve, d. h. des pH-Werts der Lösung im Erlenmeyerkolben, in Abhängigkeit von der zugegebenen Natronlaugemenge berechnet.

A.5.1.1 Verlauf der Titrationskurve vor Erreichen des Äquivalenzpunkts, *V*(NaOH) < 20 ml

Links vom Äquivalenzpunkt (ÄP) (▶ Abb. A.1a) wird der pH-Wert der Lösung im Erlenmeyerkolben durch den Salzsäureüberschuss bestimmt. Der Überschuss an Säure in mmol errechnet

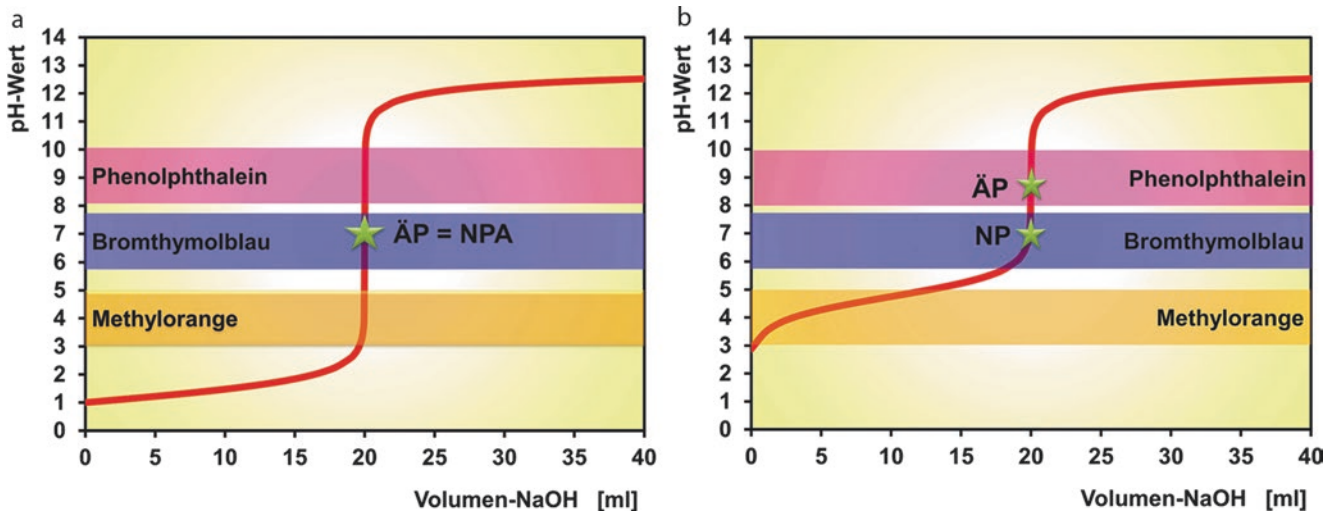


Abb. A.1 Kurvenverlauf für die alkalimetrische Titration von Salzsäure (**a**) und Essigsäure (**b**). *ÄP*: Äquivalenzpunkt, *NP*: Neutralpunkt

sich aus dem Ausgangsgehalt an Salzsäure ($c_0(\mathrm{HCl}) \cdot V_0(\mathrm{HCl})$) minus der Stoffmenge, die bereits von Natronlauge ($c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH})$) neutralisiert wurde. Das Lösungsvolumen setzt sich aus dem Ausgangsvolumen Salzsäure ($V_0(\mathrm{HCl})$) und dem zugegebenen Volumen Natronlauge ($V(\mathrm{NaOH})$) zusammen. Somit ergibt sich als Hydroniumionenkonzentration [H_3O^+] in mmol/ml bzw. mol/l:

$$\begin{aligned}\mathrm{pH} &= -\log[\mathrm{H_3O^+}] \\ &= -\log\left[\frac{c_0(\mathrm{HCl}) \cdot V_0(\mathrm{HCl}) - c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH})}{V_0(\mathrm{HCl}) + V(\mathrm{NaOH})}\right]\end{aligned}$$

[H_3O^+]: Hydroniumionenkonzentration, mol/l, mmol/ml
c_0(HCl): Ausgangskonzentration Salzsäure, mmol/ml
c_0(NaOH): Ausgangskonzentration Natronlauge, mmol/ml
V_0(HCl): Ausgangsvolumen Salzsäure, ml
V(NaOH): Volumen zugegebener Natronlauge, ml

A.5.1.2 pH-Wert am Äquivalenzpunkt, *V*(NaOH) = 20 ml

Bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base fallen Äquivalenzpunkt der Neutralisationsreaktion und der Neutralpunkt von Wasser zusammen. Sämtliche Hydroniumionen der Säure wurden durch Hydroxidionen der Lauge neutralisiert, sodass der Einfluss der Autoprotolyse (Eigenzerfall) des Wassers auf den pH-Wert zum Tragen kommt. Der pH-Wert direkt am Äquivalenzpunkt errechnet sich aus dem Ionenprodukt des Wassers ($Kw = 10^{-14}\ \mathrm{mol^2/l^2}$).

$$\begin{aligned}\mathrm{pH} &= -\log\sqrt{K_\mathrm{W}} = -\log\sqrt{10^{-14}\mathrm{mol^2/l^2}} \\ &= -\log(10^{-7}\mathrm{mol/l}) = 7\end{aligned}$$

K_W: Ionenprodukt des Wassers bei Normalbedingungen, $\mathrm{mol^2/l^2}$

A.5.1.3 Verlauf der Titrationskurve nach Überschreiten des Äquivalenzpunkts, *V*(NaOH) > 20 ml

Rechts vom Äquivalenzpunkt wird der pH-Wert der Lösung von überschüssiger Natronlauge bestimmt. Der Gehalt an Laugenüberschuss in mmol errechnet sich aus der zudosierten Stoffmenge Natronlauge ($c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH})$) minus der anfänglich vorliegenden Stoffmenge Salzsäure ($c_0(\mathrm{HCl}) \cdot V_0(\mathrm{HCl})$). Dieser Laugenüberschuss ist gelöst im Ausgangsvolumen Salzsäure ($V_0(\mathrm{HCl})$) plus des zudosierten Volumens Natronlauge ($V(\mathrm{NaOH})$). Somit ergibt sich als Hydroxidionenkonzentration [OH^-] in mmol/ml bzw. mol/l:

$$[\mathrm{OH^-}] = \frac{c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH}) - c_0(\mathrm{HCl}) \cdot V_0(\mathrm{HCl})}{V_0(\mathrm{HCl}) + V(\mathrm{NaOH})}$$

[OH^-]: Hydroxidionenkonzentration, mol/l, mmol/ml

Unter Berücksichtigung der pOH-Wert-Definition (pOH = –log(OH^-)) errechnet sich der pH-Wert rechts vom Äquivalenzpunkt zu:

$$\begin{aligned}\mathrm{pH} &= 14 - \mathrm{pOH} \\ &= 14 + \log\left[\frac{c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH}) - c_0(\mathrm{HCl}) \cdot V_0(\mathrm{HCl})}{V_0(\mathrm{HCl}) + V(\mathrm{NaOH})}\right]\end{aligned}$$

Der Titrationskurvenverlauf (▶ Abb. A.1a) zeigt, dass die drei Indikatoren Phenolphthalein, Bromthymolblau und Methylorange allesamt zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes (pH = 7) einer starken Säure mit einer starken Base verwendet werden können, da ihr Umschlagsbereich im steilen Verlauf der Titrationskurve liegt, sodass bereits bei geringster Menge an zusätzlicher Natronlauge ein Farbwechsel erfolgt und somit die zur kompletten Neutralisation benötigte Menge Natronlauge, d. h. der Äquivalenzpunkt, exakt bestimmt werden kann.

A.5.2 Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

In einem Erlenmeyerkolben befinden sich 20 ml (V_0(Esre)) 0,1 molare Essigsäure (CH_3COOH, c_0(Esre)). Diese werden durch Zugabe von 0,1 molarer (c_0(NaOH)) Natronlauge (V(NaOH)) neutralisiert.

Neutralisationsgleichung: $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

In den nachfolgenden Ausführungen wird der Verlauf der Titrationskurve, d. h. des pH-Werts der Lösung im Erlenmeyerkolben, in Abhängigkeit von der zugegebenen Natronlaugemenge berechnet.

A.5.2.1 pH-Wert vor Beginn der Neutralisation, *V*(NaOH) = 0 ml

Die Bestimmung des pH-Werts einer schwachen Säure wurde in ▶ Abschn. 10.4.4 aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitet. Neben der Konzentration der Säure hat die Säurekonstante K_S, d. h. das Vermögen einer schwachen Säure, Protonen an Wasser abzugeben, einen entscheidenden Anteil am pH-Wert der Lösung.

$$\mathrm{pH} = 0{,}5 \cdot \left(\mathrm{p}K_{\mathrm{Esre}} - \log\left[c_0(\mathrm{Esre})\right]\right)$$

pK_{Esre}: Säureexponent Essigsäure
c_0(Esre): Ausgangskonzentration Essigsäure, mmol/ml

A.5.2.2 Verlauf der Titrationskurve vor Erreichen des Äquivalenzpunktes, *V*(NaOH) < 20 ml

Bei der teilweisen Neutralisation von Essigsäure mit Natronlauge entsteht eine Pufferlösung aus Acetat und Essigsäure. Die Acetatmenge (Zähler) entspricht der zugegebenen Stoffmenge an Natronlauge (c_0(NaOH) · V(NaOH)), während die Stoffmenge undissoziierter Essigsäure (c(Esre)), der anfänglich vorhandenen Stoffmenge Essigsäure (c_0(Esre) · V_0(Esre)) minus der bereits durch Natronlauge neutralisierten Menge an Essigsäure (c_0(NaOH) · V(NaOH)) entspricht. Der pH-Wert der Pufferlösung wird über die Henderson-Hasselbalch-Gleichung (▶ Abschn. 10.8.2) berechnet.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{Esre}} + \log\left(\frac{c(\mathrm{Acetat})}{c(\mathrm{Esre})}\right)$$
$$= \mathrm{p}K_{\mathrm{Esre}} + \log\left(\frac{c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH})}{c_0(\mathrm{Esre}) \cdot \mathrm{V}_0(\mathrm{Esre}) - c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH})}\right)$$

c(Acetat): Acetatkonzentration, mmol/ml
c_0(Esre): Ausgangskonzentration Essigsäure, mmol/ml
V_0(Esre): Ausgangsvolumen Essigsäure, ml

A.5.2.3 pH-Wert am Äquivalenzpunkt, *V*(NaOH) = 20 ml

Bei der Titration von Säuren mit Basen muss der Äquivalenzpunkt ermittelt werden. D. h. es wird solange Natronlauge zugegeben, bis exakt alle Hydroniumionen mit Hydroxidionen der Lauge abreagiert haben. Der resultierende pH-Wert wird als Äquivalenzpunkt bezeichnet, der bei der Neutralisation von Essigsäure (schwache Säure) mit NaOH (starke Lauge) bei 8,7 liegt. Im vorliegenden Fall entspricht der Äquivalenzpunkt dem pH-Wert einer Lösung von 0,05 mol Natriumacetat pro Liter Lösung. Für den Äquivalenzpunkt gilt, dass die Acetationen als schwache Base wirken. Nach dem Massenwirkungsgesetz für schwache Basen ergibt sich:

$$\mathrm{pOH} = 0{,}5 \cdot (\mathrm{p}K_{\mathrm{B}} - \log(c(\mathrm{Acetat}))) \xrightarrow{\text{mit pH + pOH =14 folgt}}$$
$$\mathrm{pH} = 14 - 0{,}5 \cdot (\mathrm{pK_B} - \log[\mathrm{c(Acetat)}]) \xrightarrow{\text{mit p}K_{\mathrm{B}} = 14 - \mathrm{p}K_{\mathrm{Esre}} \text{ folgt}}$$
$$\mathrm{pH} = 14 - 0{,}5 \cdot (14 - \mathrm{p}K_{\mathrm{Esre}} - \log(c(\mathrm{Acetat})))$$

Die Acetatkonzentration errechnet sich aus der komplett neutralisierten Stoffmenge Essigsäure am Äquivalenzpunkt (c_0(Esre)· V_0(Esre)) dividiert durch das am Äquivalenzpunkt vorhandene Flüssigkeitsvolumen, d. h. der Summe des ursprünglich vorhandenen Essigsäurevolumens (V_0(HCl)) plus dem Volumen Natronlauge (V(NaOH)), das zu dessen Neutralisation benötigt wurde (hier: V(NaOH) = 20,00 ml).

$$\mathrm{pH} = 14 - 0{,}5 \cdot \left(14 - \mathrm{p}K_{\mathrm{Esre}} - \log\left(\frac{c_0(\mathrm{Esre}) \cdot V_0(\mathrm{Esre})}{V_0(\mathrm{Esre}) + V(\mathrm{NaOH})}\right)\right)$$
$$= 14 - 0{,}5\left(14 - 4{,}75 - \log\left(\frac{0{,}1 \cdot 20}{20 + 20}\right)\right) = 8{,}72$$

A.5.2.4 Verlauf der Titrationskurve nach Überschreiten des Äquivalenzpunkts, *V*(NaOH) > 20 ml

Nach Überschreiten des Äquivalenzpunkts wird der pH-Wert der Lösung von überschüssiger Natronlauge bestimmt. Der Gehalt an Laugenüberschuss errechnet sich aus der zugegebenen Stoffmenge Natronlauge (c_0(NaOH) · V(NaOH)) weniger der Stoffmenge, die von Essigsäure neutralisiert wurde (c_0(Esre) · V_0(Esre)). Dieser Laugenüberschuss ist gelöst im Ausgangsvolumen Essigsäure (V_0(Esre)) vermehrt um das zugegebene Volumen Natronlauge (V(NaOH)). Somit ergibt sich als Hydroxidionenkonzentration $[OH^-]$ in mmol/ml resp. mol/l:

$$[\mathrm{OH^-}] = \left(\frac{c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH}) - c_0(\mathrm{Esre}) \cdot V_0(\mathrm{Esre})}{V_0(\mathrm{Esre}) + V(\mathrm{NaOH})}\right)$$

Da der pH-Wert einer Lauge sich aus 14 minus pOH-Wert (pH = 14 − pOH) errechnet und unter Berücksichtigung der pOH-Definition $\{\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH^-}]\}$, hat die Lösung rechts vom Äquivalenzpunkt den pH-Wert:

$$\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH} = 14 + \log[\mathrm{OH^-}]$$
$$= \left(14 + \log\left(\frac{c_0(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH}) - c_0(\mathrm{Esre}) \cdot V_0(\mathrm{Esre})}{V_0(\mathrm{Esre}) + V(\mathrm{NaOH})}\right)\right)$$

Der Titrationskurvenverlauf (▶ Abb. A.1) rechts zeigt, dass Methylorange zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes (pH = 8,7) für die titrimetrische Bestimmung schwacher Säuren mit starken Basen ungeeignet ist, da sich der Umschlagsbereich im flachen Verlauf

der Titrationskurve befindet und somit der Äquivalenzpunkt nicht bestimmt werden kann. Die Indikatoren Bromthymolblau und Phenolphthalein sind geeignet, da ihr Umschlagsbereich im steilen Verlauf der Titrationskurve liegt, so dass der Äquivalenzpunkt exakt bestimmt werden kann.

A.6 Naturkonstanten

c: Lichtgeschwindigkeit $= 2{,}998 \cdot 10^{8}$ m/s
e: elektrische Elementarladung $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ A·s
g: Erdbeschleunigung $= 9{,}807$ m/s^2
h: Plancksches Wirkungsquantum $= 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s
k: Boltzmann-Konstante $= 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ J/K
m_p: Ruhemasse Proton $= 1{,}672 \cdot 10^{-27}$ kg
m_e: Ruhemasse Elektron $= 9{,}110 \cdot 10^{-31}$ kg
m_n: Ruhemasse Neutron $= 1{,}675 \cdot 10^{-27}$ kg
N_A: Avogadro-Konstante $= 6{,}022 \cdot 10^{23}$ 1/mol
R: allgemeine Gaskonstante $= 8{,}314$ J/(K·mol)
u: atomare Masseneinheit $= 1{,}666 \cdot 10^{-27}$ kg
ε_0: Dielektrizitätskonstante Vakuum $= 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ (A·s)/(V·m)
μ_0: Permeabilitätskonstante Vakuum $= 1{,}257 \cdot 10^{-6}$ N^2/A^2

Lösungen ausgewählter Übungsaufgaben

- ► Kapitel 2

Übung 2 Lösung: ca. 0,0288 mm = 28,8 µm
Übung 4 Lösung: 24,32
Übung 5 Lösung: Tl-203 zu 29,5 %, Tl-205 zu 70,5 %
Übung 9 Lösung: 6,25 %
Übung 10 Lösung: 50 %, 50 % (Atomkerne kennen scheinbar kein Alter), U-225

- ► Kapitel 5

Übung 3 Lösung: $M_{HCl} = 36{,}46$ g/mol, $M_{HCN} = 27{,}03$ g/mol, $M_{H2SO4} = 98{,}08$ g/mol, $M_{C7H6O2} = 122{,}12$ g/mol
Übung 4 Lösung: $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Moleküle Wasser, $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Atome Sauerstoff, $2 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} = 1{,}204 \cdot 10^{24}$ Atome Wasserstoff
Übung 5 Lösung: n(NaOH) = 0,05 mol, $m(NH_3) = 85{,}15$ g
Übung 7 Lösung: $m(HNO_3) = 630{,}1$ g
Übung 8 Lösung: 0,1 molar
Übung 9 Lösung: $\nu_{Al} = 2$, $\nu_{O2} = 1{,}5$, $\nu_{Al2O3} = 1$, oder in ganzen Zahlen $\nu_{Al} = 4$, $\nu_{O2} = 3$, $\nu_{Al2O3} = 2$.
Übung 10 Lösung (a): m(Al) = 53,96 g, $m(O_2) = 48{,}00$ g resp. 107,92 g zu 96,00 g
Lösung (b): m(Al) = 26,5 Tonnen, $m(O_2) = 23{,}5$ Tonnen

- ► Kapitel 6

Übung 3 Lösung: M = 32 g/mol
Übung 4 Lösung: 310 €
Übung 6 Lösung: F = 45 N
Übung 8 Lösung: $L = 4 \cdot 10^{-11}$ mol³/l³
Übung 9 Lösung: m(Ag) = 0,108 µg
Übung 10 Lösung: 5 Promille

- ► Kapitel 7

Übung 4 Lösung (a): Bei 1 · 0,21 Pentan werden 0,003333 mol Iod (83%) aus dem Wasser entfernt.
Lösung (b): Bei 5 · 40 ml Pentan werden 0,003875 Iod (97%) aus dem Wasser entfernt.
Übung 8 Lösung: 548 fach höher

- ► Kapitel 8

Übung 3 Lösung: 79,9°C
Übung 4 Lösung: $K \approx 1{,}9 \cdot 10^{80}$
Übung 9 Lösung: $p_{Ammoniak} = 111$ bar, $p_{Wasserstoff} = 141{,}75$ bar, $p_{Stickstoff} = 47{,}25$ bar, $K_p = 9{,}16 \cdot 10^{-5}$/bar²

- ► Kapitel 10

Übung 6 Lösung: pH(HCl) = 3, pH(NaOH) = 13
Übung 7 Lösung: pH = 2

- ► Kapitel 12, ► Abschnitt 12.2

Übung 3 Lösung: 0,84 g/l

- ► Kapitel 12, ► Abschnitt 16.4

Lösung: 99,99% äquatorial

- ► Kapitel 12, ► Abschnitt 16.5

Übung 2 Lösung: CH
Übung 3 Lösung: 78 g/mol

- ► Kapitel 12, ► Abschnitt 16.7

Lösung: 0,3 g/100 cm³

Stichwortverzeichnis

A

Abbruchreaktion 617
absolute Atommasse 58
Acetaldehyd 466–467
– Oxidation 468
– Wacker-Hoechst-Verfahren 467
Acetate 474
Aceton 470
– Strukturparameter 469
Acetonitril 494–495
Acetophenon 472
Acetylidanion 422
Acht-Elektronen-Regel 42
Achterschale 42
Acidimetrie 144
Acrylnitril 496
Acrylnitrilpolymere 496
Actinium 311, 313
Actinoide 370
Adamantanstruktur 208
Additiv 598
– Antioxidantien 599
– Füllstoff 598
– Thermostabilisator 598
– UV-Stabilisator 598
– Wärmestabilisator 598
– Weichmacher 599
Adenosindiphosphat 548
Adenosintriphosphat 547–548
Adipinsäure 585
ADP (Adenosindiphosphat) 548
Adrenalin 432
Aggregatzustand 68, 70
AIBN (Azobisisobutyronitril) 499, 566
Akkumulator 158
Aktivierungsenergie 120, 123, 126
Aktivkohle 195
Alan 276
Alanin 454
Aldehyde 465
– Acetalbildung 469
– Addition 469
– Hydrierung 468
– Nomenklatur 466
– nucleophile Addition 468
– Oligomerisation 469
Aldimin 472
Aldoladdition 469
Aldose 523
Alit 270
Alkalimetalle 254
– Bunsenbrennerflamme 257
– Kronenether 260
– kubisch raumzentrierte Kugelpackung 256
– Schmelzflusselektrolyse 256
Alkalimetallhalogenide 259
Alkalimetallhydride 259
Alkalimetallhydroxide 258
Alkalimetrie 142
alkalischer Aufschluss 322, 345
Alkaloide 490
Alkanale 465
Alkane 388
– Eigenschaften 396
– ekliptische Konformation 391
– gestaffelte Konformation 391
– Halogenierung 402
– homologe Reihe 389
– Nitrierung 501
– Nomenklatur 390, 394
– Oxidation 399
– Pyrolyse 400
– Strukturelemente 391
Alkanone Siehe Ketone 469
Alkansäure 473
Alkene 405
– Additionsreaktion 412
– Bindungsverhältnisse 406
– cis/trans-Zuordnung 409
– Doppelbindung 407
– Eigenschaften 410
– Halogenierung 413
– homologe Reihe 405
– Hybridorbitale 407
– Hydratisierung 414
– Hydrohalogenierung 412
– Markownikow-Regel 413
– Nomenklatur 406
– Polymerisation 414
– Reaktionen 412
– regioselektive Addition 413
– Synthese 410
Alkine 415
– Acidität 421
– Bindungsverhältnisse 416
– C-C-Bindungstypen 417
– Dreifachbindung 415
– Eigenschaften 419
– Elektronendichteverteilung 417
– Halogenierung 421
– homologe Reihe 415
– Hybridorbitale 416
– Hydratation 421
– Hydrierung 416, 420
– Hydrohalogenierung 421
– Nomenklatur 416
– Reppe-Reaktionen 419
– Strukturelemente 418
– Synthese 419
Alkohole
– Dehydratation 463
– Fermentation 462
– mehrwertige 460
– Nomenklatur 460
– Oxidation 464
– physikalische Eigenschaften 461
– Reaktionen 464
– Säurewirkung 465
– Veresterung 464
– Wasserstoff-Brückenbindungen 461
alkoholische Gärung 462
Alkoxy-Anion 465
Alkylamine 487
Alkylbenzolsulfonat 512
Alkylradikale, Reaktionen 401
Alkylreste 393, 395
Allen 406
Allicin 509
Alliin 509
Allotropie 190
Allylmethylsulfid 509
Aluminium 273
– Schmelzflusselektrolyse 274
Aluminiumbromid 276
Aluminiumchlorid 276
Aluminiumhydrid 276
Aluminothermisches Verfahren 264
Alumosilicat 285
Alveole 548
Alzheimer-Demenz 522
Amalgam 51, 365
Amalgamfüllung 164, 365
Ameisensäure 474
– Herstellung 475
– Strukturparameter 473
Amine 487
– Basizität 488
– Nomenklatur 487
– Reaktionen 490
– Synthese 489
– Übersicht 488
Aminosäuren 517
– isoelektrischer Punkt 517
– proteinogene 517
– Struktur 517
Amminkomplex 51, 205, 307
Ammoniak 203
Ammoniak-Springbrunnen 204
Ammoniaksynthese 205
Ammoniumsulfatsalpeter 214
Ampholyte 134
Amylase 538
Amylopectin 529
Amylose 529
Anatas 315
Anhydrit 269
Anilin 489
Anion 42
Anodenkupfer 351
anomeres C-Atom 524
Anthracen 438
Anthrachinonverfahren 180
Antimon 290, 293, 296
Antioxidans 599
Apatit 263
Äquivalenzpunkt 143–144
arachno-Boran 185
Argon 243, 246
Aromat
– elektrophile Addition 434
– elektrophile Zweitsubstitution 437
– KKK-Regel 435
– Kohlenstoffgerüst 430
– SSS-Regel 435
Aromaten
– Definition 430
aromatische Kohlenwasserstoffe 429
– Nomenklatur 430
– Übersicht 431
Aromatizitätsbedingung 430
Arrhenius, Svante 132
Arrhenius-Base 133
Arrhenius-Gleichung 123
Arrhenius-Säure 133
Arsen 290, 292, 294
Arsenik 295
Arsenkies 291
Arsenkupfer 291
Ascorbinsäure 535
Aspartam 530
Astat 235
asymmetrisches C-Atom 451
ataktisches Polypropylen 572–573
Atmungskette 547
Atom 15
– Größe 25
– Masse 25
atomare Masseneinheit 21, 58
Atombindung Siehe kovalente Bindung 44
Atombombe 381
Atomkerne 21
Atommasse
– absolute 58
– relative 58
Atommodell 15
– Bohr 16
– Dalton 15
– Größenverhältnis 16
– Rutherford 15
– Thomson 15
Atomradius 37
ATP (Adenosintriphosphat) 547–548
Aufblasverfahren 332
Aufschluss
– alkalischer 322, 345
– Bayer-Verfahren 274
Ausdehnungskoeffizient 607
Autobatterie 159
Autokühler 462
Autoprotolyse 135
Avogadro-Gasgesetz 71
Avogadro-Konstante 62
Azeotrope 93
azeotrope Destillation 93
Azobisisobutyronitril 499, 566
Azofarbstoffe 499–500
Azokupplung 501
Azoverbindung 498

B

Bäckerlauge 132
Baekeland, Leo Hendrik 555
Baeyer-Villiger-Reaktion 482
Bakelit 556
Ball&Sticks-Modell 392
Balmer-Formel 615
Bananenreifung 411
Bandsilicat 284
Barium 263
Baryt 223
Base 132
– Arrhenius-Definition 132
– Brønsted 133
– Lewis-Konzept 134
– Neutralisation 140
– Titration 142
– Wertigkeit 133
Basentriplett 544
Bastnäsit 311, 370
Batterie 161
– Leclanché 158
Bauxit 273
Bayer-Verfahren 274
Beilsteinprobe 354
Benzaldehyd 467
– Herstellung 467
Benz[a]pyren 438
Benzin 395, 397
Benzoate 476
Benzoesäure 476
Benzol 429, 432–433
– Robinson-Formel 429
– Sulfonierung 513
Benzoylperoxid 566
Berggold 352
Bergkristall 279
Beriberi 535
Berkelium 371
Berliner Blau 336
Beryll 263, 284
Beryllium 263, 271
Berylliumchlorid 266
Berylliumhalogenid 265
Beton 270
Betonkorrosion, biogene 229
bicyclische Verbindung 423
Bindemittel, hydraulisches 270
Bindung 391, 407
– π-Bindung 187
– 2z-2e-Bindung 185
– 3z-2e-Bindung 185
– chemische Siehe chemische Bindung 391
– glycosidische 527
– kovalente Siehe kovalente Bindung 391
– polare 45
Bindungselektronenpaar 45
Bingham-Flüssigkeit 78
biogene Betonkorrosion 229
Biomasse 546
Bismut 290, 293, 296
Bisphenol-A-Diglycidylether 591
Bitumen 395, 398
Blasfolienextrusion 606
Blasformverfahren 604
Blattgold 358
Blei 280, 289
– Röstreaktionsverfahren 280
Bleiakkumulator 158
Bleiglanz 280
Blenden 291
Blockcopolymer 560
Blockpolymerisation 595
Blutlaugensalz
– gelbes 336
– rotes 336
Blutpuffer 147
Bohr
– Atommodell 16, 612, 615
– Postulat 17
– Schalenmodell 16
Bohrium 326
Bohrspülung 440
Boltzmann-Verteilung 124
Bombykol 410
Bor 182
– hochreines 184
Boran 186
– arachno 185
Borax 182
Borcarbid 184, 189
Bornitrid 184, 188
Borosilicatglas 184
Borsäure 184
Bortrihalogenide 187
Bortrioxid 184
Boudouard-Gleichgewicht 195
Boyle-Mariotte-Gasgesetz 70
Branntkalk 267
Brauneisenstein 331
Braunkohle 194
Brechungsindex 78
Brennstäbe 377
Brennstoffzelle 160
– PEM 160
Brikett 195
Brom 235
Bromwasserstoff 238
Brønsted, Johannes 133
Brønsted-Base 133
Brønsted-Säure 133
Bronze 51, 357
Brookit 315
BTX 433
– Fraktion 432
Büchnerfilter 99
Buckminsterfulleren 193
Buntkupferkies 351
Buntmetall 253
Butan 397
Butansäure
– Methylierung 500
Buten 405
Butenisomere 412

C

C-Atom
– anomeres 524
– asymmetrisches 451
C-C-Bindungstyp 417
C-C-Einfachbindung, Dissoziationsenergie 400
C-H-Bindung, Dissoziationsenergie 400
Cadmium 359, 364
Calcit 263
Calcium 263, 271
Calciumcarbonat 266
Calciumfluorid 265
Calciumsulfat 263, 268
– Anhydrit 269
– Dihydrat 268
– Halbhydrat 268
Californium 371
Calvin-Cyclus 546
Campher 427
Caprolactam 493, 586
– Herstellung 494
Caprolacton 482
Carbeniumion 413
– Stabilisierung 413
Carbid
– ionisches 198
– kovalentes 198
Carbocyclen 423
Carbonisierung 194
Carbonsäure 472
– Acidität 474
– aromatische 475
– Nomenklatur 473
– Reaktionen 476
Carbonsäureamide 492
– Reaktionen 493
– Struktur 492
Carbonsäureanhydride 476
Carbonsäureanilide 492
Carbonsäuremethylester 500
Carbonwerkstoff 601
Carbonylverbindung 469
Carbonzeitalter 194
Carboxygruppe 472
Carboxymethylcellulose 529
Carboxypeptidase 539
Carnallit 263
Carothers, Wallace 556
Carotin 410
Cäsium 262
Cellulose 529
Celluloseether 529
Cer 368
Ceriterden 368
CFK (kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff) 601
CFKW (Chlorfluorkohlenwasserstoffe) 404
Chalkogene 216, 297
Chelatkomplexe 52
chemische Bindung 42
– 8e-Regel 42
– Ionenbindung 42, 53
– Komplexbindung 51
– kovalente 45, 53
– Metallbindung 49
– polare 45, 54
– Typen 53
– VSEPR-Modell 46
chemische Formel 62
Chilesalpeter 213
Chinone 470
Chiralität 451
Chiralitätszentrum 449, 451
Chlor 233
Chlor-Alkali-Elektrolyse 233
Chlorbleichlauge 240
Chlorfluorkohlenwasserstoffe 404
Chloride 237
chlorige Säure 239
Chlormethan 402
Chlormethylsilan, Müller-Rochow-Synthese 582
Chloroform 404
Chlorophyll 53, 271
Chloroxid 239
Chlorsäure 239
Chlorwasserstoff 46, 237
Chrom 321, 324
Chromcarbid 324
Chromgruppe 321
Chromiterz 321
Chromosom 541
Chromtrioxid 323
CIP-Regeln 453
cis/trans-Isomerie 450
Cisplatin 349
Citronensäurecyclus 547
Clathrate 447
Claus-Prozess 224
Club of Rome 443
Cobalt 338
– Strahlentherapie 341
– Vitamin B12 341
Cobaltblau 341
Cobaltglanz 338
Cobaltgruppe 338
Cobaltkies 338
Cobaltstahl 341
Cocain 490
Composite 601
Compoundierhilfsstoff 598
Contergan® 453
Copolymer 560
– alternierend 560
– Blockcopolymer 560
– Pfropfcopolymer 560
– statistisches 560
Coronanden 479
Cracken 401, 410, 445
Cross-Flow-Filtration 98
CsCl-Gittertyp 259
Cumolhydroperoxidverfahren 470
Curie-Temperatur 309
Cyclamat 530
cyclische Kohlenwasserstoffe 423
– Konformationsspannung 424
– Nomenklatur 424
– transannulare Spannung 424
– Übersicht 423
– Winkelspannung 424
Cycloaddition 428
Cycloalkane 423
– Ringöffnung 428
– Ringspannung 426
Cycloalkene 423
Cycloalkine 423, 426
Cyclobutan 424
Cycloheptan 424

Cyclohexan 424, 427
– Ring-Flips 425
– Synthese 428
Cyclohexanon 471
Cyclooctan 426
Cyclooctin 426
Cyclopentan 424, 427
Cyclopropan 424
– Reaktionen 428
Cyclopropen 426
Cystein 518
C≡C-Dreifachbindung 417

D

Dalton-Atommodell 15
Dampfdruck 74
DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan) 434
Dead-End-Filtration 98
Dekantieren 97
dekoratives Verchromen 163
Denaturierung 522
Desoxyribonucleinsäure 541
– Entdeckung 543
– Helix-Struktur 543–544
– Strukturaufklärung 542–543
Desoxyribose 542
Destillation 90
– azeotrope 93
Deuterium 26, 174–175
Dewargefäß 108
Diallyldisulfid 509
Diallylsulfid 509
Diamagnetismus 309
Diamant 190
Diastereomere 455
Diazomethan 500
– Methylierungsmittel 500
Diazoniumverbindung 499
Diazotierung 501
Diazoverbindung 499
Dibenzoylperoxid 481–482
Diboran 185
Dibutylphthalat 575
Dichlordiphenyltrichlorethan 434
Dichte 76, 172
Diederwinkel 450
Diels-Alder-Reaktion 428
Dien 406, 428
Dienophil 428
Dieselöl 395, 398, 445
Diethylenglycol 463
Diethylether 477
– Peroxidbildung 477
Diethylhexylphthalat 575
Diethylzink 362
Digerieren 96
Dihydrat 268
Diine 416
Dikieselsäure 284
dilatante Flüssigkeit 77
Dimethylether 477
Dimethylformamid
Dimethylsulfoxid 511
DINCH (Cyclohexandicarbonsäurediisononylester) 600
Dioxin 601
Dipol 46
Dipol-Dipol-Wechselwirkung 68
Disaccharid 526
– Bildungsreaktion 528
Disaccharide 527
dischweflige Säure 226
Disproportionierung 155
Dissoziation 133
Dissoziationsgrad 139
Distickstoffpentoxid 208
Distickstofftrioxid 208
Disulfidbrücke 508, 518
Disulfide
– Herstellung 509
– organische 509
– Reaktionen 510
dithionige Säure 226
DMSO (Dimethylsulfoxid) 511
DNA Siehe Desoxyribonucleinsäure 541
Dodecaeder 183, 447
Dodecylbenzolsulfonat 512
Dolomit 263
Doppelsalz 255
Doppelzucker 527
Downs-Verfahren 256
Drehrohrofen 270
Dreifachbindung 417
Dreiwegekatalysator 127, 342, 348
Dreizentrenbindung 185
Druck, hydrostatischer 75
Druckwasserreaktor 379
Dubnium 317
Düngemittel 213
Duroplast 561
Dysprosium 368, 374

E

Edelgase 242
– Elektronenkonfiguration 42
– Verbindungen 244
Edelgaskonfiguration 42, 44
Edelmetall 253
Edelstahl 332
EDTA 53
Edukt 58
Effekt, induktiver, positiver 413
Einfachzucker 526
Einlagerungscarbid 199
Einschlussverbindung 447
Einsteinium 371
Eisen 331, 334
– Hochofen 331
Eisencarbonyl 336
Eisengruppe 331
Eisennickelkies 344
ekliptische Konformation 450
Elastomer 562
elektrischer Durchgangswiderstand 607
elektrischer Leiter 50
Elektrolyse 161–162
– Faraday 162
Elektrolytkupfer 351
Elektrolytsilber 352
Elektron 19
– Ruhemasse 19
– Spin 19
– Wellenlänge 21
– Wellennatur 19
Elektronegativität 40, 42, 171
Elektronengas 49–50
Elektronenhülle 34
Elektronenkonfiguration 34
Elektronenmangelverbindung 185
Elektronenoktett 42
Elektronenpaar 42
– Bindungselektronenpaar 45
– freies 45, 47
– inertes 282
Elektronenpaarbindung Siehe kovalente Bindung 45
Elektronenspin 24
– Quantelung 24
Elektronvolt 614
elektrophile aromatische Substitution 436
Elektrophile aromatische Substitution 434
Element 4
– Häufigkeit 172
– künstliches 6
Elementarteilchen 19
– Eigenschaften 20
Elementsymbol 6
Eloxal-Verfahren 164
empirische Formel 63
Emulsion 82–83
Emulsionspolymerisation 593–594
Enantiomere 449, 451
– Nomenklatur 453
– physiologische Wirkung 452
endergonische Reaktion 112
Energiesparlampe 365
Enthalpie 108
– freie 112
Entropie 110–111
Enzyme 537
– Gruppenenzyme 539
– Kinetik 540
– Namen 538
– Spezifität 539
– Substratenzyme 539
– Temperaturoptimum 541
– Wirkungsklassen 539
– Wirkungsspezifität 539
Epoxide 480
Epoxidharz 591
– Anwendung 592
– Eigenschaften 592
– Synthese 592
1,2-Epoxyethan 478
Erbium 368
Erdalkalimetalle 263
– Schmelzflusselektrolyse 264
Erdalkalimetalloxide 265
Erdgas 394, 396
Erdöl 394, 440
– Blending 447
– Entstehung 440
– Exploration 440
– Förderung 442
Erlenmeyer-Regel 460
Erstarren 80
Essigsäure 474
– Dimerisierung 475
– Herstellung 475
Essigsäureethylester 465
Esterzahl 535
ETBE (Ethyl-tert-butylether) 479
Ethan 388, 391, 396
– Strukturelemente 408
Ethan-1,2-diol 462
Ethanal Siehe Acetaldehyd 466
Ethanol 462
– Herstellung 462
Ethen 405, 411
– Bananen 411
– Polymerisation 557, 570
– Reaktionen 412
– Struktur 407
– Strukturelemente 408
Ether 477
– funktionelle Gruppe 477
– Herstellung 478
– physikalische Eigenschaften 477
– Reaktionen 480
– Überblick 478
– unsymmetrische 478
Ethin 419
– Herstellung 418
– Polymerisation 422
– Reaktionen 420
– Struktur 416
Ethoxyethan Siehe Diethylether 477
Ethyl-tert-butylether 479
Ethylalkohol 462
Ethylendiamintetraacetat 53
Ethylenoxid 478
Europium 368
exergonische Reaktion 112
Explorationsbohrung 441
Extraktion 94
Extrudieren 602
Extrusionsblasen 604
Extrusionsprodukte 603

F

f-Block-Elemente 37, 254, 369
Fällungspolymerisation 593–594
Faltblattstruktur 521
Faser 562
FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) 404
Feingold 353
Fermium 371
Ferrochrom 324
Ferromagnetismus 309
Ferrovanadium 318

Fest-Flüssig-Extraktion 95
Feststoffe 78
Fette
– Esterzahl 535
– Iodzahl 535
– Säurezahl 534
– Verseifungszahl 534
Fetthärtung 533
Fettsäuren 476, 533
– Gesundheit 532
– Hydrierung 533
Filtermedium 99
Filtration 97, 99
Fischer-Nomenklatur 454
Fischer-Tropsch-Verfahren 180
Flammschutzmittel 240, 601
Flotat 102
Flotation 101
Fluor 231
– Herstellung 232
Fluorchlorkohlenwasserstoffe 404
Fluorit 231
Fluorwasserstoff 237
Flüssig-Flüssig-Extraktion 95
Flüssigerdgas (LNG) 396
Flüssiggas 395, 397
Flüssigkeit
– dilatante 77
– ionische 489
– strukturviskose 77
Flusssäure 237
Flussspat 231
Formaldehyd 466
– Herstellung 467
Formalin 466
Formalladung 152
Formiate 474
Francium 254, 262
Frasch-Verfahren 223
freie Enthalpie 112
freies Elektronenpaar 45, 47
Frigen 404
Fruchtsäure 472
Fructofuranose 525
Fructose 527
Fullerene 193
Füllstoff 598
Funktionsisomere 449
Fusion, sanfte 9

G

Gadolinium 368
Gallan 277
Gallium 273
Galliumarsenid 277
Galvanik 163
– Verchromen 163
galvanische Zelle 156, 161
Galvanisieren 161, 163
Gärung, alkoholische 462
Gasaustausch, pulmonaler 548
Gase 70
– reale 73
Gasgemische 82
Gasgesetz 70
– allgemeines 71
– Avogadro 71
– Boyle-Mariotte 70
– Gay-Lussac 71
– ideale/reale Gase 73
Gaszentrifuge 27, 380
Gay-Lussac-Gasgesetz 71
Gegenstromdestillation 92
Gehaltsangaben 83
Geheimtinte 340
Gel 83
Gemenge 82
Gen 542
Genom 541–542
geometrische Isomerie 450
German 287
Germanium 280, 288
Germaniumoptik 289
Germaniumtetrachlorid 288
Gerüstsilicat 285
gesättigte Lösung 86
Geschirrspülmittel 215
geschlossenes System 108
Geschwindigkeitsgesetz 122
gestaffelte Konformation 450
GFK (glasfaserverstärkter Kunststoff) 601
Gibbs-Energie 112
Gibbs-Helmholtz-Gleichung 112
Gips 263, 268
Gipsstein 268
Glanze 291
Glasübergangstemperatur 578, 607
Gleichgewichtskonstante 112
Gleichgewichtsreaktion 112
global warming 197
Glockenböden 444
Glucopyranose 525
Glucose 526
– L- Glucose 526
– Blutspiegel 526
– Sesselkonformation 525
Glühlampe 325
Glycerin 463
– Nitrierung 465
Glycol 462
– Herstellung 462
Glycolyse 547
Gold 350, 352
– Amalgamverfahren 353
– Karat 358
– Schwerkraftverfahren 353
Goldamalgam 365
Goldlegierung 358
Goldwährung 358
Goodyear, Charles 554
Graphen 193
Graphit 192
Grignard-Verbindungen 266, 472
Grobfiltration 99
Grundchemikalien
– Anorganika 207
Gruppenenzyme 539
Gruppensilicate 284
Gummi 562
Gusseisen 332, 337

H

H-NMR-Spektroskopie 179
Haber, Fritz 205
Haber-Bosch-Verfahren 205
Hadfield-Stahl 330
Hafnium 313
Halbhydrat 263, 268
Halbleiter 50, 300
Halbleitersilicium 279
Halbmetalle 34, 171, 253
Halbstrukturformel 392
Halbwertszeit 28
Halbwertszeittemperatur 481
Halbzelle 156, 161
Halogen 231
Halogenalkane 403
– Nitrierung 501
Halogenlampe 240
Halogenoxide 228, 238
Halogenverbindung 227
Halogenwasserstoffe 237
Halothan 404
Hämoglobin 52, 337, 521
Hämovanadin 317
Harnstoff 493
– Herstellung 493
Harnstoffdünger 214
Hart-PVC 574
Härteskala 192
Hartparaffin 398
Hartschaum 83
Hartverchromen 325
Hassium 331
Häufigkeit eines Elements 172
Hauptgruppenelemente 37, 253
Hauptgruppenmetalle 253
Hauptgruppenzahl 33
Hauptquantenzahl 23
Haushaltszucker 527
Haworth-Formel 525
Heisenberg-Unschärferelation 22
Heizöl 445
Helicobacter pylori 296
Helium 242, 244
Helium-Neon-Laser 245
Heliumbrennen 4
Helix 520
Henderson-Hasselbalch-Gleichung 145
Heroin 490
Hess-Wärmesatz 110
Heteroatom 199, 459
Hexaeder 183
Hexamethylendiamin 585
Hexamethylendiisocyanat 497
Hexammincobalt(III)-trichlorid 51
Hexan 391
– homolytische Spaltung 400
High-Spin-Komplex 310
Hill-Summenformel 63
Hochglanzverchromen 325
Hochofenprozess 331
Hock-Phenolsynthese 471
Holmium 368
Holzgeist 461
Holzkohle 195
Holzkohlenfertigung 195
HOMO 500
Homopolymer 560
Hückel-Formel 430
Hund-Regel 36
Hydrathülle 177
Hydride 175
Hydrocyanierung 469
Hydroformylierungsreaktion 341
hydrostatischer Druck 75
Hydroxyethylcellulose 529
Hyperkonjugation 402
Hyperoxid 217
Hyperoxidanion 218
hypochlorige Säure 239

I

+I-Effekt 413
ICI-Hochdruckverfahren 570
Ikosaeder 183
Ilmenit 313, 316
Imine 472
Indigo 433
Indikator 141
Indium 273
Indiumzinnoxid 277
Industriediamant 191
Industriegips 268
inertes Elektronenpaar 282, 300
Initiatorzerfall 617
Inkohlung 194
Inselsilicate 283
Insulin 520–521
Interhalogenverbindung 238
Invertase 527
Iod 235
Iodtinktur 241
Iodwasserstoff 238
Iodzahl 535
Ion 42
Ionenaustauscher 103
– Regeneration 104
Ionenaustauschersäule 104
Ionenbindung 42, 44, 53
– Energie 44
– Salz 43
Ionenkristalle 78
Ionenradius 172
ionische Flüssigkeit 489
Ionisierungsenergie 38, 172
Iridium 338, 342
– Mittelelektrode 342
Isocyanate 496
– Anwendung 497
– funktionelle Gruppe 497
– Reaktionen 497, 499
– Übersicht 497
Isolatoren 50
isoliertes System 108

Isophorondiisocyanat 497
isotaktisches Polypropylen 572
Isotop 26, 174, 380
IUPAC 390

J

Joule-Thompson-Effekt 202

K

Kalandrieren 605
Kalisalpeter 214
Kalium 254, 261
Kaliumchromat 323
Kaliumdichromat 323
Kaliumhexacyanoferrat 336
Kaliumhydroxid 258
Kaliumsilicat 286
Kalkammonsalpeter 214
Kalkkreislauf 266
Kalkmilch 267
Kalkstein 267
Kalorimeter 109
Kalottenmodell 393
Katalyse 126
– Aktivierungsenergie 126
– heterogene 127
– homogene 127
– Selektivität 128
– Umlauffrequenz 128
– Umsatzzahl 128
Kation 42
Keilstrichformel 392
Kernbrennstoff 377
Kernenergie 375
Kernfusion 4
Kernladungszahl 21, 171
Kernspaltung 376
Kernwaffen 380
Kerosin 395, 398, 445
Ketimin 472
Keto-Enol-Tautomerie 421
Ketone 469
– Eigenschaften 471
– Nomenklatur 470
– Reaktionen 472
Ketose 523
Kettenreaktion 376
Kettensilicat 284
Kiese 291
Kieselalge 279
Kieselgel 286
Kieselgur 286
Kieselsäure 283
– amorphe 286
– pyrogene 286
Kinetik 120
kinetische Kettenlänge 617
KKK-Regel 435
Klopffestigkeit 446
Kohlenhydrate 522
– anomere 527
– glycosidische Bindung 527
– Haworth-Formel 525
– Klassifizierung 523
– offenkettige Struktur 523
– Ringstruktur 524
– Sesselkonformation 525
Kohlensäure 197
Kohlenstoff 190
– Allotropie 190–191
– Element des Lebens 199
Kohlenstoffatom 401
Kohlenstoffdioxid 196
Kohlenstoffmonoxid 196
Kohlenwasserstoffe 200, 387
– aromatische Siehe aromatische Kohlenwasserstoffe 430
– cyclische Siehe cyclische Kohlenwasserstoffe 424
– Einteilung 388
– polyaromatische 437
– unpolare 433
Kohlevergasung 174
Koks 195
Komplex 435
Komplexbindung 51, 54
Komplexverbindung 306
– Nomenklatur 307
Kondensieren 80
Konfiguration 449
Konfigurationsisomerie 409, 450
Konformation 390, 449
Konformationsisomere 391, 450
Königswasser 237
konjugierte Säure-Base-Paare 133
Konnektivität 449
Konstantan 347
Konstitution 449
Konstitutionsformel 63
Konstitutionsisomere 449
Konstitutionsisomerie 393
Konverter 332
Koordinationszahl 51
Koordinativbindung 51
Korrosion 163, 335
Korrosionsschutz 164, 335, 363
– aktiver 164
– kathodischer 164
– passiver 164
Korund 275
kovalente Bindung 44, 53
– geometrische Struktur 46
– VSEPR-Modell 47
Kovalenzradius 171
Kreide 267
kritische Masse 381
kritischer Punkt 81
Kroll-Prozess 313
Kronenether 260, 479
– Nomenklatur 479
Kryolith 231, 273
Krypton 243, 246
Kugel-Stab-Modell 392
Kugelpackung
– hexagonal dichteste 50
– kubisch dichteste 51
kumulierte Doppelbindungen 406
künstliches Element 6
Kunststoff 554, 601
– Brandschutz 600
– Eigenschaften 554
– glasfaserverstärkter 601
– kohlenstoffverstärkter 601
– kommerzielle Bedeutung 563
– physikalische Kennzahlen 608
Kunststoffdispersion 559
Kupfer 350–351
– Elektroindustrie 356
– Legierung 356
– Röstreaktionsverfahren 351
Kupferglanz 351
Kupfergruppe 350
Kupferkies 351

L

L-Glucose 526
Lachgas 207
Lackmustest 132, 141
Lactame 492–493
Lactase 528
Lactose 527
Lactoseunverträglichkeit 528
Lambdafenster 348
Lambdasonde 316, 348
Lambdatemperatur 243
Lambdawert 348
Lanthan 311–312
Lanthanoide 368, 370
– Anwendungen 375
– Ionenaustauschverfahren 370
Lanthanoidenkontraktion 372
Latex 559
Lawrencium 371
Le Chatelier-Prinzip 116
Leclanché-Element 158
Legierung 51, 54, 82
– Kupferlegierungen 356
– Nickelegierungen 347
– Stahl 333
Leichtbenzin 445
Leichtmetall 253
Leichtwasserreaktor 377
Leiter, elektrischer 50
Lewis, Gilbert 134
Lewis-Base 135
Lewis-Formel 63
Lewis-Säure 135
Liebig, Justus von 213
Ligand 51, 306
Ligandenfeldaufspaltungsenergie 308
Ligandenfeldtheorie 307
– Farbe 308
– High-Spin-Komplex 310
– Low-Spin-Komplex 310
– Magnetismus 308
Limonen 410
Linde-Verfahren 202
Linienformel 392
Linolensäure 531, 533
Linolsäure 531, 533
Lipide 531
Lithium 254, 260
Lithiumaluminiumhydrid 276
Lithiumcarbonat 261
Lithiumhydroxid 258
Lithiumionen-Akkumulator 160
Lokalelement 163
Löschkalk 267
Löslichkeit 86
Lösung 83
– gesättigte 86
Lösungspolymerisation 593
Low-Spin-Komplex 310
LSD 490
Luftverflüssigung 202
LUMO 500
Lunge, Gasaustausch 548
Lutetium 368

M

Madelung-Schema 35
Magnesit 263
Magnesium 263, 271
Magneteisenstein Siehe Magnetit 331
magnetische Quantenzahl 24
Magnetismus 308
Magnetit 331, 335
Magnettrennung 102
MAK-Wert 433
Maltose 527
Malzzucker 527
Mangan 326
Mangandioxid 330
Mangangruppe 326
Manganit 326
Manganknollen 326
Margarine 533–534
Markownikow-Regel 412–413
Marmor 267
Marsh-Probe 295
Massenanteil 83
Massendefekt 376
Masseneinheit, atomare 21
Massenkonzentration 85
Massenspektrometer 59
Massenwirkungsgesetz 112
Massenzahl 21
Massepolymerisation 595
Mazerieren 96
McCabe-Thiele-Diagramm 91, 93
Mehrzentrenbindung 185
Melaminharze 493
Mendelejew, Dimitrij 32
Mendelevium 371
Mercaptan Siehe Thiol 506
Mercaptiden 507
Mesomerie 429
Messing 51, 356
Metakieselsäure 284
Metallbindung 49, 54
– Bändermodell 50
Metallcarbonyle 324
Metalle 34, 49, 253, 305, 368
– f-Block-Metalle 37, 254, 369
– Hauptgruppenmetalle 253
– Legierung 51, 54, 82
– Metallbindung 49, 54
– Nebengruppenmetalle 305
– Stromleiter 253
Metallgitter 50
Metallkristalle 78
metallorganische Verbindung 362

Metallradius 171
Metapolyphosphorsäure 212
Methan 388–389, 396
– Bindungsverhältnisse 390
– Chlorierung 402
– Hybridorbitale 390
Methanclathrate 447
Methanhydrat 395, 447
Methanol 459, 461
– Herstellung 461
Methansulfonsäure 506
Methoxymethan 477
Methyl-tert-butylether 478
Methylalkohol 461
Methylcellulose 529
Methylendiphenyldiisocyanat 497, 588
Methylengruppe 388
Methylgruppen 572
Methylisocyanat 497–498
Methylorange 501
Methylpropan, Halogenierung 403
Methylquecksilber 363
Methylradikal 393, 401
– Hybridorbitale 401
Michaelis-Menten-Gleichung 540
Michaelis-Menten-Konstante 540
Mikrofiltration 99
Milchzucker 527
Minamata 363
Möbius-Verfahren 353
Mohs-Härte 192
Mol 59–60
Molalität 85
molare Masse 60, 62
molares Volumen 61–62
Molekularität 122–123
2D-Moleküldarstellung
– Halbstrukturformel 392
– Keilstrichformel 392
– Linienformel 392
– Newman-Projektion 392
– Skelettformel 392
– Strukturformel 392
– Valenzstrichformel 392
3D-Moleküldarstellung
– Ball&Sticks-Modell 392
– Kalottenmodell 393
– Kugel-Stab-Modell 392
– Space-Filling Modell 393
– Stäbchen-Modell 392
– Zylinder-Modell 392
Molekülkristalle 79
Molekülmasse 58
Molekülorbitaltheorie 217
Molybdän 321, 325
Molybdäncarbid 324
Molybdänglanz 321
Monazit 311, 370
Mond-Verfahren 344
Monel 347, 356
Monokieselsäure 283
Monolith 342, 348
Monomer 557
Monophosphorsäuren 210
Monosaccharid 526
Monozelle 161
Monsanto-Prozess 475
Moseley 33
MTBE (Methyl-tert-butylether) 478
Müller-Rochow-Verfahren 582
Münzmetall 253
Muskelkater 147
Mutarotation 525

N

N,N-Dimethylethanamid 492
NaCl-Gittertyp 259
Nanoröhren 194
Naphtha 426
Naphthalin 438
Naphthene 443
Natrium 254, 261
Natrium-4-dodecylbenzolsulfonat 512
Natrium-Kalium-Ionenpumpe 262
Natriumalkylbenzolsulfonat 512
Natriumborhydrid 186
Natriumchlorid 259
Natriumhydroxid 258
Natriumtripolyphosphat 215
Naturkautschuk 554
Naturkonstanten 621
Naturstoffe 432
Nebel 83
Nebengruppenelemente 37, 305
Nebengruppenmetalle 254, 305
Nebengruppenzahl 34
Nebenquantenzahl 23
Néel-Temperatur 322
Neodym 368, 374
Neon 245
– Leuchtreklame 245
Neptunium 370
Nernstsche Gleichung 157
Nernstscher Verteilungskoeffizient 94
Neusilber 347, 357
Neutralisation 140
Neutralisationswärme 140
Neutralpunkt 143–144
Neutron 20
– Halbwertszeit 20
– Ruhemasse 20
Neutroneneinfangmethode 9
Neutronenkleister 21
Neutronenzahl 21
Newman-Projektion 392
Newtonsche Flüssigkeit 77
Nichtmetalle 34, 171, 253
Nickel 343
– Legierungen 347
– Mond-Verfahren 344
Nickelgruppe 343
Nickeloxid 346
Nickeltetracarbonyl 346
Nicotin 490
nido-Boran 185
Niob 317
Nitriersäure 214, 501
Nitrile 494
– Reaktionen 496
– Synthese 495
– Übersicht 495
Nitrilfunktion 494
Nitrobenzol 501–502
Nitrofunktion 501
Nitroglycerin 464
Nitromethan 502
Nitrophoska 214
Nitrotoluol
– Synthese 502
Nitroverbindung 501
– aromatische 501
– Eigenschaften 501
– Reduktion 502
Nobelium 371
Normalpotential 156
– Nernstsche Gleichung 157
Nucleobase 542
Nucleobasenpaare 544
Nucleonen 19, 21
Nuclid 21
Nukleonen Siehe Nucleonen 19
Nuklid Siehe Nuclid 21
Nylonstrümpfe 556
Nylon® 556, 585

O

Oberflächenfiltration 98
Oberflächenspannung 74
offenes System 108
Oktaeder 183
Oktanzahl 397, 446
Oktettregel 42
Olefine Siehe Alkene 405
Oleum 227
Oligosaccharid 526
Ölsand 443
Ölsäure 531, 533
Ölschiefer 443
Onnes-Effekt 244
Opferanode 164
optische Aktivität 452
optisches Spektrum 308
Orbitalmodell 21
σ-Orbital 217
Ordnungszahl 21, 33
Ordung einer Reaktion 122
organische Chemie 387
organische Disulfide 509
organische Peroxide 480
– Übersicht 481
organische Sauerstoffverbindung 459
organische Schwefelverbindung 506
organische Stickstoffverbindungen 485
organische Sulfide 507
– Reaktionen 510
organische Verbindung
– Bindungsenergie 615
– Bindungslänge 615
– Oxidationszahl 507
organischer Sulfide
– Herstellung 509
Organoschwefelverbindung 509
Orthophosphorsäure 210
Osmium 331, 334, 337
Osmiumtetroxid 336
Ostwald-Verfahren 209
Oxidanionen 218
Oxidation 152, 155
Oxidationsmittel 155
Oxidationszahl 150, 155, 172
– Berechnung 150
– Definition 150
– heterolytische Spaltung 152
– organische Verbindungen 151
Oxosäure 210, 227, 238–239
Ozon 219
– Abbau 221
– Abbau durch FCKW 404
– physiologische Wirkung 221
Ozonloch 221

P

PAK (polyaromatische Kohlenwasserstoffe) 438
Palladium 343, 347
– Wasserstoffspeicher 346
Palmitinsäure 531, 533
Paraffin 395, 398, 443
Paraffinöl 398
Paramagnetismus 218, 309
Partialladung 152
Passivierung 164
Patina 354
Pauli-Prinzip 35
PE-HD (Polyethylen hoher Dichte) 570
PE-LD (Polyethylen geringer Dichte) 570
PE-LLD (lineares Polyethylen geringer Dichte) 570
Pech 445
Pechblende 370
Pechtropfenexperiment 445
PEM (Polymerelektrolyt-membran) 160
PEM-Brennstoffzelle 160
Penicillin 492
Pentan, Isomere 394
Penten 405
Peptid 518
Peptidbindung 518
– Struktur 518
Perborate 185
Perchlorsäure 239
Periodensystem 32, 37
– Gruppenbezeichnungen 34
– Langversion 35
– periodische Verläufe 37
Periodenzahl 33
Perlon® 586–587
Perlpolymerisation 595
Perowskit 313, 316
Peroxidanion 218
Peroxide 217
– organische 480
– Reaktionen 482
– Stabilität 480
Peroxodischwefelsäure 226
Peroxoschwefelsäure 226
Peroxyessigsäure 482

Peroxygruppe 480
Petrochemie 440
Petrolether 395
Pflanzenöl 533
Pfropfcopolymer 560
pH-Messstreifen 141
pH-Wert 135
– Definition 136
– Farbumschlag 143
– Glaselektrode 141
– schwache Säure 138
Phasentransferkatalysator 480
Phasenübergänge 79
Phenanthren 438
Phenol 460, 463
Phenolphthalein 141
Phenylalkohol 463
Pheromone 410
Phophodiesterbindung 544
Phosgen 497
Phosphinsäure 211
Phosphonsäure 211
Phosphor 201–202
– Halogenverbindungen 212
– roter 203
– weißer 202
Phosphorhalogenide 212
Phosphoroxide 208
Phosphorsäure 210
Photosynthese 545
– Dunkelreaktion 546
– Lichtreaktion 545
Phthalatweichmacher 575, 600
Pikrinsäure 502
Plaste 554
Plastik 554
Platin 343, 348
– Salpetersäure 348
platonische Körper 183
Plexiglas 577
– Kammerverfahren 577
Plumban 287
Plutonium 370, 372
pOH-Wert 138
polare Bindung 45, 54
Polonium 297, 299
– Gift 301
Polyaddition 569, 618
Polyamid 585
– Eigenschaften 587
Polyamid 6 586
Polyamid 6.6
– Anwendung 587
– Synthese 586
Polycaprolacton 482
Polydimethylsiloxan 582
– Synthese 583
Polyene 406
Polyethin 422
Polyethoxyether 479
Polyethylen
– Anwendung 571
– Brennwert 600
– Eigenschaften 571
– geringer Dichte 570
– Hochdruckverfahren 570
– hoher Dichte 570
– lineares, geringer Dichte 570
– Synthese 557, 570
– Ziegler-Niederdruckverfahren 570
Polyethylenterephthalat 584
– Eigenschaften 584
– Herstellung 584
– Synthese 568
– Verwendung 585
Polyethylenvinylacetat 596
Polyine 416
Polykondensation 568, 618
Polymer 557
– Dispersion 559
– Domänen 560
– faserartige 562
– Meilensteine der Geschichte 555
– physikalische Kennzahlen 607
– Schmelzen 608
Polymerisation
– radikalische 566–567, 617
– Verfahren 593, 595
Polymerisationsgrad 558
– Berechnung 618
– Gleichung 569
– Uneinheitlichkeit 559
Polymermasse
– Gewichtsmittel 558
– Zahlenmittel 558
Polymermolekül
– lineares 560
– räumliches 560
– verzweigtes 560
Polymerradikale 594
Polymethylmethacrylat 577
– Eigenschaften 578
– Synthese 578
Polyphosphorsäure 211
Polypropylen 572
– ataktisches 572–573
– Eigenschaften 573
– isotaktisches 572
– syndiotaktisches 572–573
– Synthese 572
– Taktizität 572
– Verwendung 573
Polysaccharid 526, 529
Polystyrol 556, 575
– Eigenschaften 576
– expandiertes 576, 606
– Synthese 576
Polystyrolperlen 606
Polytetrafluorethylen 557, 578
– Eigenschaften 581
– Synthese 580
– Verwendung 581
Polyurethan 569, 588
– Diolkomponenten 590
– Hartschaum 590
– Synthese 589–590
– Weichschaum 590
Polyurethanschaum 590
Polyvinylchlorid Siehe auch PVC
– Eigenschaften 574
– Verbrennungsprodukte 601
– Verwendung 574
– Wacker-Suspensionsverfahren 574
Polyvinylchlorid Siehe auch PVC 573
Porphyrie 509
Portlandzementklinker 270
Praseodym 368
Primärenergieverbrauch 439
primäres Kohlenstoffatom 401
Primärkupfer 351
Primärstruktur 520
Primärzelle 161
Prinzip von Le Chatelier 116
Promethium 368
Propadien 406
Propan 397
Propantriol 463
Propen 405, 412
– Polymerisation 572
Protactinium 370
Protease 539
Protein 518
– Faltblattstruktur 521
– Funktion 519
– Helixstruktur 520
– Hydrolyse 522
– Primärstruktur 519
– Quartärstruktur 519, 521
– Sekundärstruktur 519–520
– Tertiärstruktur 519, 521
Protium 26, 174
Protolysegrad 140
Proton 20, 132, 173
Protonenakzeptor 133
Protonenaustauschmembran 160
Protonendonator 133
Protonenzahl 21, 33
PTFE Siehe Polytetrafluorethylen 557
Puffer 144
– Kapazität 146
– pH-Wert 145
Pufferlösung 144–145
Pufferoptimum 146
Purinbase 542
PVC Siehe auch Polyvinylchlorid 573
PVC-P 574
PVC-U 574
Pyknometer 76
Pyridin 489
Pyrit 223
Pyrolyse 400

Q

Quantelung, Elektronenspin 24
Quantenzahlen 23
quartäre Ammoniumsalze 487
quartäres Kohlenstoffatom 401
Quartärstruktur 521
Quecksilber 359, 364
– Energiesparlampe 365
– Minamata 363
– Relativitätstheorie 361

R

Racemat 452
Racematspaltung 455
Radialgleitlager 364
Radikale 401
– Hyperkonjugation 402
– Stabilität 401
Radikalstarter 566
radioaktive Strahlung 27
Radioaktivität 27
– Abklingkurve 28
– Altersbestimmung 29
– biologische Wirkung 29
– Spontanzerfall 27
Radiokarbonmethode 29
Radium 263
Radon 247
– Lungenkrebs 247
Radonaktivität 247
Radontherapie 247
Raffinerie 444
Raney-Nickel 347
Rauch 83
Rauchgasentschwefelung 225
REA-Gips 225, 268
Reaktionsenthalpie 109
Reaktionsgeschwindigkeit 120
– Aktivierungsenergie 123
– Konzentration 121
– Temperatur 123
– Zerteilungsgrad 125
Reaktionsgleichung 65
Reaktionsordnung 122
Reaktorkern 377
reale Gase 73
Realgar 291
Redoxgleichung 153
Redoxreaktion 150, 155
– Atombilanz 154
– Gesamtelektronenbilanz 154
– Halbreaktionen 153
– Ladungsbilanz 153
– Stoffgleichung 154
Reduktion 153, 155
Reduktionsmittel 155
Refraktärmetall 253
Reinstnickel 344
Reinstoff 81
Reißdehnung 607
Rektifikation 92
– Füllkörper 93
relative Atommasse 58, 171
Reppe-Reaktion 419–420
Resublimieren 80
Retinol 537
Retinol Siehe Vitamin A 410
Rhenium 326, 330
Rhenium(VII)-oxid 329
Rheniumtrihalogenid 329
Rheologie 77
Rhodium 338, 342
Ribonucleinsäure 544
Ribosomen 544
Ringsilicate 284
Rinmans Grün 340
RNA (Ribonucleinsäure) 544

Robinson-Formel für Benzol 429
Roentgenium 350
Roheisen 331–332
Rohkupfer 351
Rohöl 443
– Destillation 444
– Entschwefelung 446
– Reforming 446
Rohrzucker 527
Rohsilicium 279, 288
Rost 163
Röstreaktionsverfahren 280, 351
Röstreduktionsverfahren 291
Roteisenstein 331
Rotkupfererz 351
Rübenzucker 527
Rubidium 254, 262
Rückbindungsmodell 324
Ruß 195
Ruthenium 331, 334, 337
Rutherford-Atommodell 15
Rutherfordium 313
Rutil 315
Rydberg-Konstante 614

S

Saccharin 530
Saccharose 527
SADT-Temperatur 480
Salpetersäure 209
Salvarsan 295
Salz 43, 140
Salzsäure 237, 239
Samarium 368
Sandmeyer-Reaktion 500
sanfte Fusion 9
Sauerstoff 216
– Alkalimetalloxide 257
– Bindungsordnung 218
– Hyperoxidanion 218
– Molekülorbitaltheorie 217
– organische Verbindung 457
– Oxidanion 218
– Paramagnetismus 218
– Peroxidanion 218
– Singulett 219
– Triplett 218
Säure 132
– Arrhenius-Definition 132
– Brønsted-Definition 133
– chlorige 238
– dithionige 226
– hypochlorige 239
– Lewis-Konzept 134
– Neutralisation 140
– Stärke 139
– thioschweflige 226
– Titration 142, 144
– Wertigkeit 133
Säure-Base-Paare, konjugierte 133
Säure-Base-Titration 142
Säureamide 492
Säurekonstante 138
saurer Regen 132
Säurestärke, Gruppeneffekt 140
Säurezahl 534
Scandium 311–312
Scandiumgruppe 311
Schachtofen 267
Schaum 83
Schäumen 606
Scheidetrichter 95
Schichtsilicat 284
Schiefergas 443
Schiffsche Basen 472
Schlüssel-Schloss-Prinzip 539
Schmelzen 80
Schmelzflusselektrolyse 256, 264, 274
Schmelzpunkt 76, 79, 172
Schmierfett 398
Schmieröl 398
Schmierseife 261
schneller Brüter 379
Schrägbeziehung 266
Schrödinger, Erwin 22
Schrödinger-Gleichung 22
Schwarzpulver 214
Schwefel 216, 222
– Claus-Prozess 224
– Frasch-Verfahren 223
– organische Verbindung 506
– Sauerstoff-Verbindungen 224
Schwefel-Sauerstoff-Säuren 226
Schwefelblüte 223
Schwefeldioxid 224
Schwefelhalogenide 228
Schwefelsäure 226–227
– Kontaktverfahren 227
Schwefeltrioxid 225
Schwefelwasserstoff 229
– biogene Korrosion 229
schweflige Säure 226
schweres Wasser 178
Schwermetall 253
Schweröl 395
Schwerspat 223
Schwerwasserreaktor 178, 379
Seaborgium 321
Sedimentation 96
Seifengold 352
sekundäres Kohlenstoffatom 401
Sekundärkupfer 351
Sekundärstruktur 520
Sekundärzelle 161
Selen 297, 299
– helicale Struktur 299
– photoelektrischer Halbleiter 300
Selendioxid 299
Selenhalogenide 300
Selenrubinglas 300
Selenwasserstoff 300
Seltene Erden 368
Seltenerdmetalle 368
Sesselkonformation 424, 525
Siebanalyse 99
Siebdurchgang 100
Sieben 99
Siedepunkt 74, 76, 79, 172
Siedewasserreaktor 379
Sigmaorbital 217
Silan 287
Silber 350, 352
– Schmuckindustrie 357
Silberamalgam 365
Silberiodid 241
Silicat 283
Silicium 278, 288
– monokristallines 279
– polykristallines 280
Siliciumdioxid
– amorphes 286
– Bergkristall 279
– Kieselalge 279
– kristallines 286
Siliciumtetrachlorid 287
Silicon 581
– Eigenschaften 582
Siliconharz 583
Siliconkautschuk 583
Siliconöl 583
Skelettformel 392
Skorbut 536
SOHIO-Verfahren 496
Solarsilicium 288
Sommerdiesel 398
sp^3-Hybridorbital 390
Space-Filling-Modell 393
Spaltung, heterolytische 152
Speiseessig 474
Spektrallinie 17
Sphalerit 223
Spiegelbildisomere 451
Spinellstruktur 340
Spinquantenzahl 24
Spirane 423
Spiroverbindung 423
Sprengstoff 214
Spritzgussverfahren 603–604
Sprühtrocknung 596
Stäbchenmodell 392
Stabilitätsinsel 9
Stahl 51, 332, 336
– Legierungsbestandteile 333
Stahlbeton 336
Standardwasserstoffelektrode 156
Stannan 287
Stanniolpapier 164
Stärke 529
– Abbau 529
– Nachweis 529
Starterbatterie 158
Startreaktion 617
Stearinsäure 531, 533
Steinsalz 261
Stellungsisomere 450
Stereochemie 449
Stereoisomere 449–450
Sterlingsilber 357
Stern-Gerlach-Versuch 24
Stickstoff 201
– flüssiger 202
– Mineraldünger 213
– organische Verbindung 487
Stickstoffdünger 213, 493
Stickstoffhalogenide 212
Stickstoffoxide 207
Stöchiometrie 58
Stoffgemisch 81
Stoffmenge 59, 62
– Mol 59
Stoffmengenanteil 85
Stoffmengenkonzentration 62, 85
Strahlung, radioaktive 27
– α-Strahlung 27
– β-Strahlung 28
– γ-Strahlung 187
Streckspannung 607
Strontianit 264
Strontium 263
Strukturformel 63, 392
Strukturisomerie 393
strukturviskose Flüssigkeit 77
Styrodur® 577
Styrol, Synthese 575
Styroporschaum 575
Styropor® 556, 576
Sublimation 80, 93
– Gefriertrocknung 94
Substanzpolymerisation 593, 595
Substratenzyme 539
Sulfide, organische 507
Sulfolan 511
Sulfon 510–511
– Synthese 511
Sulfonat 511
Sulfonsäure 511
Sulfonylchlorid 513
Sulfoxid 510–511
– Synthese 511
Sulfoxylsäure 226
Summenformel 63, 449
Sumpfkalk 267
Supernova 5
superschwerer Wasserstoff 174
Supraleiter 320
Suspension 83
Suspensionspolymerisation 593, 595–596
Süßstoff 530
Süßwasser 177
syndiotaktisches Polypropylen 572–573
Synproportionierung 155
Synthesegas 180, 461
Syphilis 295
System 108

T

Tafelparaffin 398
Tafelsilber 355
Taktizität 572
Tantal 317
Tantalit 317
Technetium 326, 330
Teer 438
Teflon® 557, 579
Tellur 297, 299
Tellurdioxid 299
Tellurwasserstoff 300
Tensid 512
Terbium 368, 374
Terpolymer 560
tertiäres Kohlenstoffatom 401
Tertiärstruktur 521
Tetracarbonylcobalthydrid 341
Tetraeder 183
Tetraederwinkel 47

Tetrafluorborsäure 188
Tetrafluorethylen
– Synthese 579
Tetrahydrofuran 479
Thalidomid 453
Thallan 277
Thallium 273
Thalliumhalogenide 276
Thamatin 530
Thénards Blau 340
Thermitschweißen 277
thermochromes Verhalten 340
Thermodynamik 108
Thermoplast 560, 606
Thermostabilisator 598
THF (Tetrahydrofuran) 479
Thiamin 535, 537
Thioether 507
Thiol 506
– Eigenschaften 508
– Geruch 507
– Oxidation 513
– Reaktionen 507–508
– Synthese 507
Thionin 507
Thionylchlorid 513
thioschweflige Säure 226
Thomson-Atommodell 15
Thorium 370
Thulium 368
Tiefenfiltration 98
Titan 313
– Kroll-Prozess 313
– Medizintechnik 316
– Van-Arkel-de-Boer-Verfahren 314
Titancarbid 316
Titandioxid 315
Titangruppe 313
Titanschwamm 314
Titantetrachlorid 316
Titration 142, 144
Titrationskurve 143–144
– Verlauf 618
Titrationskurven 618
Toluol 432–433
Toluoldiisocyanat 497, 588
Tonerde 275
Torf 194
trans-Fettsäuren 534
transannulare Wechselwirkungen 425
Transcription 544
Translation 545
Transurane 9, 368, 370
Treibhauseffekt 197
Trennverfahren
– mechanisches 96
– thermisches 90
Trevira® 584
Trichlormethan Siehe Chloroform 404
Triene 406
Triglyceride 476, 531
– Verseifung 534
Triine 416
Trimethylamin 488
Trinitrotoluol 502
Trinkwassergewinnung 101
Tripelpunkt 81
Tritium 26, 174–175
Trockeneis 81
Turmalin 183

U

Übergangsmetall 34
Übergangsmetallcarbid 199
Ultrafiltration 99
Umkehrosmose 99, 101
– Trinkwasser 101
Umweltkatalysatoren 342
Unschärferelation 22
Uran 370–371, 380
Urandioxid 371
Uranhexafluorid 372
Urantrioxid 371
Uretdion 498
Urethan 569
Urkilogramm 342
Urknall 4
Urmeter 342
UV-Absorber 598
UV-Stabilisator 598

V

V2A-Stahl 51
V4A-Stahl 325
Vakuumdestillation 91
Valenzorbitale 37
Valenzstrichformel 63, 392
Van-Arkel-de-Boer-Verfahren 314
Van-der-Waals-Gleichung 73
Van-der-Waals-Kräfte 69
Vanadinit 317
Vanadium 317
Verbindung
– bicyclische 423
– chemische Formel 62
– elementare Zusammensetzung 64
– metallorganische 362
Verbrennungsmotor 446
Verbundwerkstoff 601
– physikalische Eigenschaften 601
Verchromung 163, 325
Verdampfen 80
Verhältnisformel 63
Verseifungszahl 534
Vielfachzucker 529
Vinylchlorid 574
Viskosität 76
Vitalismustheorie 387
Vitamin A 410, 537
Vitamin B1 535, 537
Vitamin B12 341, 537
Vitamin C 535
Vitamine 535
– fettlösliche 535
– Name 535
– Übersicht 537
– wasserlösliche 535
Volumenanteil 84
Volumetrie 142
VSEPR-Modell 46

W

Wachstumsreaktion 617
Wacker-Hoechst-Verfahren 467
Wade-Regeln 186
Wärmeausdehnungskoeffizient 607
Wärmeleitfähigkeit 607
Wärmestablisator 598
Waschmittel 215, 512
Wasser
– dipolarer Charakter 177
– Eis 177
– Ionenprodukt 135
– leichtes 178
– Lösemittel 177
– Phasendiagramm 81
– schweres 178
– überschweres 178
– Vorkommen 177
Wasseraufnahme 608
Wasserdampfdestillation 91
Wassergas-Shift-Reaktion 174
Wasserglas 286
Wasserhärte 270
– Gesamthärte 270
– permanente 271
– temporäre 270
Wasserstoff 172
– Dampfreformierung 174
– flüssiger 175
– Isotope 26, 173–174
– Kohlevergasung 174
– Spektrallinien 614
– superschwerer 174
Wasserstoffbrückenbindung 69, 177
Wasserstoffperoxid 179
Wasserstoffspektrum 613
Wechselwirkung 68
– zwischenmolekulare 68
Wechselzahl 540
Weichmacher 599–600
– DINCH 600
– Phthalate 600
Weichparaffin 398
Weingeist 459
Weißblech 289
Weißkalkhydrat 267
Weißsche Bezirke 309
Williamson-Ethersynthese 477
Windsichten 100
Winterdiesel 398
Wöhler, Friedrich 387
Wolfram 321, 325
– Glühfäden 325
Wolframcarbid 199, 324
Wolframit 321
Woodsches Metall 364
Würfel 183

X

Xenon 243, 246
Xenonautoleuchte 246
Xenonfluoride 244
Xylol 432–433

Y

Yellow Cake 371
Ytterbium 368
Yttererden 368
Yttrium 311–312

Z

Z/E-Isomerie 409, 450
Zellatmung 547
Zement 269
– Drehrohrofen 270
– hydraulisches Bindemittel 270
– Kurzschreibweise 270
Zementklinker 269
Zementleim 270
Zementmörtel 270
Zementstein 270
Zentralatom 51, 306
Zentrifugieren 97
Zeolith 285
Zerteilungsgrad 125
Ziegler-Niederdruckverfahren 570
Zink 359, 363
– Korrosionsschutz 363
Zink-Kohle-Batterie 158
Zinkblende 223, 360
Zinkgewinnung
– elektrolytische 360
– trockene 360
Zinkgruppe 359
Zinkspat 360
Zinn 280, 289
Zinngeschrei 281
Zinnpest 281
Zirconium 313
Zirconiumcarbid 316
Zirconiumdioxid 316
Zug-Elastizitätsmodul 607
zwischenmolekulare Wechselwirkung 68
Zylindermodell 392