

1 Atombau und chemische Bindung

Die Vorstellung des Atoms als kleinste unteilbare Einheit ist sehr alt. Sie geht als Modell auf Euklides zurück. Erst in unserer Zeit wurde das Modell konkreter. Demnach besteht ein Atom aus einem positiven Kern und einer negativen Hülle. Der Kern setzt sich aus positiven Protonen und neutralen Neutronen zusammen. Diesen Atombestandteilen wird die Masse eines zugeordnet. Die Hülle besteht aus negativen Elektronen. Diese werden als massefrei angesehen. Das Atom wird durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten. Dabei fixieren die Protonen im Kern die Elektronen der Hülle. Die Neutronen dienen als Isolationsmaterial zwischen den Protonen, die sich sonst natürlich abstoßen würden. Die Elektronen brauchen kein Isolationsmaterial, da sie einen großen Abstand voneinander haben. Die Anzahl der Protonen charakterisiert das jeweilige Element. Sie wird daher auch Ordnungszahl genannt.

Die Zahl der Neutronen in einem Element kann unterschiedlich ausfallen, man spricht von Isotopen. Dadurch gibt es Unterschiede in der Massenzahl, die die Summe aus Protonen- und Neutronenzahl ist. Weil die Massenzahl daher ein Durchschnittswert der in der Natur vorkommenden Häufigkeit ist, folgt daraus, dass sie meist mehrere Nachkommastellen aufweist.

Zurzeit sind einhundertsechzehn Elemente bekannt, die in einer Tabelle, dem Periodensystem, nach gewissen Kriterien geordnet werden. Diese Kriterien ergeben sich aus dem Aufbau der Elektronenhülle.

Nach einer alten Vorstellung (Bohrsches Atommodell) bewegen sich die Elektronen um den Kern wie Planeten um die Sonne. Dieses tun sie auf festen Bahnen, den sogenannten Schalen. Auf jeder Schale hat nur eine bestimmte Anzahl von Elektronen Platz. Dieses Modell erklärt den Aufbau der Atomhülle nicht vollständig. Eine bessere Erklärung liefert das sogenannte Orbitalmodell. Dabei sind Orbitale als Aufenthaltswahrscheinlichkeiten innerhalb eines gewissen Raums definiert. Man nimmt an, dass sich ein Elektron zu 99% innerhalb dieses Orbitals aufhält. Die Gliederung der Elektronen in Orbitale erfolgt durch die sogenannten Quantenzahlen.

Es gibt vier verschiedene Quantenzahlen:

- Die Hauptquantenzahl entspricht einem großen Energieunterschied zwischen den Orbitalen und führt zu den Perioden des Periodensystems. Eine Periode ist eine Zeile in dieser Tabelle.
- Die Nebenquantenzahl charakterisiert die Form des Orbitals. Dabei gibt es kugelförmige s-Orbitale, hantelförmige p-Orbitale, kleeblattförmige d-Orbitale und f-Orbitale mit einer ausgeprägten Raumstruktur. Die Nebenquantenzahlen ergeben die Gruppen im Periodensystem.
- Die Magnetquantenzahl gibt die Raumausrichtung nicht kugelförmiger Orbitale an.
- Die Spinquantenzahl gibt den Eigendrehimpuls, vereinfacht die „Drehrichtung“ der Elektronen an.



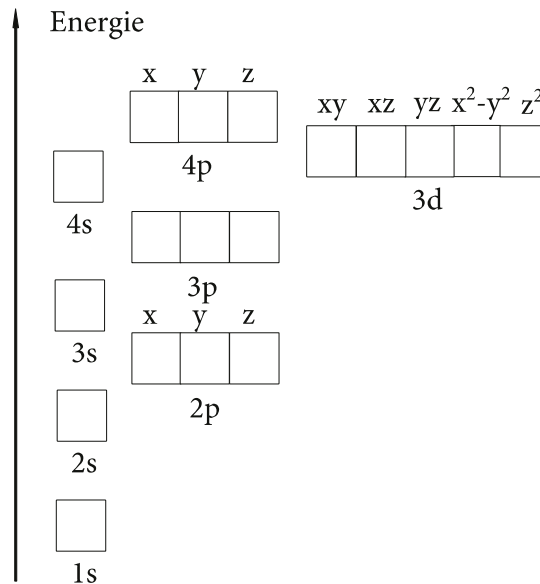
s-Orbital

p_x-Orbitald_{xz}-Orbital

Bei den Beispielen für p- und d-Orbitale ist nur jeweils eines angegeben. Es gibt insgesamt drei p- und fünf d-Orbitale, die sich in ihrer Raumausrichtung unterscheiden.

Danach ergibt sich folgendes Bild, das im weiteren als Kästchenschema (VB-Theorie) bezeichnet wird. Dabei entspricht jedes Kästchen einem Orbital, das durch zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin besetzt werden kann. Durch dieses Kästchenschema wird das sogenannte Pauli-Prinzip automatisch erfüllt: die Elektronen eines Atoms unterscheiden sich in mindestens einer Quantenzahl voneinander.

Beim Auffüllen der Orbitale muss dann sowohl die Tatsache, dass als erstes natürlich die energieärmeren Orbitale, d.h. die unteren Kästchen des Kästchenschemas, besetzt werden, als auch die Hundsche Regel beachtet werden, das heißt, dass energiegleiche Orbitale erst einfach und dann unter Spinpaarung aufgefüllt werden (Erst ein Hund in die Hütte, dann zwei).



Dieses Kästchenschema ist nur eine Möglichkeit die Besetzung der Orbitale wiederzugeben. Eine weitere Möglichkeit ist das einfache Aufzählen der Orbitale. Dazu werden als erstes die Hauptquantenzahl, dann die Nebenquantenzahl und dann die Anzahl der Elektronen, die sich in dem jeweiligen Orbital befinden, als Exponent dargestellt.

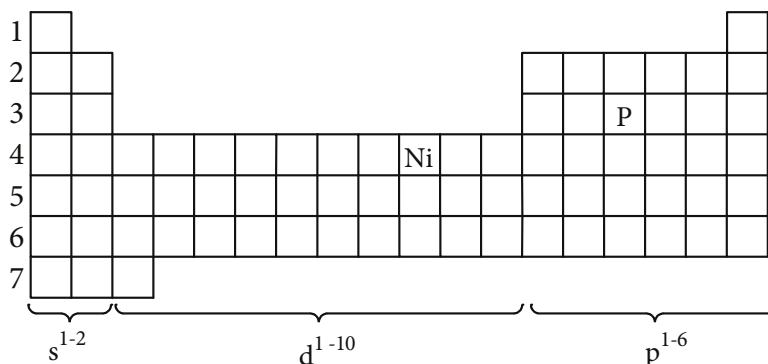
Einige Beispiele:

Lithium	$1s^2 2s^1$
Chlor	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Eisen	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Tip: die Summe der Exponenten entspricht der Ordnungszahl. Bei geladenen Teilchen muss zusätzlich deren Ladung berücksichtigt werden.

Beim Aufzählen kann das Periodensystem als Hilfe herangezogen werden, da es den Aufbau der Elektronenhülle widerspiegelt. Beachten Sie bitte, dass bei den d-Orbitalen die Hauptquantenzahl der Periodenzahl nicht entspricht, sondern um eins vermindert ist.

Als Beispiele sollen Phosphor und Nickel dienen:



Gehen Sie zeilenweise von links nach rechts vor.

P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
 Ni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

1.1 Die Edelgaskonfiguration

Jedes Atom ist bestrebt den energieärmsten Zustand einzunehmen. Dieser ist erreicht, wenn die Orbitale eine abgeschlossene Elektronenhülle haben. Bei Edelgasen ist dieser Zustand verwirklicht. Alle anderen Atome versuchen diesen Zustand zu erreichen. Dieses erfolgt durch die chemische Bindung, von denen es verschiedene, später zu besprechende Typen, gibt. De facto stellt es sich für das Atom als eine Aufnahme oder Abgabe von Elektronen im äußeren, dem sogenannten Valenzelektronenorbital dar. Betrachten wir das einmal für die Beispiele Natrium und Chlor.

Beispiel Natrium: Natrium befindet sich in der ersten Gruppe des Periodensystems, d.h. es befindet sich ein Elektron im äußeren Orbital. Es ergibt sich folgende Elektronenkonfiguration:
 Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Edelgaskonfiguration könnte entweder durch die Aufnahme von sieben oder die Abgabe eines Elektrons erreicht werden. Natürlich ist es einfacher, die letzte Variante wahrzunehmen, so dass sich die Elektronenkonfiguration folgendermaßen darstellt: $1s^2 2s^2 2p^6$. Dieses ist die Elektronenkonfiguration von Neon. Durch den Verlust dieses Elektrons, einer negativen Ladung also, überwiegt die positive Kernladung um eins, das Natrium ist einfach positiv geladen. Es wird als Na^+ dargestellt. Positiv geladene Teilchen werden als *Kationen* bezeichnet.

Beispiel Chlor: Chlor befindet sich in der siebten Gruppe des Periodensystems, d.h. es finden sich sieben Elektronen im äußeren Orbital. Es ergibt sich folgende Elektronenkonfiguration:
 Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Auch hier ist das Bestreben, die Edelgaskonfiguration zu erreichen, vorhanden. Dieses wird am besten durch die Aufnahme eines Elektrons erreicht, so dass die Elektronenkonfiguration wie folgt aussieht: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Diese Elektronenkonfiguration entspricht der von Argon. Durch die Aufnahme eines Elektrons ist das Chlor einfach negativ geladen, es wird als Cl^- dargestellt. Negativ geladene Teilchen werden als *Anionen* bezeichnet.

Beachten Sie eine wesentliche Einschränkung: Wir haben hier Extremfälle betrachtet, es gibt auch andere Möglichkeiten, die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Diese diskutieren wir in einem späteren Abschnitt.

1.2 Elektronegativität

Sie kennzeichnet das Bestreben eines Atoms, Elektronen an sich zu binden. Am besten lässt sie sich als elektrostatische Erscheinung erklären. Diese hängt von zwei Größen ab:

1. Der Größe der elektrischen Ladung und dem daraus resultierenden elektrischen Feld. Dieses Feld wird durch die positive Kernladung erzeugt. Es gilt: je mehr Protonen, desto stärker ist das positive elektrische Feld. Sie alleine würde eine Zunahme der Elektronegativität bedingen.
2. Als gegenläufiger Effekt ist der Abstand der Elektronen vom Kern zu betrachten. Je weiter ein Elektron vom Kern entfernt ist, desto geringer ist die elektrostatische Wechselwirkung. Sie würde eine Abnahme der Elektronegativität bedingen.

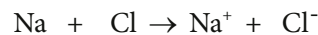
Es ergibt sich folgendes Gesamtbild: Innerhalb einer Periode von links nach rechts, also einer Zeile im Periodensystem, nimmt die Elektronegativität zu (wachsende Kernladung bei gleicher Orbitalgröße). Innerhalb einer Gruppe, also einer Reihe im Periodensystem, nimmt die Elektronegativität ab (wachsende Kernladung bei zunehmender Orbitalgröße). Die Elektronegativität ist ausschlaggebend für die Art der Bindung.

1.3 Die chemischen Bindungen

Man unterscheidet intramolekulare von intermolekularen Wechselwirkungen. Die intramolekularen Wechselwirkungen, das heißt diejenigen, die zu einer chemischen Bindung und damit zum Aufbau eines Moleküls führen, lassen sich folgendermaßen unterteilen:

1. Ionenbindung
2. Kovalente Bindung, auch Elektronenpaarbindung oder Atombindung genannt
3. Koordinative Bindung
4. Metallische Bindung

Ad 1.: Die Ionenbindung ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen verschieden geladenen Atomen oder sogenannten Molekülionen. Sie ist abhängig von der Elektronegativität der einzelnen Atome bzw. ihrer Differenz untereinander. Je höher die Differenz desto größer ist der ionische Charakter einer Bindung. Eine Ionenbindung tritt dann auf, wenn die Elektronegativitätsdifferenz größer ist als 1,8. Beispiel: Die oben genannten Atome Natrium (EN: 1,0) und Chlor (EN: 2,8) gehen aufgrund ihrer Elektronegativitätsdifferenz ($2,8 - 1,0 = 1,8$) eine Ionenbindung ein. Das bedeutet, dass das Natrium ein Elektron abgibt und das Chlor dieses Elektron aufnimmt. Dadurch erreichen beide die Edelgaskonfiguration.



Dabei ist zu beachten, dass sich die Summe der unterschiedlichen Ladungen innerhalb einer Ionenverbindung immer genau kompensieren muss.

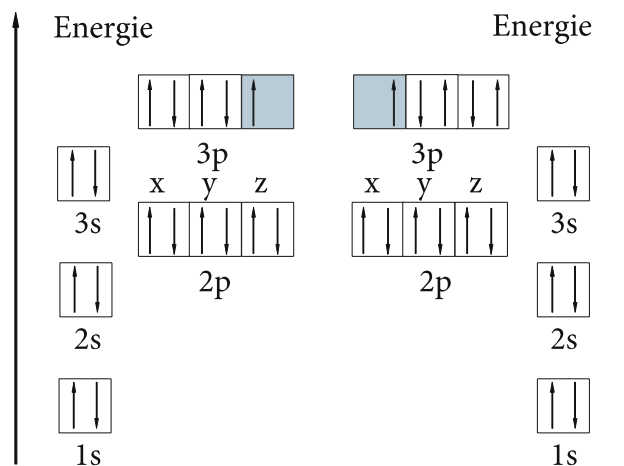
z.B.:



Aluminium erreicht die Edelgaskonfiguration durch Abgabe dreier Elektronen. Schwefel erreicht sie durch Aufnahme zweier Elektronen. Das kleinste gemeinsame Vielfache zwischen zwei und drei ist sechs. Also geben zwei Aluminiumatome $2 \times 3 = 6$ Elektronen ab und drei Schwefelatome nehmen $3 \times 2 = 6$ Elektronen auf. Die Anzahl der jeweils benötigten Atome in der Verbindung wird durch Indizes wiedergegeben.

(Bemerkung: Zum Wesen einer chemischen Gleichung gehört es, dass sich auf der linken Seite vom Reaktionspfeil genauso viele Elemente befinden wie auf der rechten Seite.). Das Resultat der Ionenbindung ist im festen Zustand ein sogenanntes Ionengitter, bei dem ein einzelnes Kation von einer bestimmten Zahl von Anionen umgeben ist und umgekehrt.

Ad 2.: Im Falle der kovalenten Bindung werden keine Elektronen zwischen den Bindungspartnern übertragen, sondern von diesen gemeinsam in der Art benutzt, dass jedes Atom rechnerisch Edelkonfiguration erhält. Ein Beispiel soll mit Hilfe des Kästchenschemas an Chlor (Cl_2) erläutert werden.



Das Kästchenschema zeigt die Elektronenkonfiguration zweier Chloratome vor der Verbindungsbildung.

Ad 4.: Metalle haben eine niedrige Elektronegativität. Daraus folgt dann die Metallbindung für ungeladene Metallatome. Jedes Metallatom gibt ein bis zwei Elektronen in den Zwischenraum der Atome ab. Es bleibt ein positiv geladener Atomrumpf zurück und es entsteht das sogenannte Elektronengas. Dieses Elektronengas bedingt dann die typischen Eigenschaften der Metalle.

- Diese sind:
- elektrische Leitfähigkeit
 - Wärmeleitfähigkeit
 - metallischer Glanz
 - metallische Verformbarkeit (Duktilität)

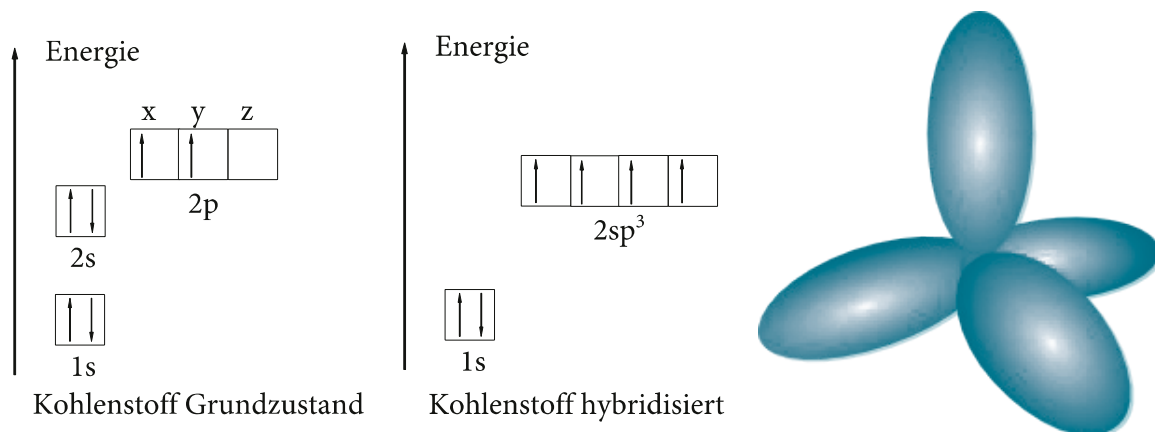
Diese Mechanismen sind Thema der Physik.

1.4 Hybridisierung

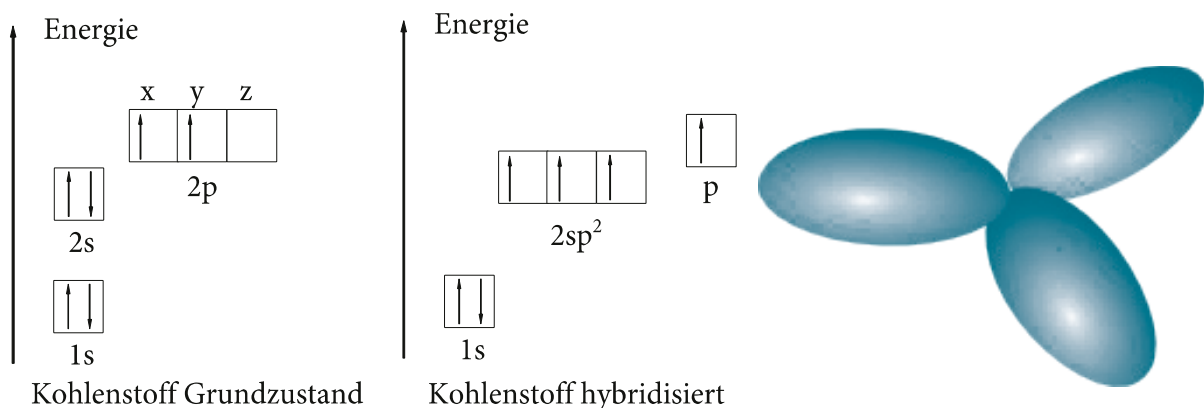
Betrachtet man die Molekülgeometrie von Molekülen, so kann man feststellen, dass diese nicht immer zur Raumausrichtung der Atomorbitale passt. Ein Modell, das dieses erklärt, ist die sogenannte Hybridisierung von Atomorbitalen. Hierbei werden Orbitale miteinander gemischt und auf ein gemeinsames Energieniveau gebracht.

Sehr wichtig ist die Hybridisierung für das Verständnis der Organischen Chemie. Hier nimmt der Kohlenstoff eine zentrale Rolle ein. Anhand von Methan (CH_4) lässt sich die tetraedrische Struktur gut erklären:

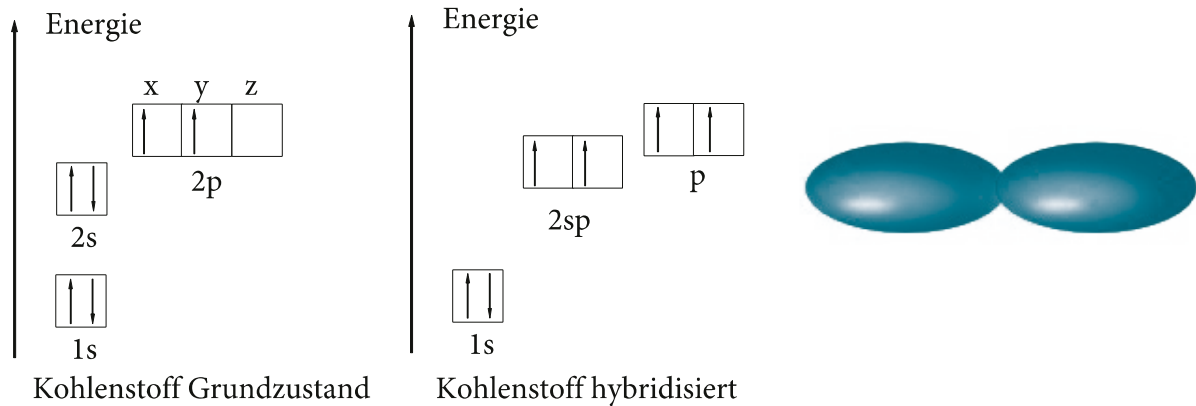
Kohlenstoff hat im Grundzustand folgende Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^2$. Durch das Mischen von einem $2s$ -Orbital und drei $2p$ -Orbitalen entstehen vier gleichartige $2sp^3$ -Hybridorbitale.



Die $2sp^3$ -Hybridorbitale bilden die Ecken eines Tetraeders. Für s - und p -Orbitale existieren zwei weitere Möglichkeiten der Hybridisierung. Die Kombination von einem s - und zwei p -Orbitalen zu einem sp^2 -Hybridorbital findet beispielsweise bei Kohlenstoffdoppelbindungen Anwendung:



Beachten Sie, dass das übrig gebliebene p-Orbital für die Bildung einer p-Bindung verwendet wird (Organikteil des Buches). Die $2sp^2$ -Hybridorbitale sind planar und nehmen einen Winkel von 120° zueinander ein. Bei Kombination von nur einem s- und einem p-Orbital erhält man ein sp -Hybridorbital, welches linear gebaut ist.



Es sind auch Hybridisierungen von s-, p- und d-Orbitalen möglich, die alle zu unterschiedlichen Molekülgeometrien führen. Im Kapitel Komplexe lernen Sie einige dieser Hybridisierungen kennen.

1.5 Intermolekulare Wechselwirkungen

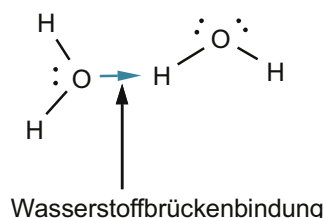
Sie stellen die Beziehungen zwischen den Molekülen dar und sind deutlich schwächer als die intramolekularen Wechselwirkungen. Sie bedingen die sogenannten Aggregatzustände: fest, flüssig und gasförmig, welche abhängig von Temperatur und Druck sind.

1. Wasserstoffbrückenbindung
2. Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Van der Waals-Kräfte)
3. Ionen-Dipol-Wechselwirkung (Van der Waals-Kräfte)
4. Induzierter Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung (London-Kräfte)

Ad 1.: Die Wasserstoffbrückenbindung ist die stärkste der intermolekularen Wechselwirkungen.

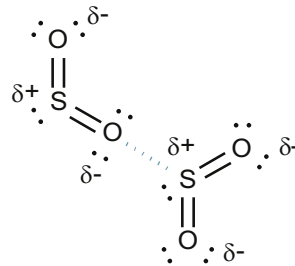
Dabei wechselwirkt ein kovalent gebundenes Wasserstoffatom mit einem freien Elektronenpaar eines Nichtmetallatoms hoher Elektronegativität (N, O, F).

Beispiel Wasser (H_2O):



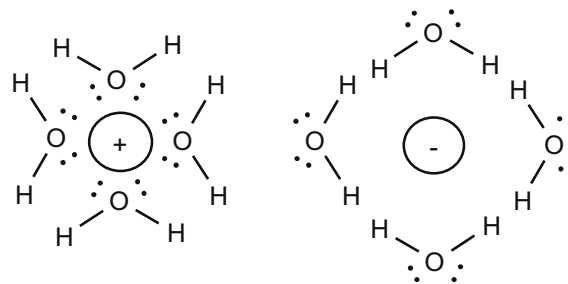
Ad 2.: Entscheidend für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist das Vorhandensein polarer kovalenter Bindungen. Dadurch erhält ein Molekül einen positiv und einen negativ polarisierten Bereich. Die intermolekulare Wechselwirkung erfolgt dadurch, dass der positiv polarisierte Teil eines Moleküls den negativ polarisierten Teil eines anderen Moleküls anzieht. Eine gute Vorstellung liefern magnetische Di-

pole, bei denen wie bekannt immer der Nord- mit dem Südpol zwischen zwei Magneten wechselwirkt. Als Beispiel soll hier die Wechselwirkung von Schwefeldioxid dienen.



Diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung funktioniert nur dann, wenn die Geometrie des Moleküls die polarisierten Teile des Moleküls nicht abschirmt. Man spricht von einem gerichteten Dipolmoment. Ein Molekül, bei dem zum Beispiel eine Abschirmung stattfindet, ist das Tetrachlorkohlenstoff-Molekül. Hier heben sich die Polaritäten auf. Dort liegen dann keine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vor.

Ad 3.: Die Ion-Dipol-Wechselwirkung kommt dadurch zustande, dass man Ionengitter in Wechselwirkung mit Dipolen bringt, oder etwas einfacher ausgedrückt: beim Lösen von Salzen in einem Lösungsmittel (auch Solvens genannt) wie zum Beispiel Wasser. Jedes einzelne Ion wird von einer Lösungsmittelhülle (bei Wasser Hydrathülle) umgeben, und zwar in der Gestalt, dass die positiven Ionen von den negativen Teilen der Lösungsmittel-Dipole umgeben sind und die negativen Ionen mit den positiven Enden der Lösungsmittel-Dipole in Wechselwirkung treten. In diesem Beispiel ist das positive Kation von Wassermolekülen so umgeben, dass der negativ polarisierte Sauerstoff zum Kation weist. Im Fall des negativen Anions weisen die positiv polarisierten Wasserstoffatome zum Anion.



Diese Lösung hat dann elektrisch geladene Teilchen (die Ionen), die sich aufgrund der Lösungsmittelhülle frei in dem Dipol-Dipol-Medium bewegen können. Eine derartige Lösung leitet den elektrischen Strom durch die Bewegungen der Ionen im elektrischen Feld. Dabei gibt es allerdings einige Unterschiede zur metallischen Leitfähigkeit.

Diese sind im Einzelnen:

- Metalle leiten durch Elektronen (dem Elektronengas), Lösungen von Ionen, sogenannte Elektrolyte durch die Ionen
- Metalle leiten erheblich besser als Elektrolyte
- Metalle leiten bei zunehmender Temperatur schlechter, was durch die Schwingungen der Atomrümpfe bedingt wird, die den Elektronenfluss behindern. Elektrolyte leiten hingegen besser, die Ionen können sich bei höheren Temperaturen schneller bewegen.
- Elektrolyte zersetzen sich beim Leiten des Stroms, Metalle nicht.

Ad 4.: Die induzierter Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung ist die schwächste aller Wechselwirkungen. Sie entstehen bei den Molekülen, die kein gerichtetes Dipolmoment haben. Die Elektronenverteilung ist im zeitlichen Mittel gleich. Trotzdem kommt es dazu, dass bei einigen Molekülen dieses nicht zutrifft. Sie sind über einen kurzen Zeitraum ein Dipol. Diese „sporadischen“ Dipole können jetzt bei ihren Nachbarmolekülen eine Elektronendichteverchiebung induzieren, die dazu führt, dass auch dieses Molekül kurzzeitig Dipoleigenschaften aufweist. Dieser Effekt ist für das einzelne Molekül zeitlich begrenzt. Insgesamt ist er aber unterschwellig immer vorhanden und führt zu einer schwachen Bindung.

1.6 Aufgaben zum Atombau

- A 1.01 Durch welche vier Quantenzahlen (nur Namen) können die Elektronen in einem Atom charakterisiert werden?
- A 1.02 Erläutern Sie kurz folgende Begriffe:
- Pauli-Prinzip
 - Hundzsche Regel
- A 1.03 Warum haben Edelgase im Gegensatz zu anderen Elementen ein nur sehr geringes Bestreben chemische Bindungen einzugehen?
Was bedeutet die Edelgasregel?
- A 1.04 Entscheiden Sie, ob folgende Aussagen richtig oder falsch sind:
- Die Ordnungszahl eines Elementes entspricht der Anzahl von Neutronen im Kern.
 - Die Elektronegativität nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts zu.
 - Die Elektronegativität nimmt innerhalb einer Gruppe von unten nach oben zu.
 - Als Isotopen bezeichnet man Atome unterschiedlicher Elemente mit gleicher Neutronenzahl.
- A 1.05 Wie verändern sich die Ionisierungsenergie, der Atomradius, die Elektronegativität sowie der metallische Charakter innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten und in einer Periode des Periodensystems von rechts nach links?
Kreuzen Sie in den nachfolgenden Tabellen die korrekten Zuordnungen an.

Gruppe	wird größer	wird kleiner	bleibt gleich
Ionisierungsenergie			
Atomradius			
Elektronegativität			
metallischer Charakter			

Periode	wird größer	wird kleiner	bleibt gleich
Ionisierungsenergie			
Atomradius			
Elektronegativität			
metallischer Charakter			

- A 1.06 Ordnen Sie die Elemente Lithium, Bor, Stickstoff und Fluor nach:
- abnehmendem Metallcharakter
 - zunehmendem Atomradius
- A 1.07 Geben Sie die vollständige Elektronenkonfiguration für folgende Elemente an:
- Magnesium (Z = 12)
 - Schwefel (Z = 16)
 - Eisen (Z = 26)
- Welches dieser Elemente hat den größten Nichtmetallcharakter?
- A 1.08 Gegeben sind die drei unbekanntenen Elemente X, Y, und Z, für die gilt:
- Element X hat die Ordnungszahl N.

- Element Y hat die Ordnungszahl $N+1$.
- Element Z hat die Ordnungszahl $N+2$.
- Z bildet ein stabiles Kation Z^+ , X ein stabiles Anion X^- .

Welche der folgenden Aussagen ist/sind falsch oder richtig?

- Ein Y-Atom hat ein Elektron mehr als ein X-Atom.
- Ein Y-Atom hat ein Elektron weniger als ein Z-Atom.
- Ein Z-Atom hat ein Proton mehr als ein X-Atom.
- Bei X könnte es sich um ein Halogen handeln.
- Bei Z könnte es sich um ein Alkalimetall handeln.

A 1.09 Ordnen Sie die Elemente Silicium (Si) und Stickstoff (N) nach:

- steigendem Atomradius
- steigender Elektronegativität

A 1.10 Das Element „E“ wird durch folgendes Elementsymbol charakterisiert: ${}_{17}^{37}E$

Beantworten Sie anhand des Elementsymbols die folgenden Fragen:

- Name des Elementes
- Anzahl der Elektronen des Elementes
- Anzahl der Neutronen des Elementes
- Anzahl der Protonen des Elementes

Begründen Sie, warum das Element „E“ in seinen Verbindungen häufig als Anion E^- auftritt.

A 1.11 Durch wie viele verschiedene Quantenzahlen ist ein Orbital definiert? Wie nennt man diese Quantenzahlen?

A 1.12 Ordnen Sie die folgenden Atomorbitale in der Reihenfolge ihrer Besetzung durch Elektronen:

$3p$ $1s$ $3d$ $4d$ $4s$ $2s$ $5s$

A 1.13 Zeichnen Sie ein einfaches Orbitaldiagramm für Stickstoff und füllen Sie die Elektronen energetisch optimal ein. Geben Sie die Elektronenkonfiguration von Stickstoff in Kurzschreibweise an. Welche Elektronenkonfiguration weist Stickstoff im NO_3^- -Ion auf? Ist diese Konfiguration besonders stabil?

A 1.14 In welcher Quantenzahl unterscheiden sich zwei Elektronen, die sich im $3s$ -Orbital eines Fe^{2+} -Ions befinden?

A 1.15 Das Trikation des Elementes E hat folgende Elektronenkonfiguration:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

Um welches Element handelt es sich?

A 1.16 Ein Trikation E^{3+} hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^6$; geben Sie den Namen des Elementes E an.

A 1.17 Geben Sie die Anzahl der Protonen, Neutronen und Elektronen in folgendem Teilchen an:

${}_{34}^{64}\text{S}^{2-}$

Erreicht das Teilchen die Edelgaskonfiguration?

A 1.18 Gegeben ist das folgende allgemeine Elementsymbol ${}_{19}^{40}E$.

Beantworten Sie anhand dieses Elementsymbols folgende Fragen:

- Name des Elementes
- Anzahl der Protonen
- Anzahl der Neutronen
- Anzahl der Elektronen

Geben Sie die vollständige Elektronenkonfiguration des Elementes an. Begründen Sie kurz, warum das obige Element in der Regel als E^+ auftritt.

- A 1.19 Zeichnen Sie die Elektronenkonfiguration für das Fe^{2+} -Ion im Kästchenmodell und erläutern Sie die beiden Prinzipien, die bei der Verteilung der Elektronen auf die Orbitale angewendet werden.
- A 1.20 Geben Sie die vollständige Elektronenkonfiguration der Elemente Phosphor (P) und Nickel (Ni) im Kästchenschema an.
- A 1.21 Bestimmen Sie die Elektronenkonfiguration des Chlors in
- NaCl
 - $NaClO_4$

1.7 Aufgaben zur chemischen Bindung

- A 1.22 Erläutern Sie die wesentlichen Merkmale nachfolgender Bindungstypen:
- kovalente Bindung
 - ionische Bindung
 - metallische Bindung
 - koordinative Bindung
- A 1.23 Nennen Sie zwei typische Eigenschaften von Metallen. Nennen Sie zwei charakteristische Eigenschaften salzartiger Stoffe.
- A 1.24 Wie können Sie experimentell nachweisen, dass eine Verbindung aus Ionen aufgebaut ist?
- A 1.25 Ordnen Sie die folgenden Verbindungen nach zunehmendem ionischem Charakter:
- $AlCl_3$ LiF $MgCl_2$ $Ni(CO)_4$
- A 1.26 Ordnen Sie die folgenden Verbindungen nach zunehmendem ionischem Charakter:
- BeF_2 SiO_2 H_2O CdS
- Elektronegativitäten:
- Be 1,57 Cd 1,69 Si 1,90 H 2,10 F 4,10 S 2,58 O 3,44
- A 1.27 Wie unterscheidet sich elektrolytische von metallischer Leitfähigkeit für den elektrischen Strom? Geben Sie jeweils die Art der Ladungsträger an und skizzieren Sie die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für beide Fälle.
- A 1.28 Wie viele Valenzelektronen besitzt das NO_2 insgesamt? Schlagen Sie eine Strukturformel unter Berücksichtigung freier Elektronenpaare vor.
- A 1.29 Geben Sie je ein Beispiel für eine
- Wasserstoffbrückenbindung
 - Dipol-Dipol-Wechselwirkung
 - London-Kräfte
- Erläutern Sie den Unterschied zwischen intermolekularen und intramolekularen Wechselwirkungen.

- A 1.30 Erläutern Sie den Aufbau einer Wasserstoffbrückenbindung anhand eines konkreten Beispiels. Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit eine Wasserstoffbrückenbindung auftritt?
- A 1.31 Nennen Sie zwei charakteristische Eigenschaften von Wasser, die auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten. Warum lösen sich in Wasser polare Substanzen besser als unpolare?
- A 1.32 Flüssiger Chlorwasserstoff ist ein Isolator, wird HCl aber in Wasser eingeleitet, erhalten Sie eine elektrisch leitende Lösung. Worauf ist der Unterschied zurückzuführen (kurze Begründung)?
- A 1.33 Warum liegt Wasser bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand, das höhere Homologe H_2S jedoch im gasförmigen Zustand vor?

1.8 Lösungen zum Atombau

- L 1.01 Hauptquantenzahl, Nebenquantenzahl, Magnetquantenzahl, Spinquantenzahl
(Denken Sie in der Klausurvorbereitung auch an einfache, repetitive Aufgaben.)
- L 1.02 Pauli-Prinzip: Die Elektronen innerhalb eines Atoms unterscheiden sich immer in mindestens einer Quantenzahl.
Hundsche Regel: Energiegleiche Orbitale werden erst einfach, dann unter Spinpaarung aufgefüllt. Denken Sie hier besonders an das Wort „*energiegleich*“!
- L 1.03 Edelgase haben eine abgeschlossene Elektronenhülle. Dadurch besteht für sie kein Bedarf an zusätzlichen Elektronen.
Die daraus abgeleitete Edelgasregel besagt, dass jedes Element bestrebt ist, eine abgeschlossene Elektronenhülle zu haben.
- L 1.04 Erste Aussage: falsch, die Anzahl der Protonen im Kern entspricht der Ordnungszahl
Zweite Aussage: richtig
Dritte Aussage: richtig
Vierte Aussage: falsch, Isotope sind gleiche Elemente mit unterschiedlicher Neutronenzahl

- L 1.05 Innerhalb einer Gruppe von oben nach unten gilt:

Gruppe	wird größer	wird kleiner	bleibt gleich
Ionisierungsenergie		X	
Atomradius	X		
Elektronegativität		X	
metallischer Charakter	X		

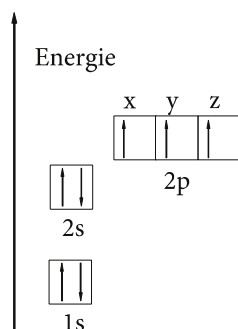
Innerhalb einer Periode von rechts nach links gilt:

Periode	wird größer	wird kleiner	bleibt gleich
Ionisierungsenergie		X	
Atomradius	X		
Elektronegativität		X	
metallischer Charakter	X		

Passen Sie genau auf, was in der Fragestellung steht!

- L 1.06 Abnehmender Metallcharakter: Lithium > Bor > Stickstoff > Fluor
Zunehmender Atomradius: Fluor < Stickstoff < Bor < Lithium
- L 1.07 Magnesium: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Schwefel: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Eisen: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Schwefel hat den größten Nichtmetallcharakter.
- L 1.08 Erste Aussage: richtig
Zweite Aussage: richtig
Dritte Aussage: falsch, die Ordnungszahlen sind um zwei verschieden.
Vierte Aussage: richtig, da die Edelgasregel bei Halogenen durch die Aufnahme eines Elektrons erfüllt wird.
Fünfte Aussage: richtig, da die Edelgasregel hier durch die Abgabe eines Elektrons erfüllt wird.
- L 1.09 Steigender Atomradius: N < Si
Steigende Elektronegativität: Si < N
- L 1.10 Name des Elementes: Chlor (Cl)
Anzahl der Elektronen des Elementes: 17
Anzahl der Neutronen des Elementes: 20
Anzahl der Protonen des Elementes: 17
Durch die Aufnahme eines Elektrons ($17 + 1 = 18$) wird die Elektronenkonfiguration des Argons erreicht.
- L 1.11 Ein Orbital ist durch drei Quantenzahlen definiert: Hauptquantenzahl, Nebenquantenzahl und Magnetquantenzahl.
- L 1.12 $1s 2s 3p 4s 3d 5s 4d$
Denken Sie daran, dass d-Orbitale immer nach dem s-Orbital der nächst höheren Periode aufgefüllt werden, da das s-Orbital energetisch niedriger liegt als das vorherige d-Orbital.

L 1.13

Kurzschreibweise: $1s^2 2s^2 2p^3$

Im NO_3^- liegt die Elektronenkonfiguration $1s^2$ vor, weil der Stickstoff die Ladung +5 trägt. Damit liegt eine Edelgaskonfiguration vor. Beachten Sie L 1.21.

- L 1.14 Natürlich in der Spinquantenzahl!
- L 1.15 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$
Summe der Exponenten: $2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 1 = 21$ Elektronen

Da es ein Triktion ist, kommen noch drei Elektronen dazu: $21 + 3 = 24$

Dann stimmt die Elektronenzahl mit der Ordnungszahl, hier von Chrom (Cr), überein.

Beachten Sie, dass in dieser Fragestellung ein Fehler ist, da es in einem Triktion der ersten Übergangsmetallreihe keine gefüllten 4s-Orbitale gibt!

(Die Aufgabe stammte aber verbatim ab origine aus einer Klausur!)

L 1.16 Die Elektronenkonfiguration lautet: $[\text{Ar}] 3d^6$

$[\text{Ar}]$ entspricht 18 Elektronen, dazu 6 Elektronen aus dem 3d sind 24 Elektronen.

Man rechnet wieder wegen dem Triktion noch 3 Elektronen dazu, also $24 + 3 = 27$.

Das entspricht der Ordnungszahl von Kobalt (Co).

L 1.17 Das Element ist Schwefel und hat damit die Ordnungszahl 16, was der Protonenzahl entspricht. Die Neutronenzahl erhält man über Massenzahl minus Ordnungszahl, also $34 - 16 = 18$.

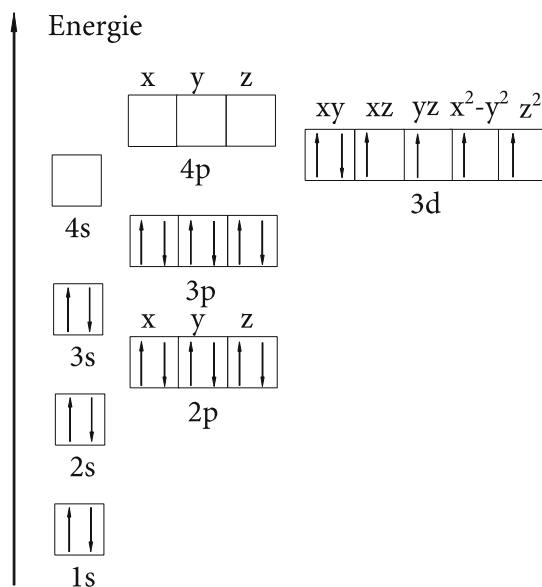
Die Elektronenzahl entspricht der Ordnungszahl plus/minus zugefügter oder entfernter Elektronen, hier $16 + 2 = 18$, womit das Teilchen eine Edelgaskonfiguration, hier von Argon, erreicht.

L 1.18 Es handelt sich um Kalium. Kalium besitzt 19 Protonen, 21 Neutronen und 19 Elektronen. Die vollständige Elektronenkonfiguration lautet: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

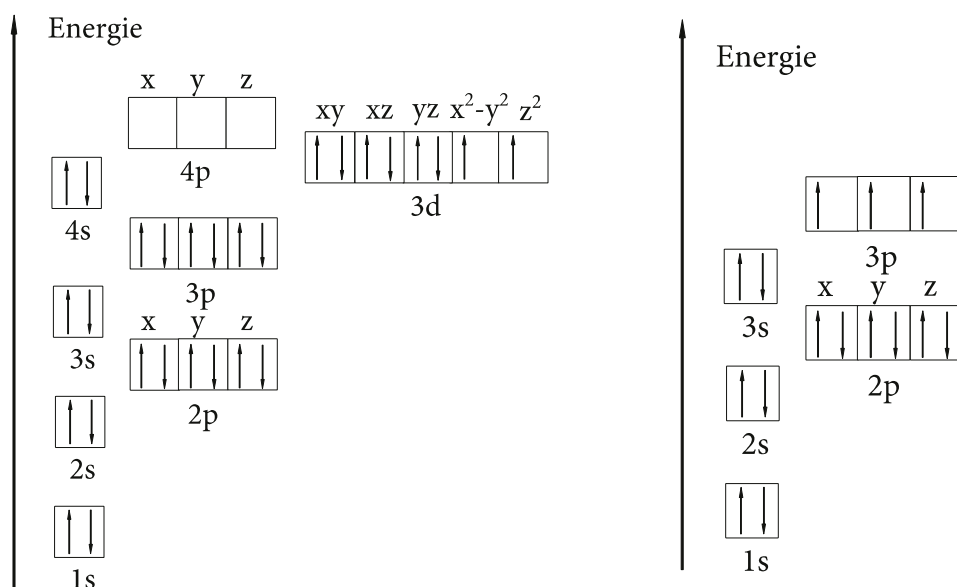
Durch die Abgabe eines Elektrons erreicht Kalium Edelgaskonfiguration.

L 1.19 Eisen hat die Ordnungszahl 26, Fe^{2+} hat somit 24 Elektronen.

Beachten Sie, dass in einem Übergangsmetall die Elektronen erst aus dem s-Orbital und dann aus dem d-Orbital entfernt werden. Es gelten natürlich Pauli-Prinzip und Hundsche Regel (siehe L 1.02).



L 1.20 Kästchenmodell von Nickel (links) und Phosphor (rechts):



Denken Sie wieder daran: es ist ungeladenes Nickel, daher mit 4s- Elektronen.

L 1.21 Chlor ist in NaCl einfach negativ geladen. Es gilt daher: Ordnungszahl + 1 Elektron, $17 + 1 = 18$ Elektronen, was der Edelgaskonfiguration des Argon entspricht. Im NaClO_4 ist der Sachverhalt nicht ganz so einfach, da hier die Oxidationszahl des Chlor (siehe Kapitel Redoxreaktionen) mit der Ladung gleichgesetzt werden soll. Die Oxidationszahl ist +7, das Chlor hätte dann $17 - 7 = 10$ Elektronen, was formal dem Neon entspricht. Was wir von dem leichtfertigen Gleichsetzen der Oxidationszahl mit dem Begriff der Ionenladung halten, werden wir in der Einleitung des Kapitels Redoxreaktionen noch ausführen. Im Sinne der Aufgabe gilt hier, dass in beiden Fällen die Edelgaskonfiguration erreicht wird.

1.9 Lösungen zur chemischen Bindung

L 1.22 *Kovalente Bindung*: Bei gleicher oder gering unterschiedlicher Elektronegativität werden die Elektronen, die zur Bindung benötigt werden, in einem oder mehreren gemeinsamen Orbitalen, den sogenannten Bindungsorbitalen, untergebracht. Die kovalente Bindung ist in ihrem Typ eine gerichtete Bindung zwischen zwei Atomen.

Ionische Bindung: Bei großen Elektronegativitätsunterschieden zwischen zwei Atomen erhält das elektronegativere Element das/die Elektron(en), wird also negativ geladen. Das andere Element, das die Elektronen abgegeben hat, ist dementsprechend positiv geladen, es findet eine nicht gerichtete elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Atomen statt.

Metallische Bindung: Die Elemente mit geringer Elektronegativität (Metalle) geben jeweils ein bis zwei Elektronen in einen gemeinsamen Pool, der als Elektronengas bezeichnet wird, ab. Die positiven Atomrümpfe werden durch dieses Elektronengas zusammengehalten. Das Elektronengas ist auch für die metallischen Eigenschaften verantwortlich.

Koordinative Bindung: Sie ist eine Sonderform der kovalenten Bindung, bei der ein Partner ein Elektronenpaar, der andere eine Elektronenpaarlücke zur Verfügung stellt. Koordinative Bindungen werden von Lewis-Säuren (e^- -Paarakzeptoren) mit Lewis-Basen (e^- -Paardonatoren) gebildet.

L 1.23 Eigenschaften von Metallen: elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, metallischer Glanz, Verformbarkeit (Duktilität).
Eigenschaften von Salzen: Lösungen und Schmelzen leiten den elektrischen Strom, der Feststoff aber nicht. Der Feststoff ist als Ionengitter aufgebaut und bildet deshalb Kristalle.

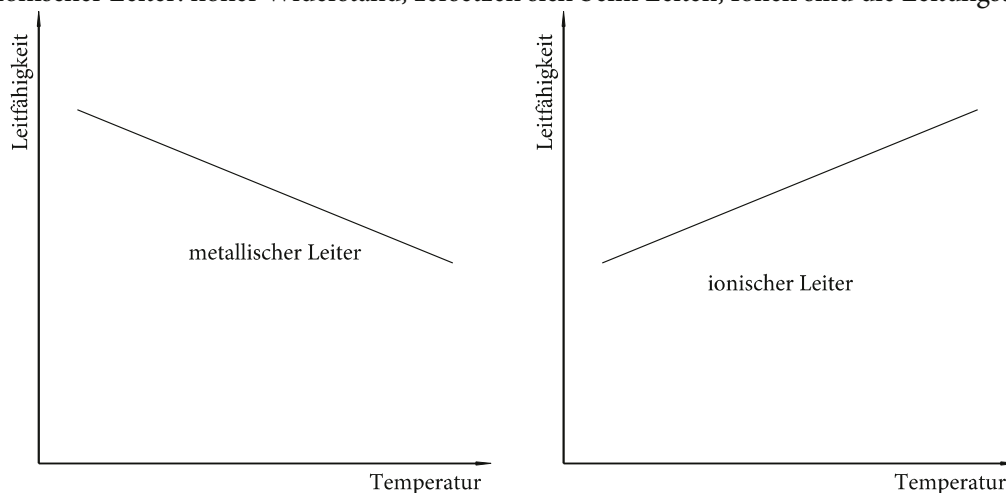
L 1.24 Die wässrige Lösung leitet den elektrischen Strom.

L 1.25 Ordnen nach zunehmenden ionischen Charakter: $\text{Ni}(\text{CO})_4 < \text{AlCl}_3 < \text{MgCl}_2 < \text{LiF}$
Ausschlaggebend ist hier natürlich die Elektronegativitätsdifferenz, die in diesem Fall durch den Abstand im Periodensystem (je größer der Abstand, desto ionischer) abzuschätzen war.

L 1.26 Ordnen nach zunehmenden ionischen Charakter:
 $\text{CdS} (\Delta\text{EN} = 0,89) < \text{H}_2\text{O} (\Delta\text{EN} = 1,34) < \text{SiO}_2 (\Delta\text{EN} = 1,54) < \text{BeF}_2 (\Delta\text{EN} = 2,53)$
Beachten Sie hierbei, dass Sie die Elektronegativitätsdifferenz von Element zu Element bilden, und dass es dabei völlig unwichtig ist, wie häufig das Element in der Verbindung vorkommt.

L 1.27 Metallische Leiter: geringer Widerstand, zersetzen sich nicht beim Leiten, Elektronen sind die Leitungsträger.

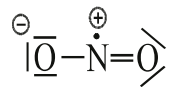
Ionischer Leiter: hoher Widerstand, zersetzen sich beim Leiten, Ionen sind die Leitungsträger.



Vergessen Sie nicht, die Skizze soll rein qualitativ sein. Um welche Temperaturbereiche es sich handelt und in wie weit die Linearität gewährleistet ist, steht hier außen vor.

L 1.28 Die Summe der Außenelektronen des NO_2 beträgt 17 (2×6 Außenelektronen vom Sauerstoff, 5 vom Stickstoff). Das ergibt 8 Elektronenpaare und ein einsames Elektron, ein sogenanntes Radikal. Dieses Radikal muss sich beim Stickstoff befinden, da dieser mit 5 Außenelektronen die ungerade Zahl verursacht. Als nächstes sollte die Oktettregel beachtet werden, die besagt, dass die Elemente der zweiten Periode (Sauerstoff und Stickstoff gehören dazu) maximal vier Orbitale haben (ein s- und drei p-Orbitale). Da von den vier Orbitalen des Stickstoffs als zentrales Atom der Verbindung ein Orbital schon durch das Radikal (der einsame Klecks über dem N) besetzt ist, stehen nur noch drei Orbitale zur Verfügung, die dann zur Bindung befähigt sind. Die Zahl der Valenzelektronenpaare beträgt 3 und damit die der Valenzelektronen 6. Danach werden die verbliebenen Elektronenpaare, ebenfalls unter Berücksichtigung der Oktettregel, als freie Elektronenpaare an die Sauerstoffatome verteilt. Die positive und die negative Ladung am NO_2 entsteht durch die Zuordnung der Elektronenpaare; da der Stickstoff ein

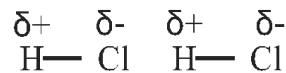
Elektron weniger in dem Orbital hat als normal (vier statt fünf) und der Sauerstoff ein Elektron mehr hat (sieben statt sechs), resultiert folgender Strukturvorschlag:



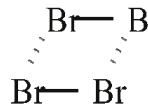
L 1.29 Beispiel für Wasserstoffbrückenbindung:



Beispiel für Dipol-Dipol Wechselwirkung:



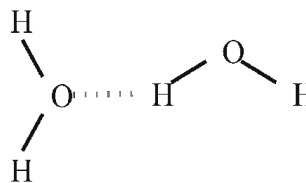
Beispiel für London-Kräfte:



Hier eignet sich eine Reihe von Beispielen. Wichtig ist nur, dass bei Dipolen eine Elektronegativitätsdifferenz gegeben ist, die ein Dipolmoment bewirkt, bei London-Kräften aber nicht. Worauf es bei H-Brückenbindungen ankommt, erläutern wir in der folgenden Aufgabe noch einmal.

Der Unterschied von intramolekularen Kräften zu intermolekularen Kräften ist, dass intramolekulare Kräfte dafür zuständig sind, dass sich Moleküle aufbauen, die intermolekularen Kräfte sind erheblich schwächer und dafür zuständig, dass die Moleküle untereinander zusammenhalten.

L 1.30 Beispiel für eine H-Brücke:



Wichtig für eine H-Brücke ist:

- das Vorhandensein eines Wasserstoffatoms in der Bindung
- ein Element der zweiten Periode mit freiem Elektronenpaar.

L 1.31 Charakteristische Eigenschaften: hoher Schmelz- und Siedepunkt, hohe Oberflächenspannung.

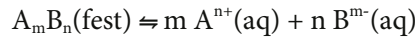
Beim Lösen eines Stoffes in einem anderen gilt immer, dass Gleiches Gleiches löst. Die Ursachen liegen darin, dass sie nur so in der Lage sind, die für sie spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen auszuüben. In diesem Fall ist es eine Ion-Dipol-Wechselwirkung.

L 1.32 Durch das Lösen in Wasser zerfällt das Molekül HCl in Ionen, die als Ladungsträger (hier H^+ und Cl^-) befähigt sind Strom zu leiten.

L 1.33 Wasser kann Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, H_2S hingegen nur Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Diese sind natürlich schwächer, der Aggregatzustand daher niedriger.

7 Löslichkeitsprodukt

Eine Reihe ionisch aufgebauter Verbindungen lösen sich nicht gut im wässrigen Medium; sie bilden einen schwerlöslichen Bodenkörper. Zwischen diesem Bodenkörper und dem wässrigen Medium existiert ein dynamisches Gleichgewicht. Für ein beliebiges Salz A_mB_n gilt folgende Gleichung (aq heißt in Wasser gelöst):



Für das Massenwirkungsgesetz dieser Reaktion gilt:

$$K = \frac{[A^{n+}]^m \times [B^{m-}]^n}{[A_mB_n]}$$

Da dem festen Bodenkörper im eigentlichen Sinn keine Konzentration zugeordnet werden kann, wird diese als 1 gesetzt. Es ergibt sich:

$$K_L = L = [A^{n+}]^m \times [B^{m-}]^n$$

Diese Formel ist das sogenannte Löslichkeitsprodukt. Mit ihrer Hilfe lassen sich Konzentrationen schwerlöslicher Salze bestimmen. Man kann zwei Situationen unterscheiden:

1. Es existiert nur ein Gleichgewicht zwischen dem Salz und der Lösung.
2. Zusätzlich sind noch andere Salze beteiligt, die Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts haben.

ad 1.: Man kann zeigen, dass zwischen der sogenannten *molaren Löslichkeit (Ml)*, das heißt der Konzentration des gelösten Salzes und dem Löslichkeitsprodukt folgender Zusammenhang gilt:

$$Ml = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m \times n^n}}$$

Dieses soll an einem Beispiel verdeutlicht werden:

Berechnen Sie die molare Löslichkeit einer $Ca_3(PO_4)_2$ -Lösung, wenn das Löslichkeitsprodukt $L = 1,08 \times 10^{-13} [\text{mol}^5/\text{l}^5]$ beträgt.

Die Verbindung besteht aus drei Calcium- und zwei Phosphationen. Nach Einsetzen in die Formel für die molare Löslichkeit ergibt sich:

$$[Ca_3(PO_4)_2] = \sqrt[3+2]{\frac{1,08 \times 10^{-13}}{3^3 \times 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{108 \times 10^{-15}}{108}}$$

$$[Ca_3(PO_4)_2] = 10^{-3} [\text{mol/l}]$$

Beachten Sie bitte, dass die Konzentration der Calciumionen dreimal so groß ist wie die molare Löslichkeit, für die Phosphationen entsprechend zweimal so groß. Die molare Löslichkeit bezieht sich immer auf die Salzkonzentration und nicht auf die Ionenkonzentration. Die jeweilige Ionenkonzentration erhält man durch Multiplikation der molaren Löslichkeit mit ihrer Anzahl im Salz.

ad 2.: Wird eine zweite ionisch aufgebaute Verbindung hinzugefügt, die mit dem schwerlöslichen Salz ein gemeinsames Ion hat, so wird die Löslichkeit des schwerlöslichen Salzes weiter herabgesetzt. Da die Konzentration des gemeinsamen Ions aus der gut löslichen Verbindung sehr viel größer ist als die Konzentration dieses Ions aus der schwerlöslichen Verbindung, wird diese aus praktischen Gründen in der Formel für das Löslichkeitsprodukt vernachlässigt und nur die Konzentration aus der gut löslichen Verbindung für dieses Ion angegeben.

Beispiel: Wie viel g AgCl lösen sich in einem Liter einer 0,1 m NaCl-Lösung?
 $L(\text{AgCl}) = 1 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$; $MG(\text{AgCl}) = 143 [\text{g/mol}]$

Das gemeinsame Ion ist Chlorid. Daher gilt:

$$1 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{l}^2] = [\text{Ag}^+] \times 0,1 [\text{mol/l}]$$

Auflösen nach $[\text{Ag}^+]$:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{l}^2]}{0,1 [\text{mol/l}]} = 10^{-9} [\text{mol/l}]$$

Umrechnen der Konzentration auf die Grammkonzentration:

$$c_g = 10^{-9} [\text{mol/l}] \times 143 [\text{g/mol}] = 1,43 \times 10^{-7} [\text{g/l}]$$

Können sich mehrere schwerlösliche Salze aus den Ionen in einer Lösung bilden, so fällt das Salz mit der geringsten molaren Löslichkeit zuerst aus (bei gleichen Exponenten der Einheiten das Salz mit dem kleinsten Löslichkeitsprodukt).

Beispiel: In einer Lösung befindet sich gleichzeitig NaCl, NaBr und NaI. In welcher Reihenfolge fallen die Silberhalogenide bei Zusatz von Silbernitrat aus?

$$L(\text{AgCl}) = 1 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$$

$$L(\text{AgBr}) = 1 \times 10^{-12} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$$

$$L(\text{AgI}) = 1 \times 10^{-16} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$$

Da die Exponenten der Einheiten der Löslichkeitsprodukte gleich sind, brauchen wir nur die Zahlenwerte vergleichen. Demnach fällt AgI zuerst aus, danach AgBr und schließlich AgCl.

7.1 Aufgaben zum Löslichkeitsprodukt

- A 7.01 Wie groß ist die molare Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, wenn das Löslichkeitsprodukt $L(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2,7 \times 10^{-15} [\text{mol}^4/\text{l}^4]$ beträgt?
- A 7.02 Wie groß ist die Iodidkonzentration einer Blei(II)-iodid-Lösung in g/l, wenn das Löslichkeitsprodukt $0,4 \times 10^{-14} [\text{mol}^3/\text{l}^3]$ beträgt?
- A 7.03 Wie viel mg Silber sind in einem Liter einer gesättigten Lösung von Silberphosphat enthalten?
 $L(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 2,7 \times 10^{-15} [\text{mol}^4/\text{l}^4]$
- A 7.04 In einem Liter Wasser lösen sich 838 mg Silberphosphat. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Ag_3PO_4 .
- A 7.05 Durch das Waschen eines Niederschlags aus 14,3 mg AgCl mit 100 ml Wasser wird 1% des Niederschlags gelöst. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt.
- A 7.06 Das Löslichkeitsprodukt von AgI beträgt $10^{-12} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$. Können Sie 2,35 mg AgI in 10 ml Wasser lösen, ohne dass ein Niederschlag auftritt?
- A 7.07 Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt des $\text{Al}(\text{OH})_3$, wenn sich in 100 ml 6×10^{-7} mol Hydroxidionen befinden.
- A 7.08 Kupfersulfid (CuS) hat ein Löslichkeitsprodukt von $L = 10^{-44} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$.
 - Geben Sie die molare Löslichkeit von Kupfersulfid an.
 - Wie viel Liter Wasser benötigen Sie, um 0,96 g Kupfersulfid zu lösen?
 - Geben Sie die Anzahl der Kupferionen an, die in einem Liter einer gesättigten Kupfersulfid-Lösung enthalten sind. Avogadrokonstante $N_A = 6 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
- A 7.09 Eine wässrige Lösung, die Bromid-, Iodid-, Chlorid- und Cyanidionen enthält, wird mit Silberionen versetzt. In welcher Reihenfolge fallen die Silbersalze aus?
 $L(\text{AgCl}) = 10^{-7} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$ $L(\text{AgCN}) = 0,8 \times 10^{-7} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$
 $L(\text{AgBr}) = 3 \times 10^{-9} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$
 $L(\text{AgI}) = 1,7 \times 10^{-9} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$
- A 7.10 In eine wässrige Lösung, die ein mol/l Hg^{2+} - und ein Mol Zn^{2+} -Ionen enthält, wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der pH-Wert wird auf einen Wert von 1 eingestellt, so dass die Sulfid-Ionenkonzentration $[\text{S}^{2-}] = 10^{-20} \text{mol/l}$ beträgt. Welches Sulfid/welche Sulfide (beide/keines/ HgS/ZnS) fällt/fallen bei diesem pH-Wert aus?
 $L(\text{HgS}) = 10^{-56} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$ $L(\text{ZnS}) = 10^{-13} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$
- A 7.11 Eine gesättigte Calciumfluoridlösung enthält in einem Liter Wasser 1,9 mg Fluoridionen. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt für Calciumfluorid.
- A 7.12 Berechnen Sie den pH-Wert einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. $L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5 \times 10^{-4} [\text{mol}^3/\text{l}^3]$
- A 7.13 Wie viel mg Ca^{2+} -Ionen enthält ein Liter einer gesättigten Calciumphosphatlösung?
 $L(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,08 \times 10^{-13} [\text{mol}^5/\text{l}^5]$

- A 7.14 Mit wie viel ml Wasser darf man einen Niederschlag von Calciumoxalat höchstens waschen, damit sich höchstens 0,256 mg des Niederschlages lösen ?
 $L(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 4 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$
- A 7.15 Wie viel Milligramm Magnesiumphosphat lösen sich in 0,1 l Wasser?
 Wie viel Mg^{2+} -Ionen enthält ein Liter einer 0,1 m Magnesiumphosphat-Lösung?
 $L(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = 10,8 \times 10^{-9} [\text{mol}^5/\text{l}^5]$ $N_L = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

7.2 Aufgaben zum Löslichkeitsprodukt mit Fremdstoff

- A 7.16 Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid, wenn sich in einer 10^{-2} molaren Chloridlösung $1,08 \times 10^{-3}$ mg/l Silberionen lösen ?
- A 7.17 Das Löslichkeitsprodukt von MgCO_3 beträgt $2,5 \times 10^{-5} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$.
 Wie viel mg MgCO_3 lösen sich in einem Liter einer 0,125 molaren MgCl_2 -Lösung?
- A 7.18 Berechnen Sie die Molarität einer Natriumchloridlösung, wenn sich in einem Liter dieser Lösung 10^{-6} mol PbCl_2 lösen!
 $L(\text{PbCl}_2) = 1,6 \times 10^{-9} [\text{mol}^3/\text{l}^3]$
- A 7.19 Wie viel mg festes Natriumhydroxid müssen mindestens zu einer Lösung von 7,4 mg Calciumhydroxid in 100 ml Wasser gegeben werden, damit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ausfällt?
 $L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 10^{-7} [\text{mol}^3/\text{l}^3]$
- A 7.20 Ein Liter einer Magnesiumchlorid-Lösung enthält 3 mmol Magnesiumchlorid. Wie viel Milligramm Natriumhydroxid müssen Sie zugeben, um eine gesättigte Magnesiumhydroxid-Lösung zu erhalten?
 $L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 3 \times 10^{-11} [\text{mol}^3/\text{l}^3]$
- A 7.21 Wie viele mg PbCl_2 lösen sich in 1 l einer Salzsäure, die einen pH-Wert von 3 besitzt?
 $L(\text{PbCl}_2) = 10^{-12} [\text{mol}^3/\text{l}^3]$
- A 7.22 Eine Lösung von 0,01 mol Bariumchlorid in 1 Liter Wasser ist vorgegeben. Wie viel ml einer 2 molaren H_2SO_4 müssen mindestens zugegeben werden, um eine Ausfällung von BaSO_4 zu erreichen?
 $L(\text{BaSO}_4) = 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$
- A 7.23 Geben Sie die Löslichkeit von Bariumsulfat in Gramm pro Liter in einer 1 molaren Natriumsulfatlösung an. $L(\text{BaSO}_4) = 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{l}^2]$
- A 7.24 Die Löslichkeit von AgI in Wasser beträgt $2,35 \times 10^{-6}$ g/l
 - Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von AgI?
 - Wie viele mol AgI lösen sich in einer wässrigen Lösung, die 1,5 g NaI in einem Liter Wasser enthält?
- A 7.25 Die Löslichkeit von AgSCN in Wasser beträgt $1,66 \times 10^{-4}$ g/l.
 - Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von AgSCN?
 - Wie viel Mol AgSCN lösen sich in einer wässrigen Lösung, die 0,81g NaSCN in einem Liter Wasser enthält?

7.3 Lösungen zum Löslichkeitsprodukt

L 7.01 Wird nach der molaren Löslichkeit gefragt, verwendet man einfach die entsprechende Formel:

$$Ml = \sqrt[4]{\frac{2,7 \times 10^{-15}}{1^1 \times 3^3}} = \sqrt[4]{\frac{27 \times 10^{-16}}{27}} = 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$$

Beachten Sie, dass sich die molare Löslichkeit immer auf das gesamte Molekül bezieht.

L 7.02 Auch hier wird zuerst eingesetzt:

$$Ml = \sqrt[3]{\frac{0,4 \times 10^{-14}}{1^1 \times 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-15}}{4}} = 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{PbI}_2$$

Beachten Sie, dass die Iodidkonzentration zweimal so groß wie die molare Löslichkeit ist (wg. den zwei Iodid in der Formel). Zur Berechnung der Grammkonzentration muss mit dem MG multipliziert werden:

$$2 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \times 127 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = 2,54 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \text{Iodid}$$

L 7.03 Vergleichen Sie mit L 7.02.

$$Ml = \sqrt[4]{\frac{2,7 \times 10^{-15}}{1^1 \times 3^3}} = \sqrt[4]{\frac{27 \times 10^{-16}}{27}} = 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$$

Zur Berechnung der Grammkonzentration muss mit dem Molekulargewicht multipliziert werden. Vergessen Sie nicht den Faktor 3, da Ag_3PO_4

$$10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \times 108 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \times 3 = 0,0324 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \text{Ag}^+ \rightarrow 32,4 \text{ mg/l} (\text{Ag}^+)$$

L 7.04 Zuerst wird die Konzentration von Silberphosphat (Ag_3PO_4) bestimmt:

$$838 \text{ mg/l} \rightarrow 0,838 \text{ g/l} \rightarrow \frac{0,838 \text{ g/l}}{419 \text{ g/mol}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Dann wird in die Formel für das Löslichkeitsprodukt eingesetzt:

$$L = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3 \times 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l})^3 (2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}) = 4,32 \times 10^{-10} \text{ mol}^4/\text{l}^4$$

Beachten Sie, dass Silber dreimal im Salz vorhanden ist und damit auch die Silberkonzentration dreimal so groß ist!

L 7.05 Stoffmenge von AgCl bestimmen: $14,3 \text{ mg} \rightarrow 0,0143 \text{ mg} \rightarrow \frac{0,0143 \text{ g}}{143 \text{ g/mol}} = 10^{-4} \text{ mol}$

Davon lösen sich 1% in 100 ml oder 10% in 1000 ml: $\frac{10 \times 10^{-4} \text{ mol/l}}{100} = 10^{-5} \text{ mol/l}$

Für das Löslichkeitsprodukt gilt: $L = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = (10^{-5} \text{ mol/l}) \times (10^{-5} \text{ mol/l}) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

L 7.06 Bestimmen der molaren Löslichkeit von AgI: $MI = \sqrt[2]{\frac{10^{-12}}{1^1 \times 1^1}} = 10^{-6} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

Nun wird aus den Angaben die gewünschte Konzentration bestimmt:

$$2,35 \text{ mg} / 10 \text{ ml} \rightarrow 2,35 \times 10^{-3} \text{ g} / 10 \text{ ml} \rightarrow 2,35 \times 10^{-3} \times 100 \text{ g/l} = 2,35 \times 10^{-1} \text{ g/l}$$

$$\frac{2,35 \times 10^{-1} \text{ g/l}}{235 \text{ g/mol}} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Die gewünschte Konzentration ist viel größer als die molare Löslichkeit. Daher sind 2,35 mg AgI in 10 ml Wasser nicht löslich.

L 7.07 Da die Hydroxidionenkonzentration $6 \times 10^{-7} \text{ mol}$ in 100 ml beträgt, entspricht das einer Konzentration von $6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$. Die Konzentration an Hydroxidionen ist dreimal so groß wie an Aluminiumionen, die daher $2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ beträgt. Durch Einsetzen in die Formel für das Löslichkeitsprodukt folgt:

$$L = [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = (2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}) \times (6 \times 10^{-6} \text{ mol/l})^3 = 4,32 \times 10^{-22} \text{ mol}^4/\text{l}^4$$

L 7.08 Bestimmen der molaren Löslichkeit: $MI = \sqrt[2]{\frac{10^{-44}}{1^1 \times 1^1}} = 10^{-22} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

Stoffmengenberechnung: $\frac{0,96 \text{ g}}{96 \text{ g/mol}} = 10^{-2} \text{ mol}$

Nun muss nur noch durch die molare Löslichkeit dividiert werden: $\frac{10^{-2} \text{ mol}}{10^{-22} \text{ mol/l}} = 10^{20} \text{ l}$

Erschrecken Sie nicht vor dieser großen Zahl. Um die Teilchenzahl zu bestimmen, müssen Sie mit der Avogadrozahl multiplizieren: $10^{-22} \text{ mol/l} \times 6 \times 10^{23} / \text{mol} = 60 \text{ Cu}^{2+} / \text{l}$

L 7.09 Bei gleichen Exponenten der Einheit des Löslichkeitsproduktes können die Zahlenwerte direkt verglichen werden: Zuerst fällt AgI, dann AgBr, danach AgCN und zum Schluss AgCl aus.

L 7.10 Man bildet einfach das Produkt aus der Metallkonzentration und der $[\text{S}^{2-}]$ -Konzentration und vergleicht mit dem jeweiligen Löslichkeitsprodukt:

Für Hg^{2+} gilt: $1 \text{ mol/l} \times 10^{-20} \text{ mol/l} = 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{l}^2 > 10^{-56} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

Für Zn^{2+} gilt: $1 \text{ mol/l} \times 10^{-20} \text{ mol/l} = 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{l}^2 < 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

Für HgS ist das Löslichkeitsprodukt überschritten: HgS fällt aus.

Für ZnS wird der Wert des Löslichkeitsproduktes nicht überschritten: ZnS bleibt in Lösung.

L 7.11 Bestimmung der F^- -Konzentration:

$$1,9 \text{ mg/l} \rightarrow 1,9 \times 10^{-3} \text{ g/l} \rightarrow \frac{1,9 \times 10^{-3} \text{ g/l}}{19 \text{ g/mol}} = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Die Ca^{2+} -Konzentration ist halb so groß wie die F^- -Konzentration: $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

Einsetzen in die Formel für das Löslichkeitsprodukt:

$$L(\text{CaF}_2) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \times (10^{-4} \text{ mol/l})^2 = 5 \times 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Hier war die gesamte F^- -Konzentration gegeben. Daher wird diese nicht mit 2 erweitert, sondern die Ca^{2+} -Konzentration halbiert.

L 7.12 Bestimmung von Ml :
$$Ml = \sqrt[3]{\frac{5 \times 10^{-4}}{1^1 \times 2^2}} = \sqrt[3]{125 \times 10^{-6}} = 5 \times 10^{-2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist eine starke Base: $pOH = -\log(5 \times 10^{-2} \times 2) = 1 \rightarrow pH = 13$

L 7.13 Bestimmung von Ml :
$$Ml = \sqrt[5]{\frac{1,08 \times 10^{-13}}{3^3 \times 2^2}} = 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$$

Die Ca^{2+} -Konzentration ist dreimal so groß: $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Umrechnen: $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \times 40 \text{ g/mol} = 0,12 \text{ g/l} \rightarrow 120 \text{ mg/l}$

L 7.14 Bestimmen von Ml :
$$Ml = \sqrt[2]{\frac{4 \times 10^{-10}}{1^1 \times 1^1}} = 2 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$$

Stoffmenge von CaC_2O_4 bestimmen: $0,256 \text{ mg} \rightarrow \frac{2,56 \times 10^{-4}}{128 \text{ g/mol}} = 2 \times 10^{-6} \text{ mol}$

Volumen bestimmen:
$$\frac{2 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} = \frac{2 \times 10^{-6} \text{ mol}}{x \text{ ml}} \rightarrow x = 100 \text{ ml}$$

Der Niederschlag darf mit höchstens 100 ml Wasser gewaschen werden.

L 7.15 Bestimmen der molaren Löslichkeit:

$$Ml = \sqrt[5]{\frac{10,8 \times 10^{-9}}{3^3 \times 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{108 \times 10^{-10}}{108}} = 10^{-2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$$

Errechnen der Grammkonzentration: $10^{-2} \text{ mol/l} \times 262 \text{ g/mol} = 2,62 \text{ g/l}$

In 0,1 l sind es dann: $\frac{2,62}{10} \text{ g} = 0,262 \text{ g} \rightarrow 262 \text{ mg}$

Achtung, der zweite Teil der Aufgabe soll Sie aufs Glatteis führen. Die errechnete Ml ist die maximale Löslichkeit. Rechnen Sie also mit diesem Wert weiter und nicht mit 0,1 m:

$$3 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \times 6 \times 10^{23} \text{ l/mol} = 18 \times 10^{21} \text{ Mg}^{2+} \text{ /l}$$

7.4 Lösungen zum Löslichkeitsprodukt mit Fremdstoff

L 7.16 In diesen Aufgaben ist eine Komponente der zum Löslichkeitsprodukt zugehörigen Ionen vorgegeben. Hier sind es sogar zwei!

Berechnung der Konzentration von Ag^+ :

$$1,08 \times 10^{-3} \text{ mg/l} \rightarrow \frac{1,08 \times 10^{-6} \text{ g/l}}{108 \text{ g/mol}} = 10^{-8} \text{ mol/l} (\text{Ag}^+)$$

Die Konzentration an Cl^- beträgt 10^{-2} mol/l .

Einsetzen in die Formel für L:

$$L = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = (10^{-8} \text{ mol/l}) \times (10^{-2} \text{ mol/l}) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

L 7.17 Hier setzen Sie einfach in das Löslichkeitsprodukt für MgCO_3 ein. Eigentlich müsste das zusätzlich hinzugekommene Mg^{2+} berücksichtigt werden, aber es kann in guter Näherung vernachlässigt werden. Dies gilt für alle Aufgaben dieser Art:

$$2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 / \text{l}^2 = 0,125 \text{ mol/l} \times [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l} = [\text{MgCO}_3]$$

Berechnen der Masse: $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \times 84 \text{ g/mol} = 0,0168 \text{ g/l} \rightarrow 16,8 \text{ mg/l} (\text{MgCO}_3)$

L 7.18 Einsetzen in das Löslichkeitsprodukt von PbCl_2 :

$$1,6 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 / \text{l}^3 = 10^{-6} \text{ mol/l} \times [\text{Cl}^-]^2 \rightarrow [\text{Cl}^-] = 0,04 \text{ mol/l}$$

Die NaCl-Lösung ist 0,04 molar.

L 7.19 Zuerst wird die Ca^{2+} -Konzentration bestimmt:

$$7,4 \text{ mg} / 100 \text{ ml} \rightarrow 74 \text{ mg} / 1000 \text{ ml} \rightarrow 0,074 \text{ g/l} \rightarrow \frac{0,074 \text{ g/l}}{74 \text{ g/mol}} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Nun kann in die Formel für das Löslichkeitsprodukt eingesetzt werden:

$$10^{-7} \text{ mol}^3 / \text{l}^3 = 10^{-3} \text{ mol/l} \times [\text{OH}^-]^2 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Berechnen der Masse von NaOH: $10^{-2} \text{ mol/l} \times 40 \text{ g/mol} = 0,4 \text{ g/l} \rightarrow 400 \text{ mg/l}$

Achtung, es wurde nach 100 ml gefragt, also: 40 mg

L 7.20 In die Formel für das Löslichkeitsprodukt einsetzen (3 mmol entspricht 3×10^{-3} mol):

$$3 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 / \text{l}^3 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \times [\text{OH}^-]^2 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Berechnen der Masse von NaOH:

$$10^{-4} \text{ mol/l} \times 40 \text{ g/mol} = 0,004 \text{ g/l} \rightarrow 4 \text{ mg/l}$$

L 7.21 Eine Salzsäure mit $\text{pH} = 3$ ist: $3 = -\log c \rightarrow c = 10^{-3} \text{ mol/l} = [\text{HCl}]$

Da die Konzentration von H^+ der von Cl^- entspricht, kann man diese in die Formel für das Löslichkeitsprodukt einsetzen:

$$10^{-12} \text{ mol}^3 / \text{l}^3 = [\text{Pb}^{2+}] \times (10^{-3} \text{ mol/l})^2 \rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Berechnen der Masse:

$$10^{-6} \text{ mol/l} \times 277 \text{ g/mol} = 2,77 \times 10^{-4} \text{ g/l} \rightarrow 0,277 \text{ mg/l}$$

L 7.22 In die Formel für das Löslichkeitsprodukt einsetzen:

$$10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2 = 0,01 \text{ mol/l} \times [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Das gesuchte Volumen lässt sich über einen Dreisatz bestimmen:

$$\frac{2 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} = \frac{10^{-8} \text{ mol}}{x \text{ ml}} \rightarrow x = 5 \times 10^{-6} \text{ ml}$$

L 7.23 In die Formel für das Löslichkeitsprodukt einsetzen:

$$10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2 = [\text{Ba}^{2+}] \times (1 \text{ mol/l}) \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Umrechnen auf die Grammkonzentration von BaSO_4 :

$$10^{-10} \text{ mol/l} \times 233 \text{ g/mol} = 2,33 \times 10^{-8} \text{ g/l}$$

L 7.24 Zuerst bestimmt man die Konzentration von AgI: $\frac{2,35 \times 10^{-6} \text{ g/l}}{235 \text{ g/mol}} = 10^{-8} \text{ mol/l}$

Berechnung des Löslichkeitsprodukts von AgI:

$$L = 10^{-8} \text{ mol/l} \times 10^{-8} \text{ mol/l} = 10^{-16} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

Berechnung der NaI-Konzentration: $\frac{1,5 \text{ g/l}}{150 \text{ g/mol}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$

Einsetzen in die Formel für das Löslichkeitsprodukt:

$$10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2 = [\text{Ag}^+] \times (10^{-2} \text{ mol/l}) \rightarrow [\text{Ag}^+] = 10^{-14} \text{ mol/l}$$

Es lösen sich 10^{-14} mol AgI in der Lösung.

L 7.25 Zuerst bestimmt man die Konzentration von AgSCN: $\frac{1,66 \times 10^{-4} \text{ g/l}}{166 \text{ g/mol}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$

Berechnung des Löslichkeitsprodukts von AgSCN:

$$L = 10^{-6} \text{ mol/l} \times 10^{-6} \text{ mol/l} = 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Berechnung der NaSCN-Konzentration: $\frac{0,81 \text{ g/l}}{81 \text{ g/mol}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$

Einsetzen in die Formel für das Löslichkeitsprodukt:

$$10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2 = [\text{Ag}^+] \times (10^{-2} \text{ mol/l}) \rightarrow [\text{Ag}^+] = 10^{-10} \text{ mol/l}$$

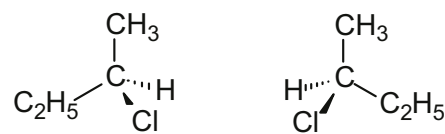
Es lösen sich 10^{-10} mol AgSCN in der Lösung.

13 Konfiguration- und Konformationsisomerie

13.1 Konfigurationsisomerie

Dieses Kapitel stellt eine Erweiterung der Nomenklaturregeln aus Kapitel 12 dar, für den Fall, dass sich in einer organischen Verbindung ein Asymmetriezentrum befindet. Wir wollen hier nur den einfachen Fall behandeln, in dem sich an einem Kohlenstoff vier verschiedene Substituenten befinden (chirales C-Atom). Durch die Tetraederstruktur der Bindungorbitale des Kohlenstoffs sind zwei räumliche Anordnungen einer Verbindung mit vier verschiedenen Substituenten möglich, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Diese Form der Isomerie wird als *Konfigurationsisomerie* bezeichnet; die beiden isomeren Formen werden *Enantiomere* genannt. Es ist nicht möglich, beide Formen zur Deckung zu bringen. Ein einfacher Vergleich hierzu wäre zum Beispiel die linke und rechte Hand.

Ein Beispiel für Enantiomere:

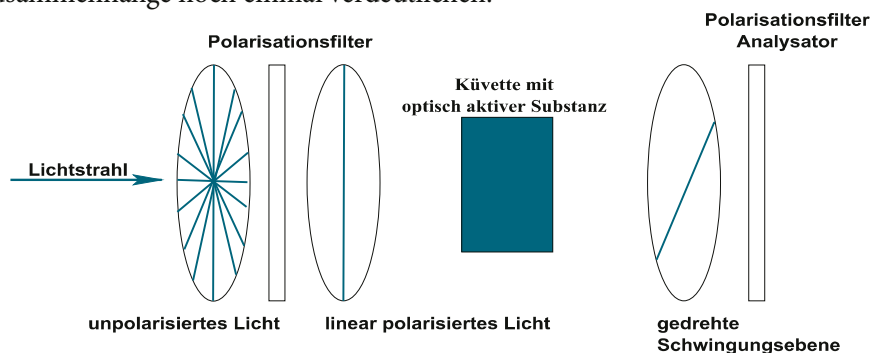


Für die graphische Darstellung (räumliche Projektion) gelten folgende Vereinbarungen:

- Ein normaler Bindungsstrich befindet sich in der Papierebene.
- Ein gestrichelter Bindungsstrich in Keilform befindet sich unter der Papierebene.
- Ein dicker Bindungsstrich in Keilform befindet sich über der Papierebene.

Enantiomere unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften bis auf zwei Ausnahmen nicht. Eine Ausnahme ist ihre physiologische Reaktion. Gemeint ist hier das Schlüssel-Schloss-Prinzip bei enzymatischen Reaktionen. In allen Fällen passt nur eine enantiomere Form in das enzymatische Schloss (Versuchen Sie einmal ein Spiegelbild Ihres Hausschlüssels in das Türschloss zu stecken!).

Die andere Ausnahme ist eine physikalische Eigenschaft, nämlich die Drehung der Ebene des polarisierten Lichts. Wenn man einen Lichtstrahl als Welle versteht, so hat dieser nicht nur eine Schwingungsebene entlang seiner Ausbreitungsrichtung, sondern unendlich viele. Durch einen Polarisationsfilter lassen sich alle Schwingungsebenen bis auf eine einzige ausblenden. Diese Art Licht wird linear polarisiertes Licht genannt. Fällt ein solcher Lichtstrahl durch eine Probe mit einer Enantiomerlösung, so wird die Ebene des linear polarisierten Lichts um einen bestimmten Winkel verdreht. Das andere Enantiomer verdreht die Ebene des linear polarisierten Lichts um den gleichen Betrag in die entgegengesetzte Richtung. Die folgende kleine Skizze soll die physikalischen Zusammenhänge noch einmal verdeutlichen:



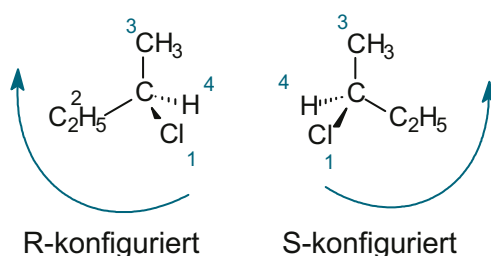
Man spricht von optisch aktiven Verbindungen. Verbindungen, die nach rechts drehen, werden mit einem (+)-Zeichen versehen. Verbindungen, die nach links drehen, erhalten ein (-)-Zeichen. Achtung: Das Plus- oder Minuszeichen hat nichts mit der R,S-Nomenklatur oder absoluten Konfiguration zu tun, die wir als nächstes erläutern. Um Enantiomere auch nomenklaturmäßig unterscheiden zu können, wurde die absolute Konfiguration oder R,S-Nomenklatur eingeführt. Dazu benötigt man die Sequenzregel, die Sie schon im Kapitel 12 kennengelernt haben.

Im Folgenden noch einmal ausführlicher erläutert:

1. Der Substituent mit der größten Ordnungszahl erhält die höchste Priorität (Nummer 1).
2. Die Vorgehensweise ist schalenartig, das bedeutet, dass bei Substituenten nicht die Kettenlänge entscheidend ist, sondern man beginnt dort, wo zuerst ein Substituent mit der größten Ordnungszahl ausgehend vom Zentrum erscheint.
3. Doppelbindungen zählen doppelt und Dreifachbindungen zählen dreifach. Die C-Atome sind formal mit zwei bzw. mit drei Partnern verbunden.

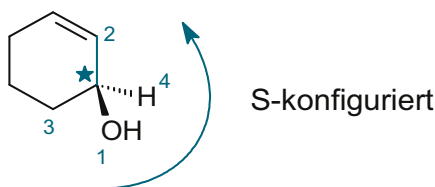
Verwendet man die Darstellung von Molekülen der vorherigen Seite, muss die Gruppe mit der geringsten Priorität (Nummer 4) nach hinten weisen. Falls ein Molekül dieser Vorgabe nicht entsprechen sollte, müssen Sie es entsprechend drehen. Falls Sie damit Schwierigkeiten haben, verwenden Sie ein Molekülmodell (auch ein Korben mit vier verschiedenartig markierten Streichhölzern tut seinen Dienst). Markieren Sie die Substituenten entsprechend ihrer Priorität mit Zahlen. Es ergibt sich entweder eine Reihenfolge im Uhrzeigersinn (R) oder eine Reihenfolge gegen den Uhrzeigersinn (S).

Beispiel:



Das R bzw. S wird dem Molekülnamen vorangestellt: R-2-Chlorbutan und S-2-Chlorbutan.

Nun noch ein etwas schwierigeres Beispiel:



Am chiralen C-Atom befinden sich ein O-Atom, zwei C-Atome und ein H-Atom. Das H-Atom hat die geringste Priorität und erhält die Nummer 4. Das O-Atom erhält die Nummer 1.

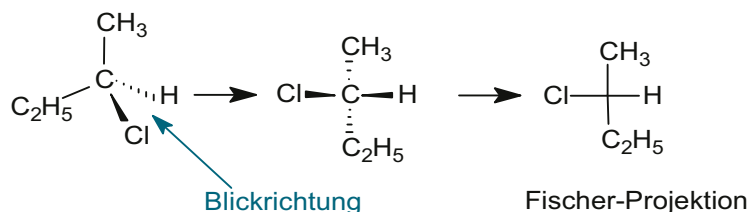
Nun müssen beide C-Atome verglichen werden. Bei einem folgt eine Doppelbindung, es hat damit eine höhere Priorität als das andere C-Atom (Nummer 3) und erhält daher die Nummer 2. Da der Substituent mit der geringsten Priorität nach hinten weist, ist die Zählrichtung gegen den Uhrzeigersinn: S-konfiguriert.

Eine andere Art der Darstellung von Konfigurationsisomeren ist die *Fischer-Projektion*.

Hier werden alle Substituenten planar im Winkel von 90° dargestellt. Die Übertragung eines Moleküls aus der räumlichen Projektion in die Fischer-Projektion erfolgt üblicherweise so:

- Blicken Sie so auf das Molekül, dass die Substituenten, die die längste Kette bilden, nach unten stehen. Dann zeigen die beiden anderen Substituenten nach oben.
- Zeichnen Sie das Molekül so, dass die längste Kette sich senkrecht auf dem Papier befindet.
- Schlagen Sie das Molekül mit einem imaginären Hammer platt: Fertig!

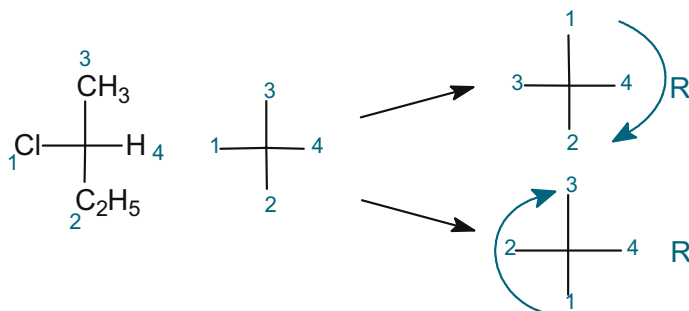
Ein Beispiel:



Auch wenn ein Molekül mit asymmetrischem C-Atom in der Fischer-Projektion dargestellt wurde, lässt sich die absolute Konfiguration bestimmen. Hierzu haben Sie zwei Möglichkeiten.

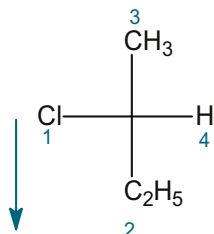
Welche Sie davon benutzen, bleibt Ihnen selbst überlassen.

1. Die Methode ist nur anwendbar, falls die längste Kette von oben nach unten dargestellt ist. Bestimmen Sie die Priorität wie gewohnt nach der Sequenzregel. Zeichnen Sie das Kreuz mit der entsprechenden Nummerierung noch einmal. Nun müssen Sie den Fehler, der bei der Übertragung von drei Dimensionen ins Zweidimensionale zwangsläufig passiert, korrigieren. Vertauschen Sie zwei nebeneinander liegende Zahlen (nicht die 4!!) und bestimmen dann wie gewohnt die Zählrichtung:



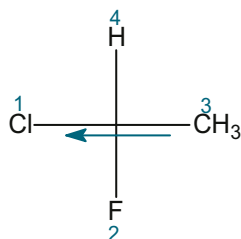
2. Etwas anders ist folgende Methode: Bestimmen Sie wie gewohnt die Prioritäten. Wenn die niedrigste Priorität sich an einem Seitenzweig befindet, drehen Sie diese nach hinten (im einfachsten Fall durch das Drehen des Buches). Gehen Sie dann von dem anderen Seitenzweig aus, der der niedrigsten Priorität gegenüber liegt. Dann zeichnen Sie davon ausgehend einen Pfeil in die Richtung der nachfolgenden Priorität, also von Priorität 1 nach 2, von 2 nach 3 und von 3 nach 1 (!). Danach ergibt sich nur die Frage: In welche Richtung zeigt der Pfeil? Zeigt er nach links, so handelt es sich um eine S-Verbindung, zeigt er nach rechts, so ist die Verbindung R-konfiguriert.

Beispiel:



Der Pfeil zeigt nach rechts (Priorität 4 nach hinten drehen), die Verbindung ist R-konfiguriert. Die Bestimmung der Konfiguration, wenn die niedrigste Priorität auf dem Stamm der Fischer-Projektion liegt, ist ebenfalls so möglich, Sie müssen dann nur einen Pfeil von einem Seitenzweig zum anderen nach dem oben erläuterten System zeichnen.

Ein Beispiel:

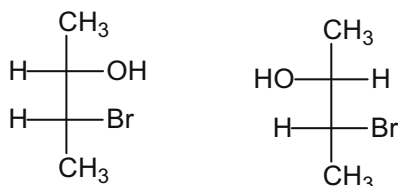


Die Priorität 4 zeigt von Ihnen weg, der Pfeil von der Priorität 3 nach 1 (siehe oben) zeigt nach links, die Verbindung ist S-konfiguriert.

Achtung: Fangen Sie nur nicht an beide Fälle durcheinander zu werfen, nur weil Sie das Buch gedreht haben!

Sind mehrere asymmetrische C-Atome im Molekül vorhanden, ergeben sich für die Konfigurationsisomerie einige neue Aspekte. Es sind nicht nur Enantiomerenpaare möglich, also Bild und Spiegelbild, sondern falls sich die Moleküle nicht an allen Asymmetriezentren unterscheiden, sogenannte *Diastereomere*. Sie unterscheiden sich viel stärker in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften als Enantiomerenpaare, weil sich in der Molekülgeometrie ganz andere Gruppen räumlich nahe kommen.

Beispiel:

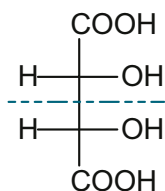


Diastereomere

Von einer Verbindung mit mehreren chiralen C-Atomen existieren 2^n Konfigurationsisomere, wobei n die Zahl der chiralen Zentren ist.

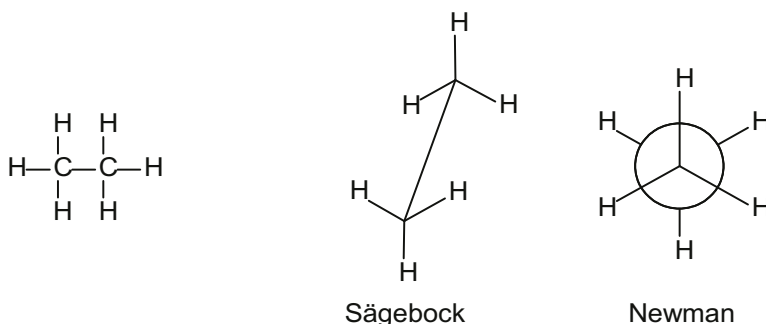
Manchmal kann es vorkommen, dass ein Molekül eine Spiegelebene enthält. Man spricht von einer Meso-Form. Eine Meso-Form ist optisch inaktiv. Die Zahl der möglichen Konfigurationsisomere verringert sich damit um eins pro Meso-Form.

Beispiel (Meso-Weinsäure):



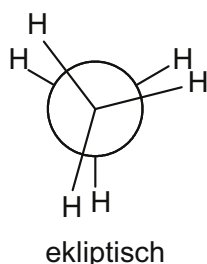
13.2 Konformationsisomerie

Konformationsisomere sind räumliche Strukturen eines Moleküls, die durch Drehung um eine Einfachbindung (meist C-C-Einfachbindungen) entstehen. Freie Drehbarkeit um Einfachbindungen unterliegt gewissen Bedingungen. Um den Sachverhalt besser darstellen zu können, existieren zwei graphische Möglichkeiten. Es handelt sich um die *Sägebock*- und um die *Newman*-Projektion. Die Sägebock-Projektion ist eine räumliche Darstellung; bei der Newman-Projektion blickt man von vorne entlang der betrachteten Bindung.



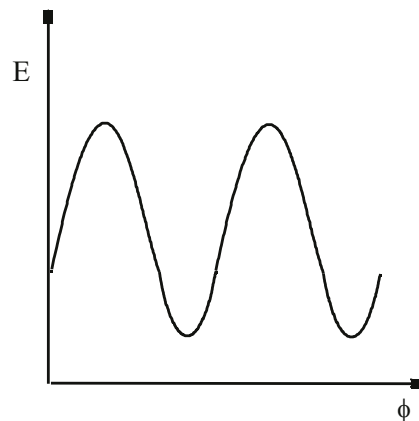
Als Beispiel soll Ethan dienen:

Bei der Sägebock- und der Newman-Projektion stehen die Wasserstoffatome auf Lücke. Diese Stellung nennt man gestaffelt (engl.: staggered). Es ist noch ein anderes Extrem denkbar, nämlich dann, wenn die Wasserstoffatome voreinander stehen (ekliptisch oder engl. eclipsed). Die gestaffelte Konformation ist jedoch der energieärmere Fall.

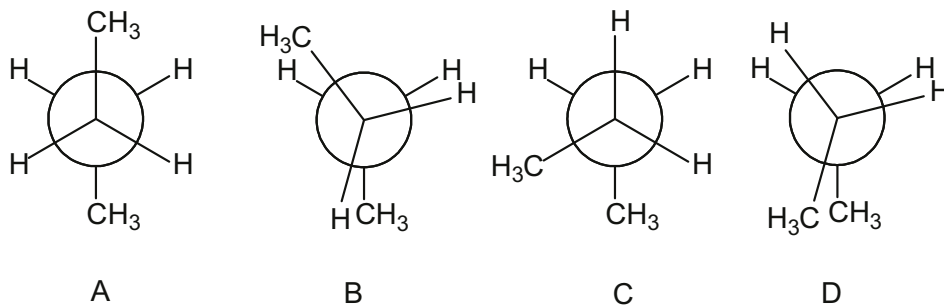


ekliptisch

Der Energieunterschied zwischen beiden Formen ist gering (ca. 12 kJ/mol). Dieser Wert wird schon durch die Raumtemperatur überschritten. Im nachfolgenden Diagramm ist der Zusammenhang zwischen Drehwinkel (ϕ) und Energiegehalt dargestellt. Der gestaffelte Zustand befindet sich im „Tal“, der eklipse auf der „Bergspitze“.



Beim Beispiel Butan ist das Konformerenmuster schon ein wenig komplizierter. Folgende Extremfälle sind möglich:

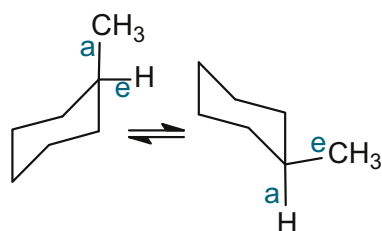


Der energieärmste Zustand ist A (gestaffelt). Man bezeichnet diese Stellung auch als *anti*. Zustand C ist ebenfalls energiearm. Diese Stellung wird als *gauche* bezeichnet. Die ungünstigste Stellung ist der Zustand D, der als *syn* bezeichnet wird.

Bei kleinen Molekülen mit räumlich anspruchslosen Gruppen lassen sich Konformere bei Raumtemperatur nicht trennen. Sie wandeln sich ständig ineinander um. Betrachtet man aber zum Beispiel Enzyme oder Proteine, so addieren sich die kleinen Energiedifferenzen, so dass nur noch eine einzige Konformation möglich ist.

Auch beim Cyclohexanring existieren verschiedene Konformere. Cyclohexanringe existieren in der sogenannten Sesselform. Die Substituenten und Wasserstoffatome können zwei verschiedene Positionen einnehmen: axial (a) und equatorial (e). Durch Umklappen sind zwei verschiedene Sesselformen möglich. Die Substituenten tauschen dabei ihre Position. Grundsätzlich ist die Sesselform die energieärmere, bei der möglichst viele Substituenten equatorial stehen.

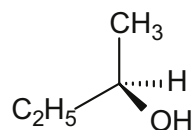
Beispiel:



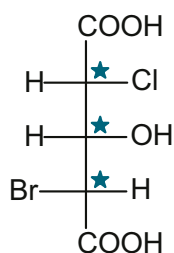
Anmerkung: In Lehrbüchern finden Sie auch noch die sogenannte Wannenform des Cyclohexanrings. Sie ist aber weniger stabil als die Sesselform und findet daher bei den hier behandelten Aufgaben keine Erwähnung.

13.3 Aufgaben zur Konfigurations- und Konformationsisomerie

A 13.01 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der folgenden Verbindung und zeichnen Sie die Verbindung in der Fischer-Projektion:



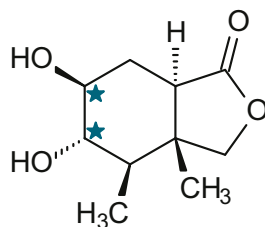
A 13.02 Wie viele Stereoisomere gibt es von folgender Verbindung? Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der markierten C-Atome:



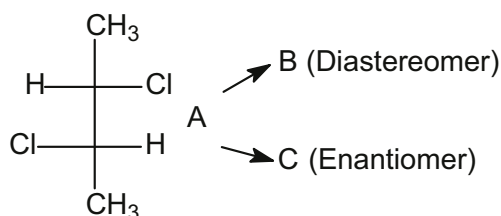
A 13.03 Zeichnen Sie die R- Form von 3-Brom-3-methylhexan.

A 13.04 Zeichnen Sie in der Fischer-Projektion die Meso-Form von 1,2-Dibrom-1,2-ethandicarbonsäure.

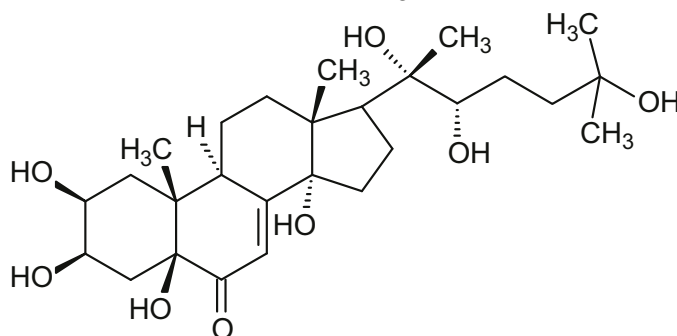
A 13.05 Wie viele asymmetrische C-Atome gibt es in folgender Verbindung? Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der markierten C-Atome:



A 13.06 Geben Sie ein zu A diastereomeres (B) und ein zu A enantiomeres (C) 2,3-Di-chlorbutan an und klassifizieren Sie in A die asymmetrischen Kohlenstoffatome nach der R,S-Konvention:

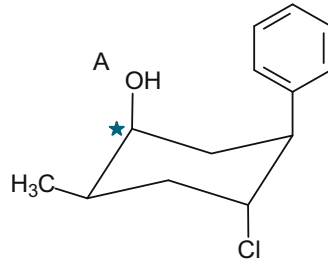


A 13.07 Markieren Sie im folgenden Molekül acht der zehn vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatome und bestimmen Sie von Zweien die absolute Konfiguration nach der R,S-Nomenklatur:



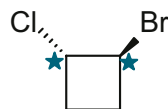
A 13.08 Wie viele Stereoisomere sind von 1,2,3,4- Tetrachlorbutan möglich? Zeichnen Sie die Meso-Form in der Fischer-Projektion.

A 13.09 Zeichnen Sie das Konformationsisomer zu A und bestimmen Sie die absolute Konfiguration des markierten Kohlenstoffs nach der R,S-Nomenklatur.

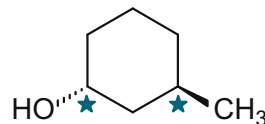


A 13.10 Geben Sie je ein konkretes Beispiel für Konstitutionsisomerie, Konfigurationsisomerie und Konformationsisomerie. Welche dieser Isomere sind bei Raumtemperatur trennbar und wandeln sich nicht ineinander um?

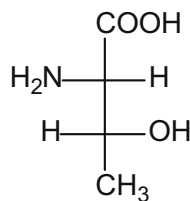
A 13.11 Bestimmen Sie die Konfiguration der markierten Kohlenstoffatome im 1-Brom-2-chlorocyclobutan nach der R,S-Nomenklatur. Wie viele Stereoisomere gibt es? In welcher physikalischen Eigenschaft unterscheiden sich Enantiomere?



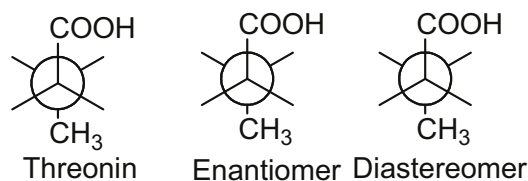
A 13.12 Bestimmen Sie in der folgenden Verbindung die absolute Konfiguration der markierten Kohlenstoffatome nach der R,S-Nomenklatur:



A 13.13 Kennzeichnen Sie die asymmetrischen Zentren im Threonin nach der R,S-Nomenklatur.

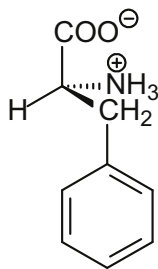


A 13.14 Zeichnen Sie das Threonin, dessen Enantiomer und ein beliebiges Diastereomer in der Newman-Projektion.

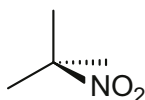


A 13.15 Geben Sie die Meso-Form (Fischer-Projektion) der 2,3-Butandicarbonsäure an.

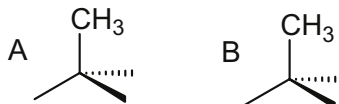
- A 13.16 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der Verbindung. Zeichnen Sie die Strukturformel des Enantiomeren der Verbindung.



- A 13.17 Vervollständigen Sie die Teilstruktur von S-3-Nitrohexan:

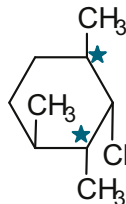


- A 13.18 Ergänzen Sie die beiden Stereobilder A und B in der Form, dass Sie die beiden acyclischen enantiomeren Alkane mit der geringst möglichen Molekülmasse erhalten.

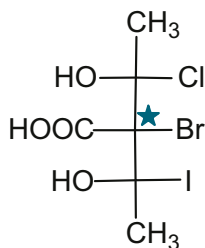


- A 13.19 Definieren Sie anhand eines konkreten Beispiels: Diastereomer; Meso-Form.

- A 13.20 Bestimmen Sie die Konfiguration der markierten Kohlenstoffatome nach der R,S-Nomenklatur:



- A 13.21 Wie viele Stereoisomere von folgender Verbindung sind möglich? Bestimmen Sie die absolute Konfiguration des markierten Kohlenstoffs nach der R,S-Nomenklatur und zeichnen Sie zu der Verbindung ein Enantiomeres, ein Konstitutionsisomeres und ein Konformationsisomeres:

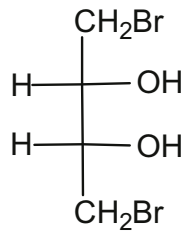


- A 13.22 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration am chiralen C-Atom der Aminosäuren Cystein und Alanin:

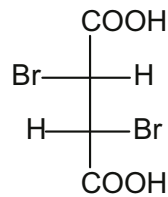


- A 13.23 Geben Sie je ein beliebiges Beispiel für ein Enantiomeren- und ein Diastereomeren-Paar.

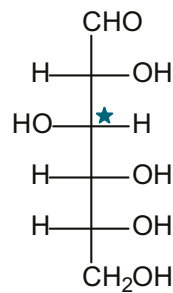
A 13.24 Entscheiden Sie, ob die folgende Verbindung optisch aktiv ist (Begründung):



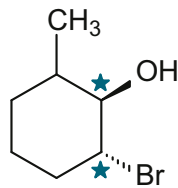
A 13.25 Bestimmen Sie in der folgenden Verbindung die asymmetrischen Kohlenstoffatome nach der R,S-Nomenklatur. Zeichnen Sie zu der Verbindung ein Diastereomeres und entscheiden Sie, ob das erhaltene Molekül optisch aktiv ist.



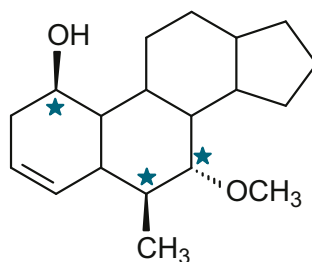
A 13.26 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration am markierten C-Atom von D-Glucose. Wie viele Stereoisomere gibt es?



A 13.27 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration an den markierten C-Atomen:

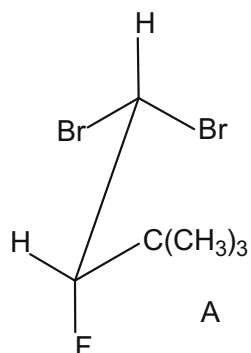


A 13.28 Bestimmen Sie die markierten Kohlenstoffatome der folgenden Verbindung nach der R,S-Nomenklatur:



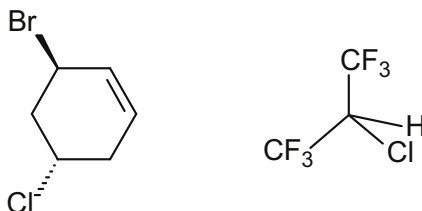
A 13.29 Geben Sie jeweils die Strukturformeln zweier konstitutionsisomerer Verbindungen und eines Enantiomerenpaares der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ an.

- A 13.30 Kennzeichnen Sie das asymmetrische C-Atom im Molekül A und bestimmen Sie dessen absolute Konfiguration (R,S-Nomenklatur):

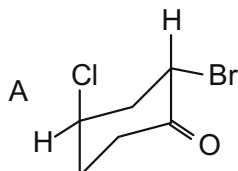


- A 13.31 Zeichnen Sie die Meso-Form (Fischer-Projektion) von 2,3-Difluorbutan. Wie viele konfigurationsisomere 2,3-Difluorbutane sind existent?

- A 13.32 Entscheiden Sie, ob nachfolgende Verbindungen chiral sind und bestimmen Sie gegebenenfalls die Konfiguration der chiralen C-Atome.



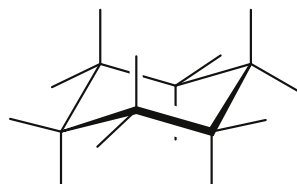
- A 13.33 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der chiralen C-Atome in A:



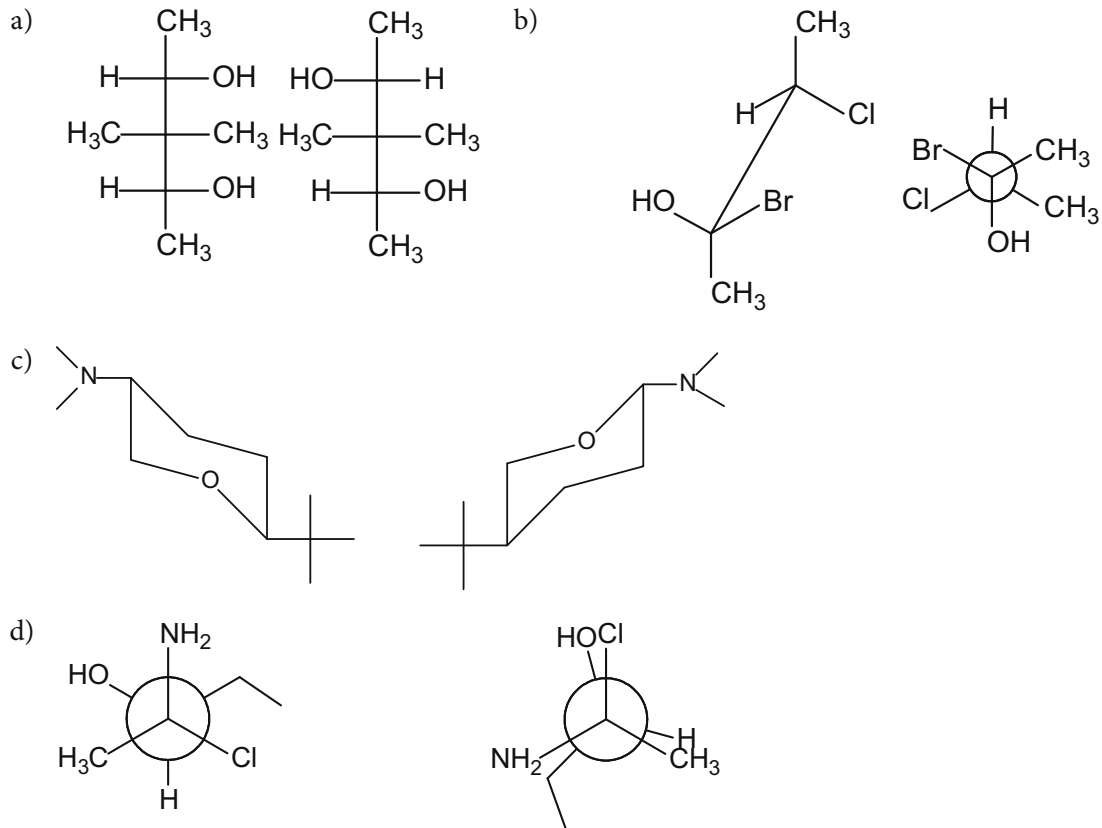
- A 13.34 Zeichnen Sie zwei Dichlorbutanmoleküle in einer geeigneten Projektion als:

- Konstitutionsisomere
- Konfigurationsisomere
- Konformationsisomere

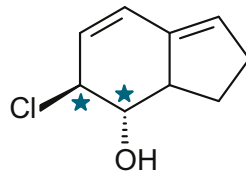
- A 13.35 Zeichnen Sie in die gegebene Sesselkonformation 2-Chlor-2-methyl-cyclohexan-1-ol so ein, dass der Alkohol in der S-Konfiguration, das andere chirale C-Atom in der R-Konfiguration vorliegt.



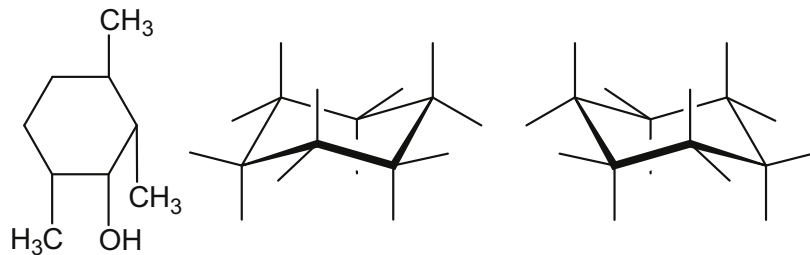
A 13.36 Geben Sie an, in welchem Isomenverhältnis (Identität, Konstitutionsisomere, Konformationsisomere, Konfigurationsisomere) die angegebenen Molekülpaare a, b, c und d stehen.



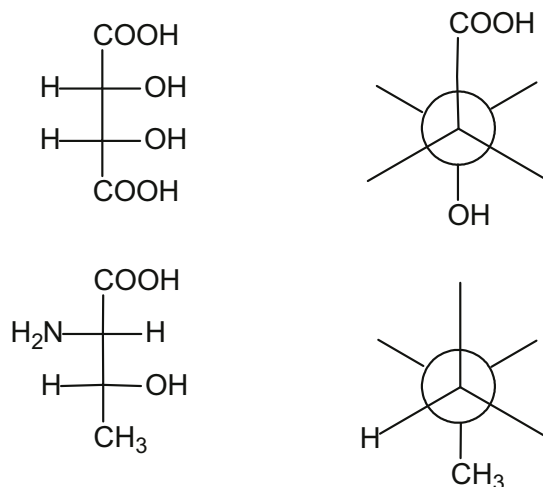
A 13.37 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der markierten C-Atome:



A 13.38 Zeichnen Sie 1,2,4-Trimethyl-3-cyclohexanol in die vorgegebenen Sesselkonformationen ein. Welche ist die energieärmere Form?

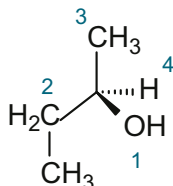


A 13.39 Übertragen Sie folgende Fischer-Projektionen in die vorgegebene Newman-Projektion:

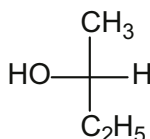


13.4 Lösungen zur Konfigurations- und Konformationsisomerie

L 13.01 Zur Lösung dieser Aufgabe bestimmen Sie zuerst die Prioritäten anhand der Ordnungszahl. Wasserstoff hat die niedrigste Ordnungszahl, daher die Priorität 4, Sauerstoff in diesem Beispiel die höchste, daher die 1. Bei den beiden Kohlenstoffen entscheidet die zweite Sphäre. Der Kohlenstoff der Ethylgruppe hat einen Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffnachbarn, die Methylgruppe hat nur drei Wasserstoffe als Nachbarn. Da der eine Kohlenstoff in der zweiten Sphäre eine höhere Ordnungszahl hat, folgt für die Ethylgruppe die Priorität 2.

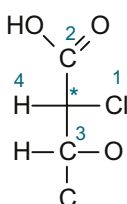


Da die Priorität 4 hinten steht, braucht man nur die Prioritäten 1 über 2 mit 3 zu verbinden. Die Verbindung ist R-konfiguriert.



Denken Sie daran, dass die längste Kohlenstoffkette senkrecht stehen sollte!

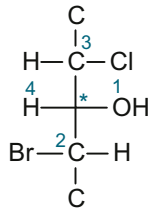
L 13.02 Es gibt drei chirale C-Atome. Jedes kann R- oder S-konfiguriert sein. Daraus resultieren 8 Stereoisomere. Zur Lösung der Aufgabe betrachten Sie jedes chirale Zentrum einzeln! Zeichnen Sie für jedes Zentrum eine Fischer-Projektion und bestimmen die Prioritäten.



Die Prioritäten verteilen sich wie folgt:

1. Das Chlor
4. Der Wasserstoff
2. Der Kohlenstoff mit den zwei (formal drei wg. Doppelbindung) Sauerstoffen
3. Der Kohlenstoff mit dem einen Sauerstoff (der Rest zählt schon nicht mehr)

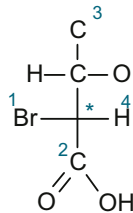
Nach den erläuterten Methoden ist das chirale C-Atom R-konfiguriert.



Die Prioritäten verteilen sich wie folgt:

1. Der Sauerstoff der OH-Gruppe
4. Der Wasserstoff
2. Der Kohlenstoff mit dem Brom (der Rest zählt schon nicht mehr)
3. Der Kohlenstoff mit dem Chlor

Nach den erläuterten Methoden ist das chirale C-Atom S-konfiguriert.

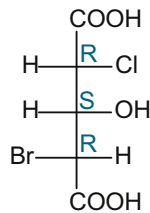


Die Prioritäten verteilen sich wie folgt:

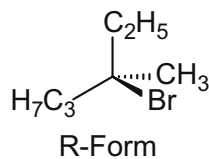
1. Das Brom
4. Der Wasserstoff
2. Der Kohlenstoff mit den zwei (formal drei wg. Doppelbindung) Sauerstoffen
3. Der Kohlenstoff mit einem Sauerstoff

Nach den erläuterten Methoden ist das chirale C-Atom R-konfiguriert.

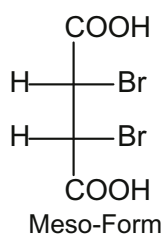
Gesamtbild:



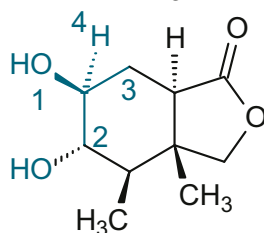
L 13.03



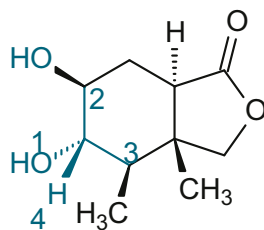
L 13.04



L 13.05 Es gibt 5 asymmetrische Kohlenstoffatome. Zur Bestimmung der Chiralität lösen Sie auch hier die Struktur auf. Der obere Kohlenstoff sieht wie folgt aus:

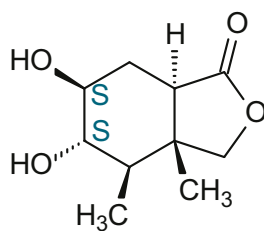


Die Bestimmung der Prioritäten sollte jetzt klar sein! Es ergibt sich eine S-Konfiguration.

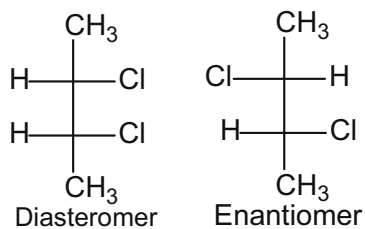


In diesem Fall befindet sich die niedrigste Priorität (4!) vorne. Sie können jetzt das Molekül drehen oder Ihren Verstand einsetzen. Verbinden Sie 1 über 2 mit 3.

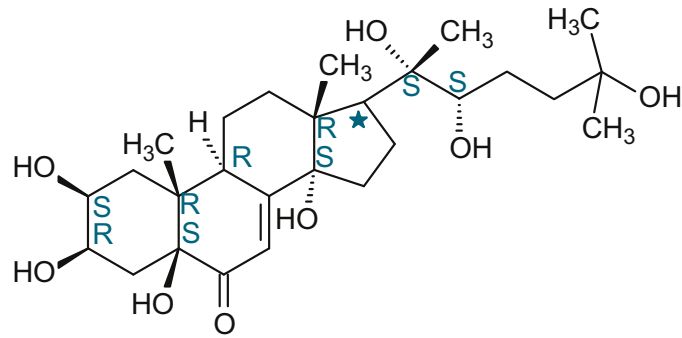
Es ergibt sich eine Orientierung im Uhrzeigersinn. Da Sie aber von der falschen Seite auf das Fragment sehen, ist die Orientierung daher umgekehrt, also S-konfiguriert.



L 13.06 Beide Kohlenstoffatome sind S-konfiguriert.

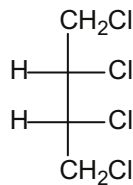


L 13.07

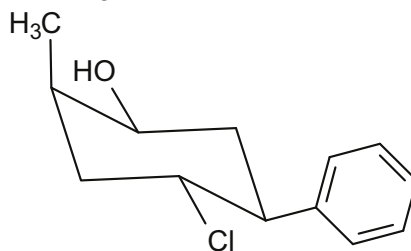


* Kann nach Literaturrecherche als S bestimmt werden, anhand der Formel ist das nicht möglich

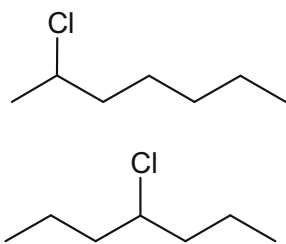
L 13.08 Vom 1,2,3,4-Tetrachlorbutan sind 3 Stereoisomere möglich. Nicht vier, da wegen der Meso-Form zwei identisch sind.



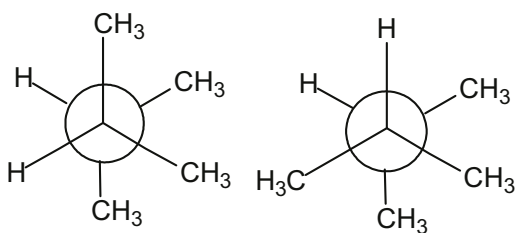
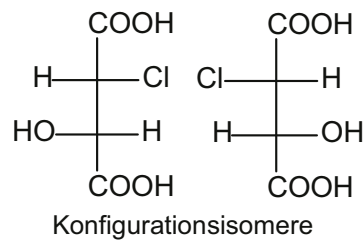
L 13.09 Der markierte Kohlenstoff ist S-konfiguriert.



L 13.10



Konstitutionsisomere

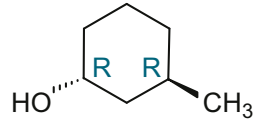


Konformationsisomere

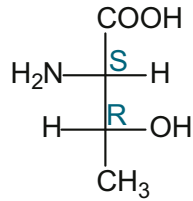
Konstitutionsisomere und Konfigurationsisomere wandeln sich jeweils nicht ineinander um. Konstitutionsisomere sind einfach voneinander trennbar, bei Konfigurationsisomeren sind Diastereomere voneinander trennbar.

L 13.11 Der bromierte Kohlenstoff ist S-konfiguriert, der chlorierte Kohlenstoff ist ebenfalls S-konfiguriert. Es existieren 4 Stereoisomere. Enantiomere drehen die Ebene des polarisierten Lichts in entgegengesetzte Richtungen.

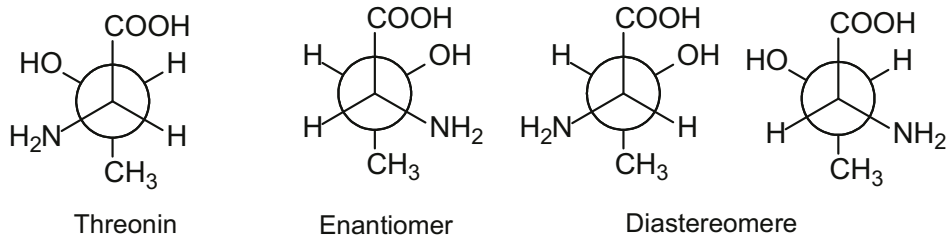
L 13.12



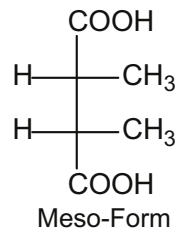
L 13.13



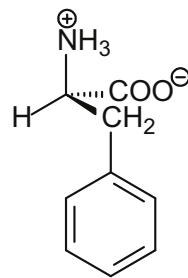
L 13.14



L 13.15



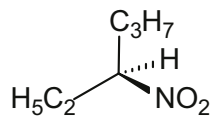
L 13.16 Die Verbindung ist S-konfiguriert.



Enantiomer

Tipp: Ein Enantiomer erhalten Sie durch Positionswechsel zweier Substituenten.

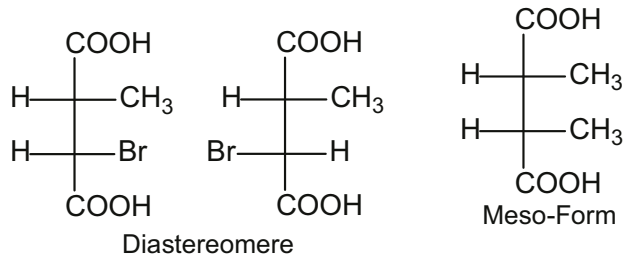
L 13.17



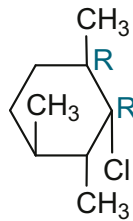
L 13.18



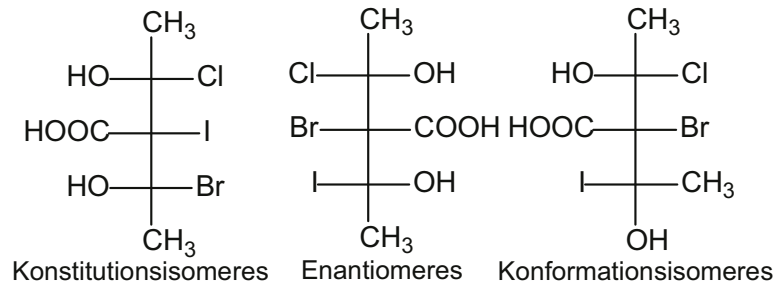
L 13.19 Diastereomere unterscheiden sich nur in einem Stereozentrum. Meso-Formen enthalten eine Spiegelebene im Molekül.



L 13.20

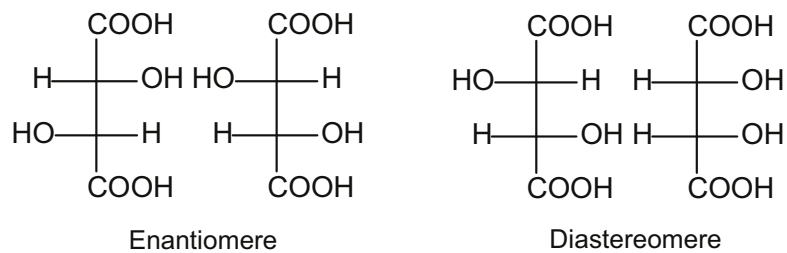


L 13.21 Es sind 8 Stereoisomere möglich. Das markierte C-Atom ist S-konfiguriert.



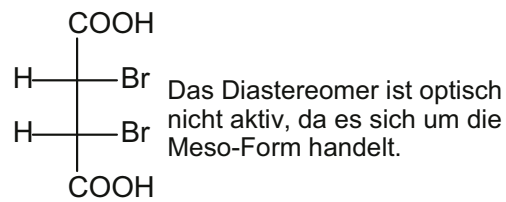
L 13.22 Alanin ist S-konfiguriert. Cystein ist R-konfiguriert.

L 13.23



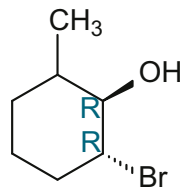
L 13.24 Die Verbindung ist optisch inaktiv, da es sich um die Meso-Form handelt.

L 13.25 Beide vorhandenen asymmetrischen C-Atome sind R-konfiguriert.

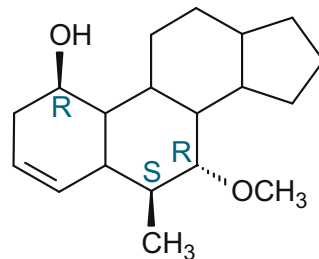


L 13.26 Das markierte C-Atom ist S-konfiguriert. Von D-Glucose gibt es 16 Stereoisomere.

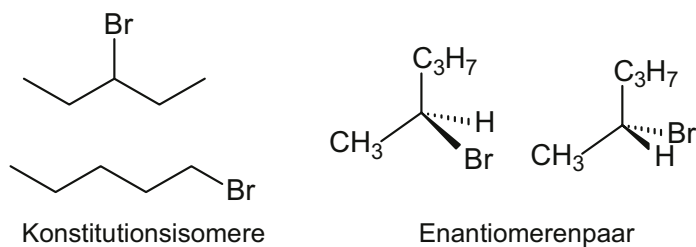
L 13.27



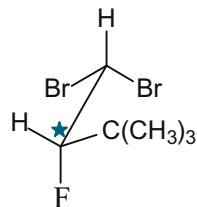
L 13.28



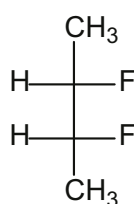
L 13.29



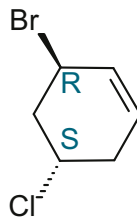
L 13.30 Das asymmetrische C-Atom ist S-konfiguriert.



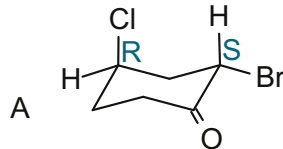
L 13.31 Es existieren drei Konfigurationsisomere.



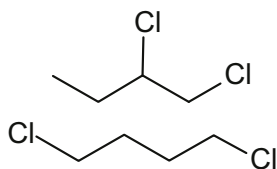
L 13.32 Nur die erste Verbindung ist chiral.



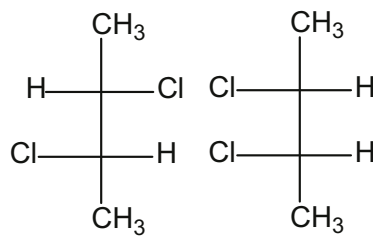
L 13.33



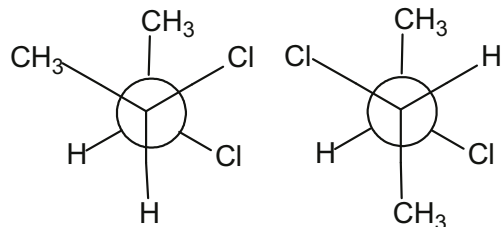
L 13.34



Konstitutionsisomere

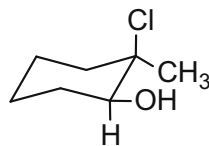


Konfigurationsisomere



Konformationsisomere

L 13.35

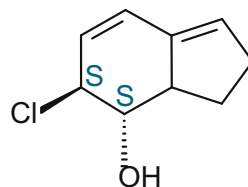


L 13.36 Bei a) handelt es sich um Diastereomere, Molekülpaar b) ist konformer, c) sind Konstitutionsisomere und bei d) liegen Diastereomere vor.

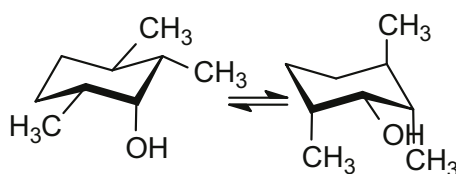
Tipps: Bei b) überführen Sie die Newman-Projektion in einen Sägebock.

Bei c) beachten Sie die Stellung des Sauerstoffs im Ring.

L 13.37

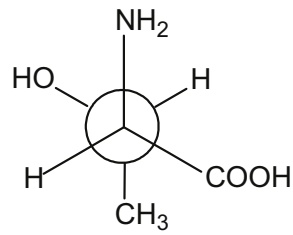
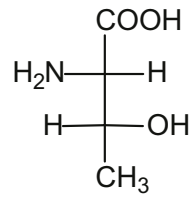
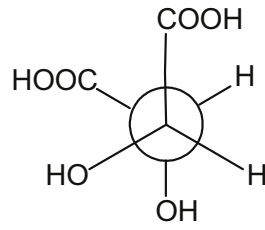
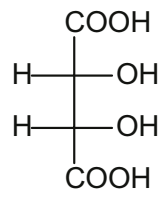


L 13.38



Der linke Cyclohexanring ist energetisch stabiler, da mehr Substituenten equatorial stehen.

L 13.39



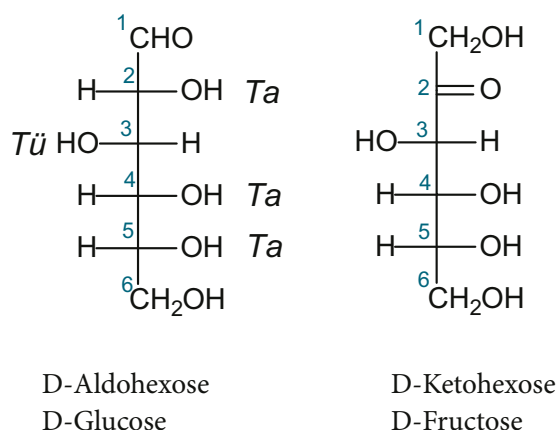
Beachten Sie bitte, dass Sie die zweite Fischer-Projektion um 180° drehen müssen. Drehen, aber nicht spiegeln.

18 Naturstoffe

Das Gebiet der Naturstoffe, die im Rahmen dieses Buches behandelt werden, lässt sich in drei verschiedene Bereiche gliedern. Es handelt sich um Kohlenhydrate (Zucker), Proteine (Eiweiße und Aminosäuren) und Fette. Das Kapitel Carbonylreaktionen ist Voraussetzung zum Verständnis der Chemie der Naturstoffe.

18.1 Kohlenhydrate

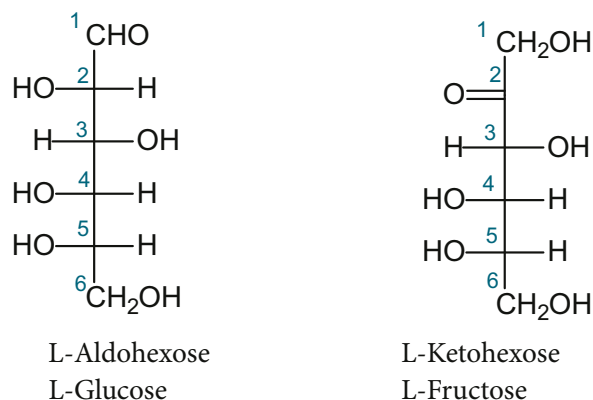
Die Gruppe der Kohlenhydrate umfasst im Wesentlichen Zucker, aber auch Polysaccharide wie Stärke oder Zellulose. Polysaccharide bestehen aus vielen Zuckermolekülen, die in einer Kette aneinander gebunden sind. Der Name Kohlenhydrate führt zu folgender Summenformel: $C_n(H_2O)_n$, n ist eine Zahl von 3 bis 6; vorausgesetzt es handelt sich um Monosaccharide (einzelne Zuckermoleküle). Höhere Zahlen für n werden hier nicht berücksichtigt. Monosaccharide lassen sich in Aldosen und Ketosen unterteilen. Aldosen tragen im Molekül eine Aldehydfunktion, Ketosen entsprechend eine Ketogruppe. Beispiel:



D-Glucose und D-Fructose gehören zu den Molekülen, die Sie auswendig kennen sollten!

Das TaTüTaTa sollte Ihnen eine kleine Hilfe sein.

Der Name Hexose ergibt sich aus der Anzahl der Kohlenstoffatome; ein Zucker mit fünf C-Atomen heißt dann Pentose usw. Bei der Aldose handelt es sich um D-Glucose, bei der Ketose um D-Fructose. Das D bezieht sich auf die Stellung der OH-Gruppe am vorletzten C-Atom, hier bei beiden jeweils die 5. Steht diese OH-Gruppe rechts in der Fischer-Projektion, handelt es sich um einen D-Zucker, steht sie links, um einen L-Zucker. Bedenken Sie, bei L-Glucose handelt es sich um das Enantiomer zu D-Glucose:

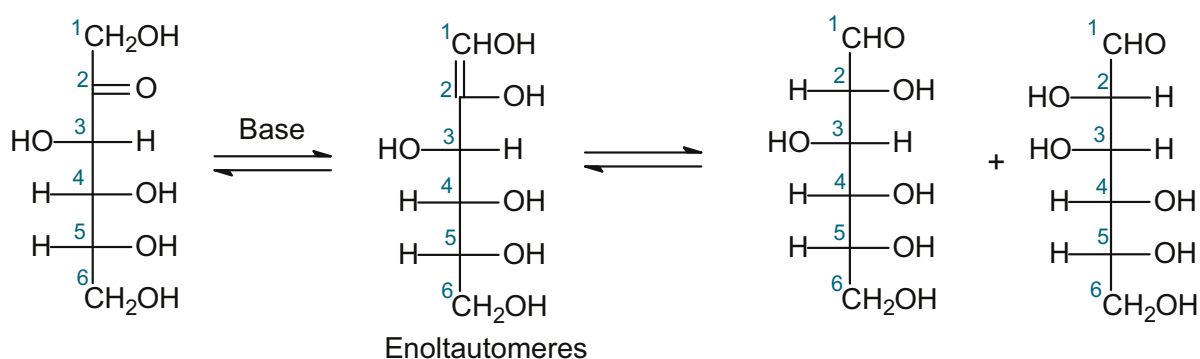


Betrachtet man die Gruppe der Hexosen, so existieren 2^4 stereoisomere Aldosen und 2^3 stereoisomere Ketosen, also insgesamt 24 verschiedene Moleküle.

Monosaccharide lassen sich mit *Fehlingscher* Lösung nachweisen. Fehlingsche Lösung ist die basische Lösung eines Cu(II)-tartratkomplexes und wird als Nachweis für Aldehyde verwendet:



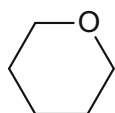
Die Aldehydgruppe wird zur Carboxylatgruppe oxidiert, Cu²⁺-Ionen werden zu Kupfer(I)-oxid reduziert. Allerdings reagieren auch Ketosen mit Fehlingscher Lösung, deren Ketogruppe auf diesem Weg nicht oxidierbar ist. Ketosen unterliegen in basischer Lösung einer Keto-Enol-Tautomerie, die in ihrem Gleichgewicht eine Aldose enthält. Es entstehen natürlich zwei Aldosen, die sich in der Stellung der OH-Gruppe am zweiten C-Atom unterscheiden. Diese Art von Zuckern nennt man epimere Zucker. Über diesen Umweg reagieren auch Ketosen zeitverzögert mit Fehlingscher Lösung.



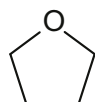
Weitere Nachweismethoden sind die *Tollens-* oder auch die *Nylander-*Reaktion. Bei der Tollens-Reaktion wird ammoniakalische Silbersalzlösung verwendet; Silberionen werden zu metallischem Silber reduziert. Bei der Nylander-Reaktion wird aus alkalischer Wismutsalzlösung metallisches Wismut ausgefällt. Allen diesen Nachweisen ist gemein, dass sie im basischen Milieu ablaufen und mit der Aldehydgruppe reagieren. Daher reagieren auch hier wieder Ketosen unter diesen Bedingungen.

Ringbildung

Zucker liegen nicht nur in einer offenkettigen Form vor, sondern sie neigen zur Ringbildung durch eine intramolekulare Halbacetalreaktion. Bei Ketosen müsste man korrekterweise von Halbketalreaktion sprechen, das ist aber unüblich. Die Ringform überwiegt mit mehr als 99 %. Bei der Ringbildung entstehen aus sterischen Gründen ausschließlich Fünf- und Sechsringe, die jeweils ein Sauerstoffatom enthalten. Der Fünfring leitet sich von der Furan Grundstruktur ab und wird Furanose genannt; der Sechsring vom Pyransystem und wird entsprechend Pyranose genannt.

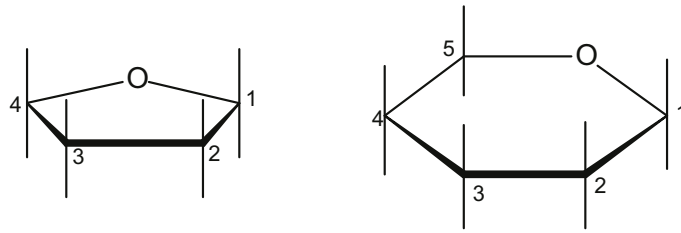


Pyransystem

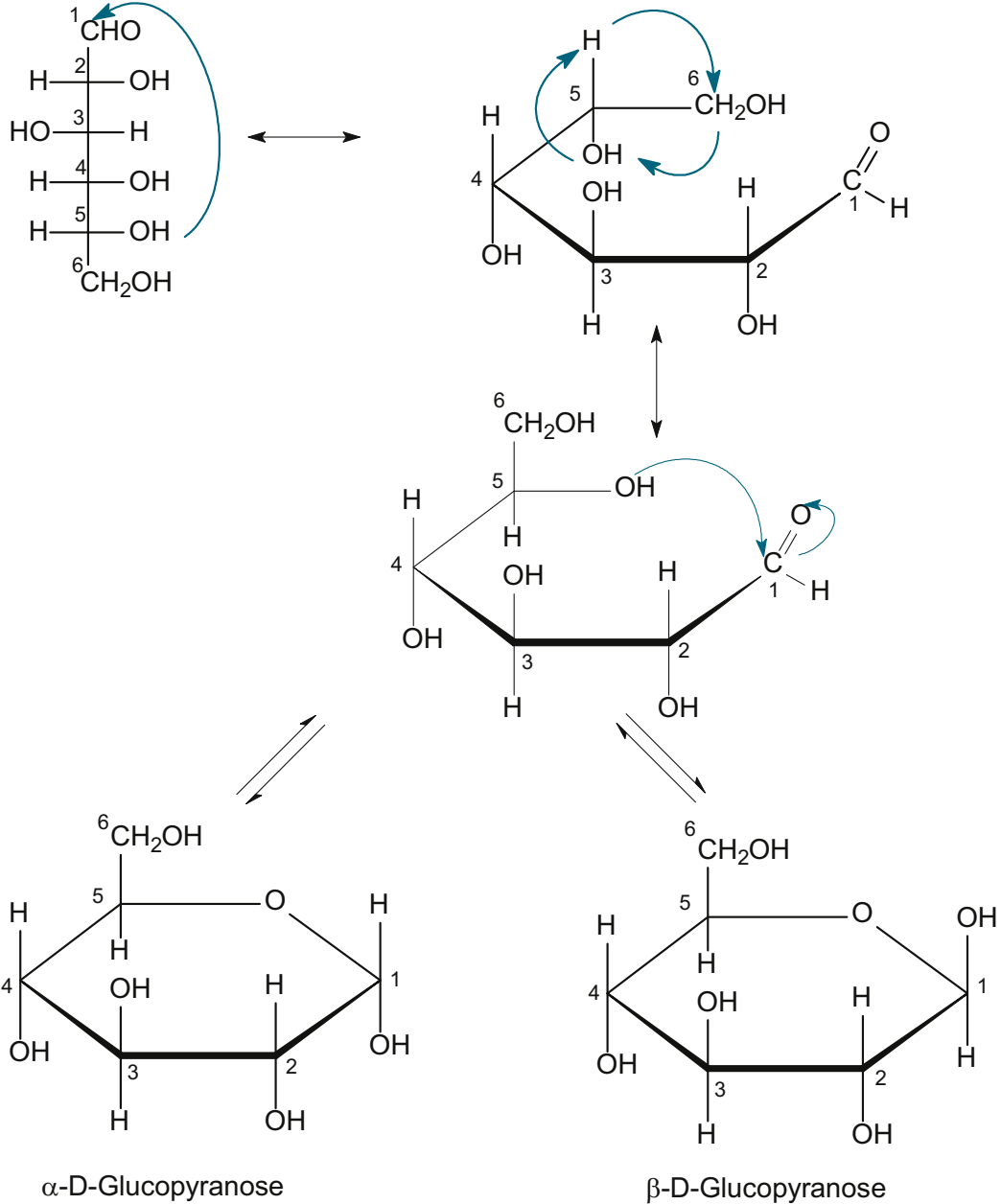


Furansystem

Pyranosen und Furanosen werden meist nicht in der Sesselform dargestellt, sondern in der *Haworth-*Projektion. Dazu wird der Ring planar gezeichnet und die Stellung der Substituenten durch senkrechte Striche markiert.



Mechanismus der Ringbildung bei D-Glucose zu einer Pyranose:

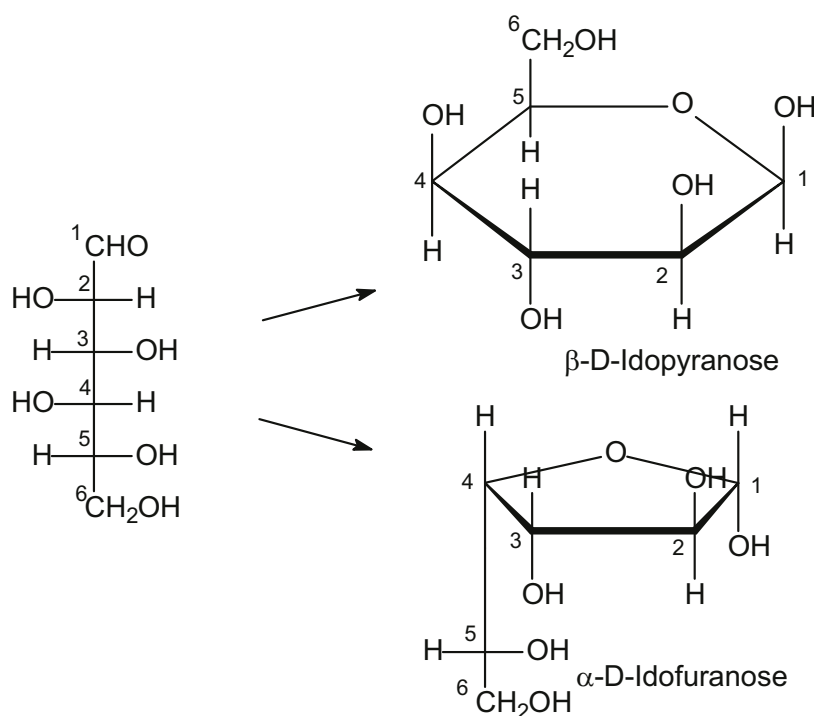


Aus der Carbonylgruppe des Zuckers entsteht ein neues asymmetrisches C-Atom, bei welchem die neu entstandene OH-Gruppe im Ring entweder nach oben (β -Anomer) oder nach unten (α -Anomer) stehen kann. Das Carbonyl-C-Atom wird als das anomere C-Atom bezeichnet. Achtung: Bei L-Zuckern ist die Bezeichnung umgekehrt. In wässriger Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen offenkettiger Form, α -Anomer und β -Anomer. Dieses Gleichgewicht wird *Mutarotation* genannt.

Um Ihnen das Übertragen von Zuckern von der offenkettigen Form in die cyclische Halbacetalform zu erleichtern, haben wir ein paar Regeln aufgestellt:

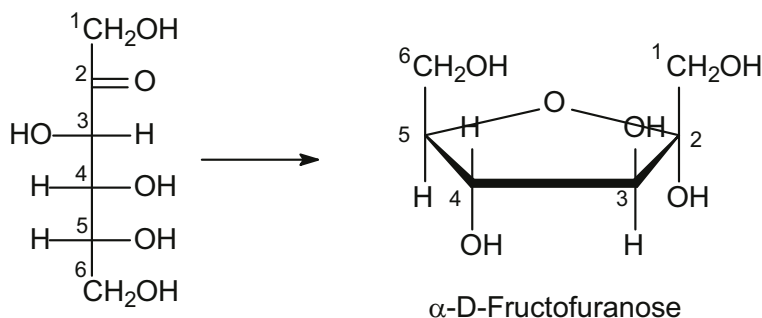
1. Nummerieren Sie die offenkettige Form von oben nach unten.
2. Zeichnen Sie ein Furan- oder Pyranringgerüst. Nummerieren Sie auch dieses. Bedenken Sie, bei Aldosen ist die rechte Ecke die 1, bei Ketosen die 2.
3. Entscheiden Sie anhand der Aufgabenstellung, ob die α - oder die β -Form verlangt wird. Existiert keine Präferenz, haben Sie die freie Wahl.
4. Gehen Sie weiter im Uhrzeigersinn vor. Was sich in der Kettenform auf der rechten Seite befindet, steht im Ring unten; links entsprechend umgekehrt.
5. Für den letzten Kohlenstoff vor dem O-Atom im Ring gilt Folgendes: An dieser Position war in der Kette die OH-Gruppe, die den Ring geschlossen hat. Steht diese OH-Gruppe in der Kette rechts, kommt der Rest nach oben. Mit Rest sind die C-Atome gemeint, die nach dieser Position stehen. Falls die OH-Gruppe links stand, kommt der Rest nach unten.

Beispiele: Aus der D-Idose soll eine β -D-Idopyranose und eine α -D-Idofuranose entstehen:



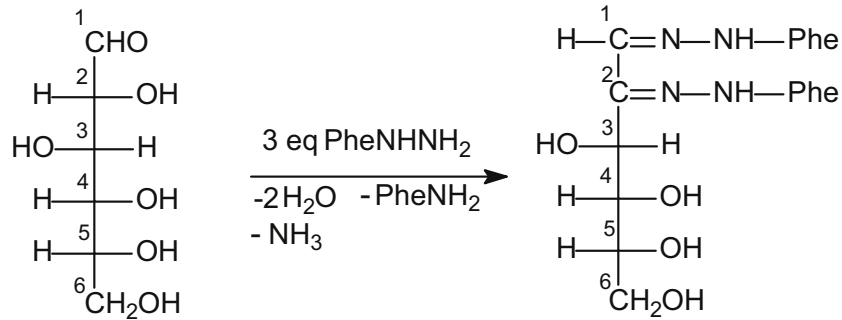
Sie sehen, bei der D-Idose befindet sich die OH-Gruppe (4), die den Ring schließt, links. Daher steht im Ring der Rest (5 und 6) nach unten.

Aus einer Ketose (D-Fructose) soll eine α -D-Furanose entstehen:



Osazonbildung

Osazone entstehen durch die Reaktion von Monosacchariden mit Phenylhydrazin. Es handelt sich um gut kristallisierbare Verbindungen, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen und daher bei der Identifikation von Zuckern eine große Rolle spielen. Bei der Reaktion geht die Information der ersten beiden C-Atome verloren, so dass immer drei Zucker (2 Aldosen und eine Ketose) das gleiche Osazon bilden. Diesen Sachverhalt möchten wir am Beispiel von D-Glucose verdeutlichen:

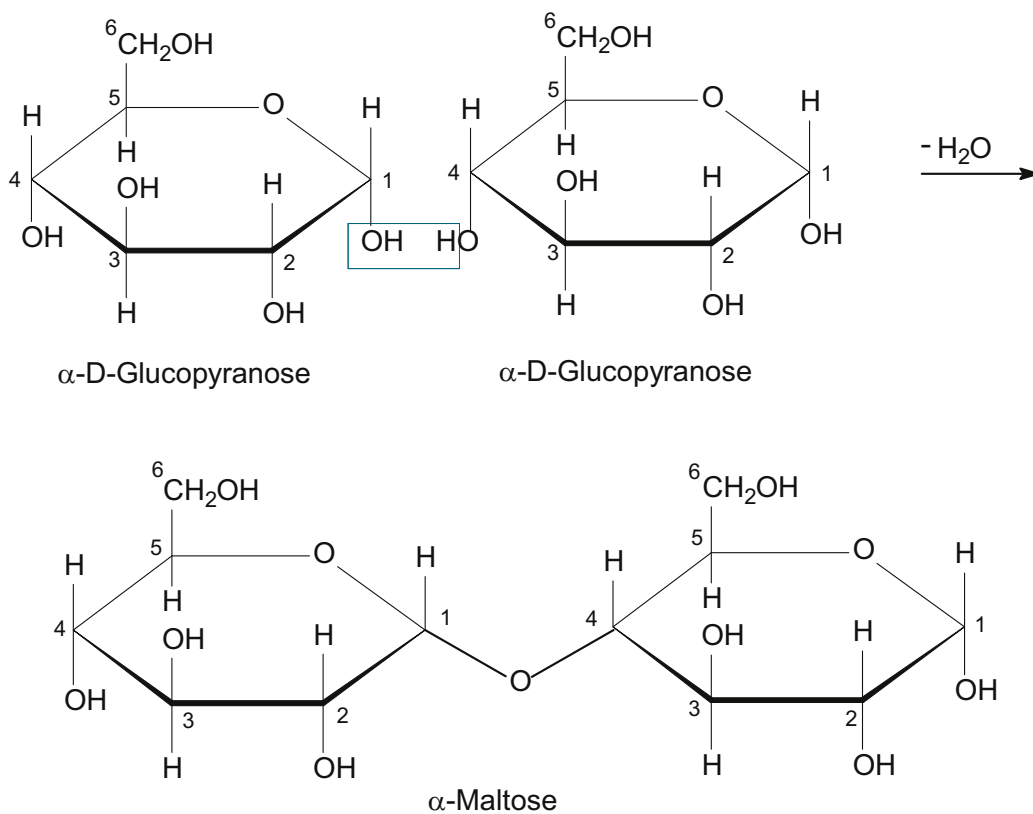


Auch D-Fructose und D-Mannose würden zum gleichen Osazon führen. Es handelt sich um epimere Zucker.

Disaccharide und Polysaccharide

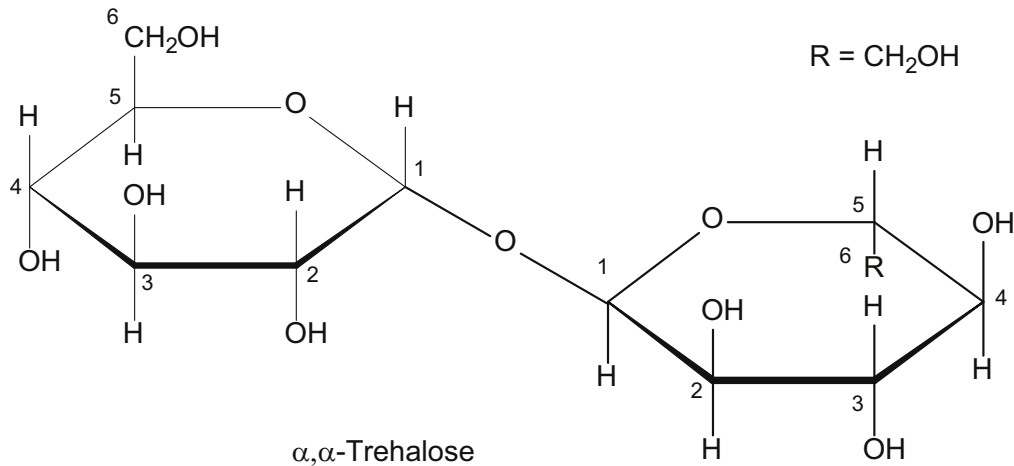
Ringförmige Zuckermoleküle können über eine glykosidische Bindung miteinander verknüpft werden. Hierbei reagiert die Halbacetalgruppe eines Zuckermoleküls mit einer OH-Gruppe eines zweiten Zuckermoleküls unter Acetalbildung und Wasserabspaltung.

Beispiel: Bildung von α -Maltose aus zwei Molekülen D-Glucose.



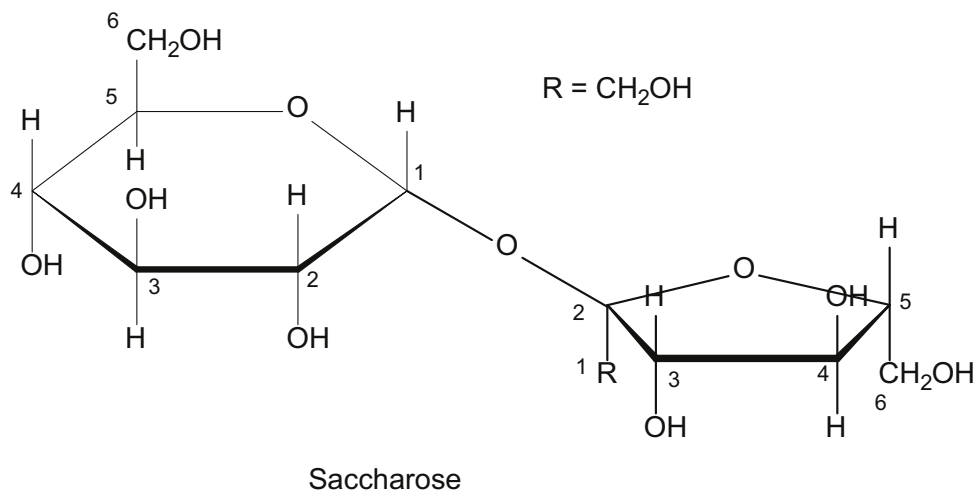
Bei der glykosidischen Bindung handelt es sich um eine α -1,4-Verknüpfung. Der linke Ring ist zum Acetal geworden und unterliegt in wässriger Lösung keiner Mutarotation mehr. Der rechte Ring liegt noch immer in der Halbacetalform vor und zeigt daher Mutarotation und reagiert mit den üblichen Nachweisreagenzien für Monosaccharide.

Die beiden Glucosemoleküle können aber auch α -1,1-verknüpft sein. Dabei entsteht die α,α -Trehalose:



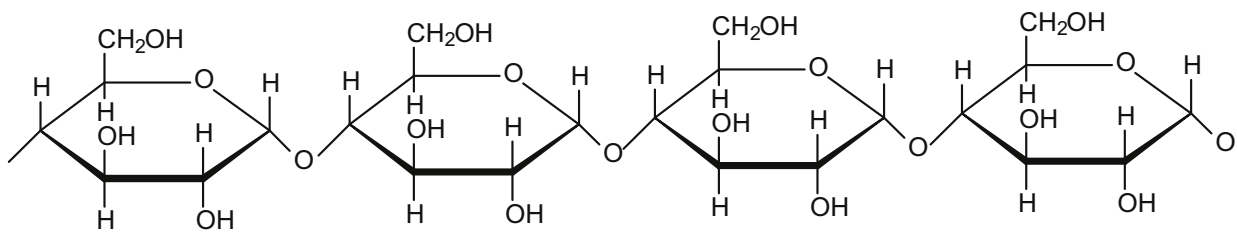
Beachten Sie, der rechte Ring ist umgedreht worden; daher sind alle Positionen getauscht. Nun enthalten beide Ringe je ein Acetal. Die Folge ist, dass das Disaccharid keine Mutarotation zeigt und auch bei den üblichen Nachweisen keine Reaktion erfolgen kann.

Das bekannteste Disaccharid ist die Saccharose. Sie besteht aus D-Glucose und D-Fructose, welche α -1,2-verknüpft sind. Auch die Saccharose enthält nur noch Acetale und zeigt deswegen keine Mutarotation.

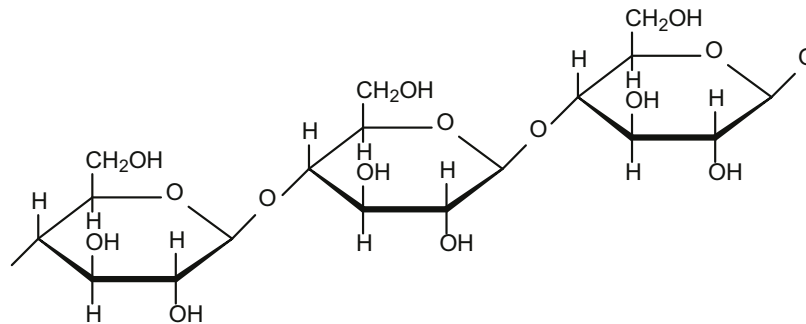


Die bekanntesten Polysaccharide sind Stärke (Amylose) und Zellulose. Stärke besteht aus D-Glucosemolekülen, welche α -1,4-verknüpft sind. Cellulose besteht auch aus D-Glucosemolekülen, die aber β -1,4-verknüpft sind.

Kettenausschnitt bei Stärke:

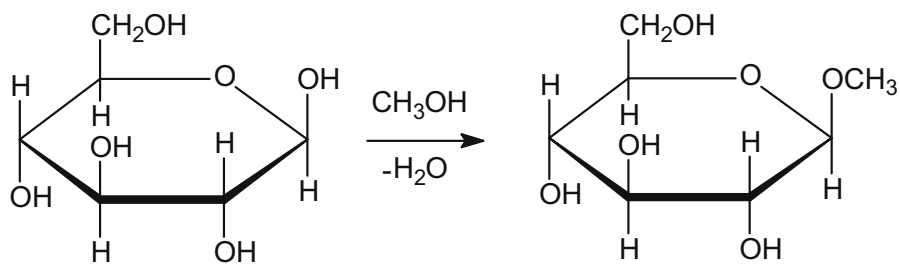


Kettenausschnitt bei Cellulose:

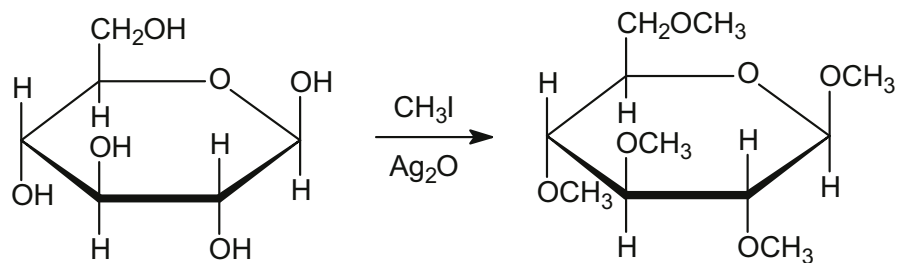


Ausgewählte Reaktionen

Die Umsetzung eines Zuckers in der cyclischen Halbacetalform mit Methanol führt zu einem Acetal:



Bei der Umsetzung mit Methyljodid erhält man (erschöpfende Methylierung):



18.2 Fette (Triglyceride)

Fette sind Ester aus Glycerin und sogenannten Fettsäuren. Glycerin ist ein Alkohol mit drei OH-Gruppen (IUPAC: 1,2,3-Propantriol). Bei Fettsäuren handelt es sich um längerkettige unverzweigte Carbonsäuren (6 bis 20 C-Atome). Die meisten in der Natur vorkommenden Fettsäuren besitzen eine gerade Anzahl von C-Atomen. Enthalten diese Fettsäuren eine oder mehrere C-C-Doppelbindungen, spricht man von ungesättigten Fettsäuren und damit auch von ungesättigten Fetten (meist Z-konfiguriert).

Wichtige gesättigte Fettsäuren:

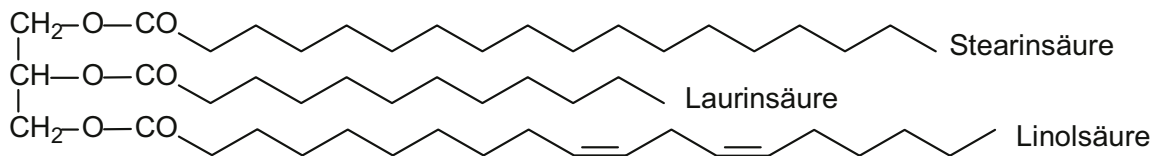
- Laurinsäure: n-Dodecansäure $C_{11}H_{23}COOH$
- Palmitinsäure: n-Hexadecansäure $C_{15}H_{31}COOH$
- Stearinsäure: n-Octadecansäure $C_{17}H_{35}COOH$

Wichtige ungesättigte Fettsäuren:

- Ölsäure: Z-9-Octadecensäure $C_{17}H_{33}COOH$
- Linolsäure: Z,Z-9,12-Octadecadiensäure
- Linolensäure: Z,Z,Z-9,12,15-Octadecatriensäure

Tipp: Versuchen Sie doch einmal zur Übung, die Strukturformeln der ungesättigten Fettsäuren aufzuzeichnen. Die Lösungen können Sie einem Lehrbuch entnehmen. Machen Sie sich auch Gedanken darüber, warum Fette mit ungesättigten Fettsäuren (Öle) bei Raumtemperatur flüssig sind, während Fette mit gesättigten Fettsäuren (Fette) hierbei fest sind.

Auf die in der Biochemie gebräuchliche α - oder ω -Nomenklatur werden wir in diesem Rahmen nicht eingehen. Struktur eines typischen Fettes (Triglycerid):

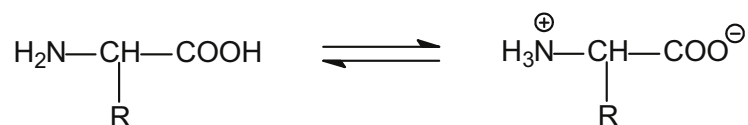


Methoden zur Analyse von Fetten sind die Bestimmung der Iodzahl und der Verseifungszahl. Mit der Iodzahl lässt sich das Vorhandensein von Doppelbindungen und deren Anzahl bestimmen. Mit der Verseifungszahl bestimmt man den Grad der Veresterung des Glycerins oder bei bekanntem Grad das Molekulargewicht.

18.3 Aminosäuren und Peptide

Mit Aminosäuren sind in diesem Zusammenhang nur proteinogene Aminosäuren gemeint, das heißt solche, die zur Bildung von Proteinen benötigt werden. Es handelt sich um zwanzig verschiedene α -Aminosäuren (α - heißt hier, dass sich die Aminogruppe am α -C-Atom befindet). Machen Sie sich schon einmal mit dem Gedanken vertraut, sie auswendig zu lernen. Sie finden die Aminosäuren am Ende des 11. Kapitels.

Allgemeine Formel:



Die Form, in der die Aminosäure auf der rechten Seite der Gleichung vorliegt, nennt man Zwitterionenform. Aminosäuren sind schwache Säuren und schwache Basen zugleich. Daher wird der Carboxylatgruppe ein pK_{s1} zugeordnet und der Aminogruppe bzw. der korrespondierenden Säure ein pK_{s2} . Der pH-Wert, an dem die Aminosäure vollständig in der Zwitterionenform vorliegt, wird isoelektrischer Punkt genannt. Für diesen Punkt existiert eine Vielzahl von Abkürzungen: pH_i , pK_i , pI , IP , IEP . Wir verwenden hier die Abkürzung pH_i . Der isoelektrische Punkt lässt sich für eine neutrale Aminosäure wie folgt berechnen.

$$pH_i = \frac{pK_{s1} + pK_{s2}}{2}$$

Enthält die Aminosäure in ihrer Seitenkette eine zusätzliche saure oder basische Funktion, so wird hierfür ein pK_{s3} -Wert angegeben (Vorsicht, nicht alle Bücher folgen dieser Konvention).

Für saure Aminosäuren gilt:

$$pH_i = \frac{pK_{s1} + pK_{s3}}{2}$$

Für basische Aminosäuren gilt:

$$pH_i = \frac{pK_{s3} + pK_{s2}}{2}$$

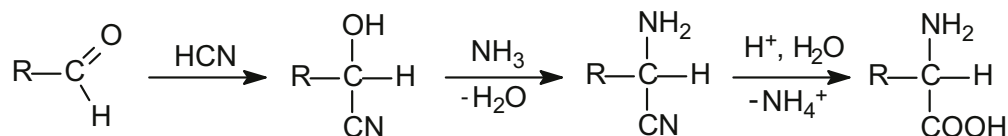
Tipp: Wird dieser Konvention nicht gefolgt, gilt Folgendes: Bei einer sauren Aminosäure verwenden Sie die beiden niedrigen pK_s -Werte und berechnen den Durchschnitt. Bei einer basischen verwenden Sie entsprechend die beiden hohen pK_s -Werte.

Stereochemie der Aminosäuren

Alle natürlich vorkommenden Aminosäuren sind nach alter Konvention L-konfiguriert bis auf Glycin, welches optisch inaktiv ist ($R = H$). Nach der R,S-Nomenklatur sind sie S-konfiguriert bis auf zwei Ausnahmen. Zum einen natürlich wieder Glycin, zum anderen Cystein, welches R-konfiguriert ist. Der Grund liegt in der höheren Priorität des Schwefels.

Synthese von Aminosäuren

Es existieren viele Methoden, um Aminosäuren zu synthetisieren. Wir beschränken uns hier auf die Synthese nach *Strecker*.



Die Synthese geht von einem Aldehyd aus, dessen Rest am Ende der Synthese den Rest der Aminosäure bildet. Den Mechanismus des letzten Schritts, der Verseifung des Nitrils können Sie im Kapitel 18 in den Reaktionstafeln finden. Beachten Sie bitte, dass Sie außer im Falle von Glycin ein Enantiomergemisch erhalten.

