

Mucke · Günzler · Fischer

Anaglyphen
zur
Struktur
der Stoffe

Dr. Helmut Mucke · Dr. Gert Günzler · Claus Fischer

Anaglyphen zur Struktur der Stoffe

AULIS VERLAG DEUBNER & CO KG · KÖLN

Die Anaglyphen-Raumbilder wurden von Dr. Helmut Mucke konstruiert.
Die Texte verfaßten Dr. Gert Günzler (Seite 4 bis 23)
und Claus Fischer (Seite 24 bis 48).

GILBERT MAURER
professor
HELM DANGE

Bestell-Nr. 2002

Lizenzausgabe 1968

Mit Genehmigung des volkseigenen Verlages Volk und Wissen Berlin

Redaktionelle Bearbeitung: Edward Gutmacher · Klaus Sommer

Zeichnungen: Heinrich Linkwitz

Umschlag: Herbert Lemme

Typographie: Manfred Behrendt · Günter Runschke

Lizenz Nr. 203 · 1000/68 (UN)

Inhaltsverzeichnis

Kristallsysteme	4
Ionengitter	6
Atomgitter	10
Metallgitter	12
Schwefel	16
Eisen(II)-sulfid und Eisen(II)-disulfid	18
Komplexverbindungen	20
<i>s</i> - und <i>p</i> -Elektronen, Hybridisierung, σ - und π -Bindungen	22
Tetraedermodell des Methans und Äthans	28
Äthen.	30
Äthin	32
Strukturisomerie	34
Optische Isomerie	36
Cis-trans-Isomerie	38
Glukose und Sacharose	40
Amylose und Zellulose	42
Polypeptidstruktur	44
Phenoplastvernetzung	46

Kristallsysteme

Fast alle Substanzen, die bei Raumtemperatur fest sind, liegen kristallisiert vor. Auch die überwiegende Anzahl der unter Normalbedingungen flüssigen und gasförmigen Substanzen geht bei genügend tiefen Temperaturen in den kristallinen Zustand über. Jeder *Kristall* ist eine periodische Anordnung von Atomen, Ionen oder Molekülen. Er besteht aus Bausteinen, die in einem dreidimensionalen Gitter regelmäßig angeordnet sind. Auf dieser regelmäßigen Anordnung der Bausteine beruhen die charakteristischen Eigenschaften der Kristalle, beispielsweise in Polyedern zu wachsen. Kristalle sind homogene und anisotrope Körper. Unter *anisotrop* versteht man, daß bestimmte Eigenschaften der Kristalle (z. B. Lichtbrechung und mechanische Festigkeit) in den verschiedenen Richtungen des Raumes unterschiedlich sind. Die Ursache für diese Erscheinung liegt in der gitterförmigen Anordnung der Bausteine in den Kristallen, durch deren strenge Ordnung der anisotrope Zustand gekennzeichnet wird. Im Gegensatz dazu haben *isotrope* Stoffe in allen Richtungen die gleichen Eigenschaften. Hierzu gehören die festen, amorphen Stoffe (z. B. Glas), die meisten Flüssigkeiten und die Gase.

Die Struktur eines Kristalls wird bestimmt durch Größe, Form und Inhalt seiner Elementarzelle. Die *Elementarzelle* ist die kleinste Raumeinheit, aus der sich der Kristall aufbauen läßt, wenn man viele Elementarzellen lückenlos aneinandersetzt. Die Größe und die Form einer Elementarzelle werden bestimmt durch die drei Kantenlängen a , b und c und die dazugehörigen Winkel α , β und γ .

Auf Grund von Symmetrieeigenschaften faßt man die verschiedenen Kristallarten in 32 *Kristallklassen* zusammen, die je nach den kristallographischen Achsen in sieben *Kristallsysteme* eingeordnet werden. Man unterscheidet zwischen kubischen, tetragonalen, rhombischen, monoklinen, triklinen, hexagonalen und rhomboedrischen Kristallsystemen. Diese als primitive Gitter bezeichneten Formen sind in den nebenstehenden Abbildungen dargestellt (Bild 1). In der folgenden Tabelle werden die allgemeinen Kriterien der einzelnen Systeme mit je einem Beispiel aufgeführt.

Kristallsystem	Bild 1	Achsen	Winkel	Beispiel
kubisch	A	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Natriumchlorid (Steinsalz)
tetragonal	B	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	weißes Zinn
rhombisch	C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Quecksilber(II)-chlorid
monoklin	D	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	Kaliumchlorat
triklin	E	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Kaliumdichromat
hexagonal	F	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$	Eisen(II)-sulfid
rhomboedrisch	G	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Kalziumkarbonat (Kalzit)

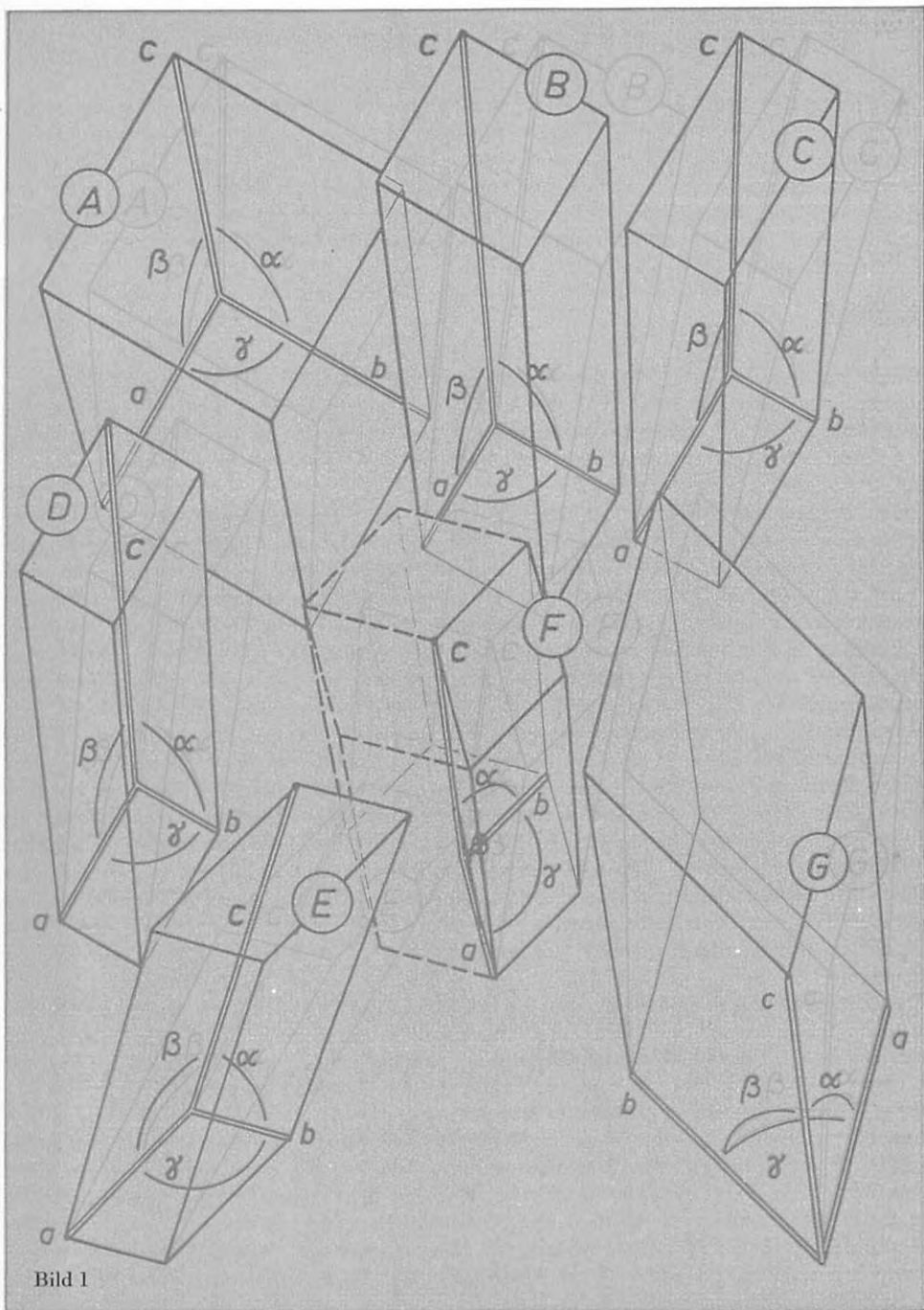


Bild 1

Ionengitter

Als *Ionengitter* bezeichnet man die regelmäßige Anordnung positiver und negativer Ionen in einem *Ionenkristall*. Die Ionen bilden sich aus Atomen, da diese die stabile Elektronenkonfiguration der Edelgase anstreben.

Der Zusammenhalt des Ionengitters beruht nun auf der *elektrostatischen Anziehung* positiv und negativ geladener Ionen, wobei ein solches System dann am stabilsten ist, wenn es einen möglichst kleinen Raum einnimmt. Beide Feststellungen sind Inhalt des Coulombschen Gesetzes:

$$K = \frac{e^+ \cdot e^-}{\varepsilon \cdot r^2}$$

Darin bedeutet K die elektrostatische Anziehungskraft, e^+ die positive Ladung, e^- die negative Ladung, r den Abstand der Ladungsschwerpunkte und ε die Dielektrizitätskonstante, die für Vakuum gleich 1 gesetzt werden kann. Typische Beispiele für Ionenkristalle sind Natriumchlorid (Bild 2) und Zäsiumchlorid (Bild 3), die hier näher behandelt werden sollen.

Beim Aufbau eines Ionengitters spielen neben den Ionenladungen vor allem räumliche Gegebenheiten eine Rolle. Jedes Ion ist von der größtmöglichen Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen umgeben. Die Anzahl dieser Ionen könnte sehr groß sein, wenn ihre Radien im Vergleich zum zentralen Ion klein wären. Da aber der gesamte Ionenverband elektrisch neutral sein muß, muß zum Beispiel beim Natriumchlorid auch die Anzahl von Kationen und Anionen gleich sein. Das bedeutet, daß die Anzahl der entgegengesetzt geladenen Nachbarionen um *jedes* Ion gleich sein muß. So können sich um das kleinere Natrium-Ion nur 6 Chlorid-Ionen an den Ecken eines regulären Oktaeders anordnen (Bild 2b) und entsprechend müssen auch 6 Natrium-Ionen um jedes Chlorid-Ion gelagert sein, obwohl um dieses Platz für 12 oder mehr Natrium-Ionen wäre. Jedes Chlorid-Ion im Natriumchlorid-Kristall ist in gleicher Weise von 6 Natrium-Ionen umgeben und nimmt zu keinem Natrium-Ion eine bevorzugte Stellung ein. Das gleiche gilt auch für die Wechselwirkung zwischen einem Natrium-Ion und seinen 6 benachbarten Chlorid-Ionen (Bild 2a). Das durch die Ladung der Ionen bedingte elektrische Feld übt seine Kraftwirkung nach allen Richtungen hin gleichmäßig aus. Man bezeichnet deshalb die Art der Bindung zwischen den Ionen als *Ionenbeziehung* und nicht als Ionenbindung. Die Raumerfüllung geht aus Bild 2c hervor.

Das Natriumchlorid-Gitter ist nicht die einzige Struktur, in der Ionengitter auftreten. Welche Struktur sich ausbildet ist weitgehend von geometrischen Beziehungen, wie der Größe der Ionen, abhängig. Betrachtet man allgemein eine Struktur, in der ein kleines Kation von einer gewissen Anzahl der meist größeren Anionen umgeben ist, dann hängt die maximal mögliche *Koordination* von der relativen Größe der beiden Ionenarten ab. Sie kommt dann zustande, wenn sich die Anionen sowohl untereinander als auch das zentrale Kation berühren. Wächst der Radius der Anionen über den Wert, der dieser Bedingung entspricht, dann drängen sich diese Anionen gegenseitig heraus und können nicht länger im Kontakt mit dem Kation stehen, das heißt, die Stabilität dieser Struktur sinkt. Es ist deshalb zu erwarten, daß durch einen Übergang in eine Struktur mit anderer Koordinationsart die Stabilität wieder hergestellt wird.

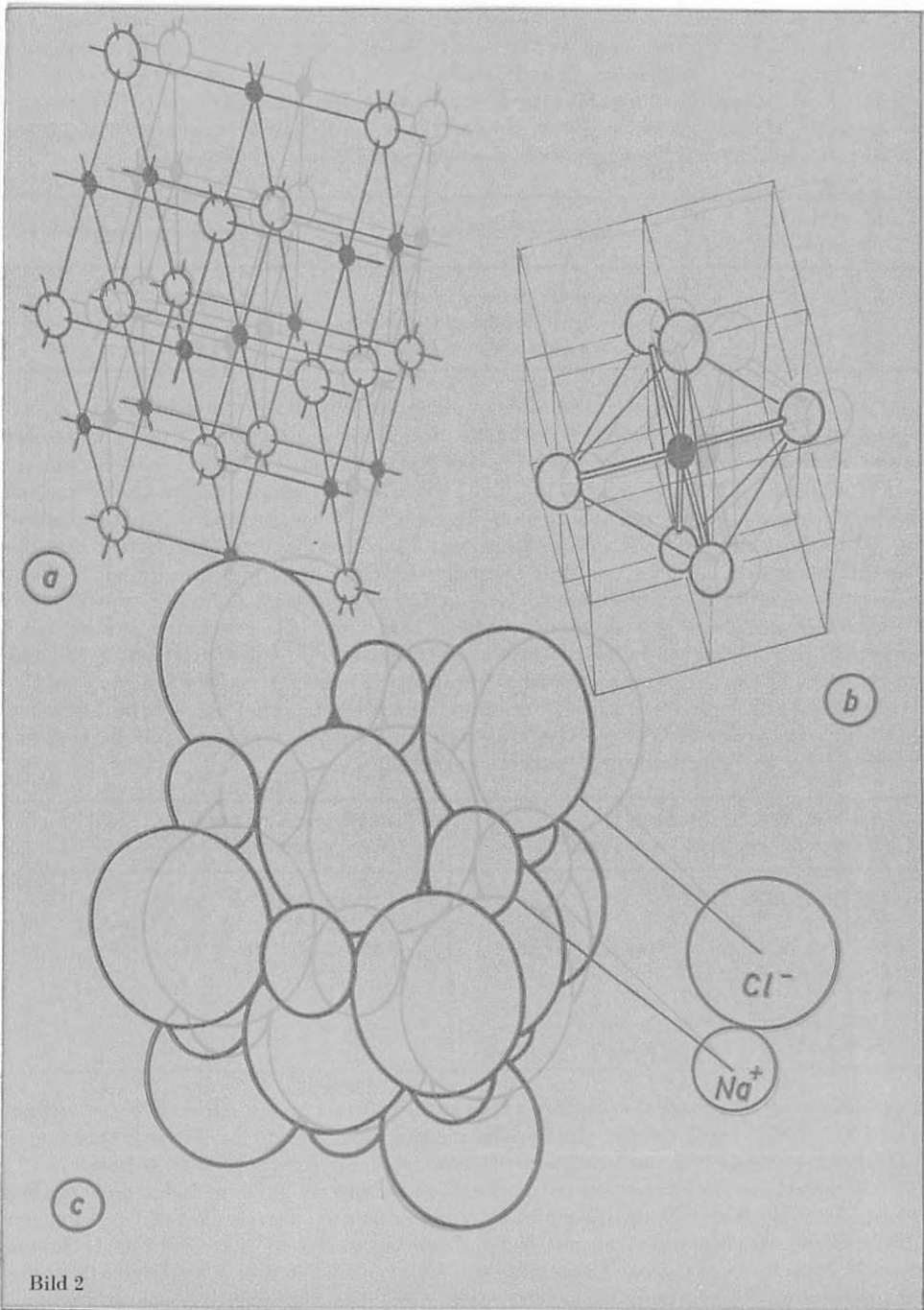


Bild 2

Man hat nun gefunden, daß der Quotient aus dem Kationenradius r_K und dem Anionenradius r_A annähernd einen Anhaltspunkt dafür bietet, welche Struktur sich ausbilden kann. In der folgenden Tabelle sind die Grenzwerte der *Radienquotienten* für verschiedene Koordinationszahlen und damit auch für verschiedene Gitter zusammengestellt. Da der Radienquotient aber nur *eine* Einflußgröße bezüglich der Strukturausbildung darstellt, können auch abweichende Beispiele auftreten.

Koordination um das Kation	Anordnung der Anionen	Radienquotienten $\frac{r_K}{r_A}$
8	Ecken eines Würfels	1,00 bis 0,73
6	Ecken eines regulären Oktaeders	0,73 bis 0,41
4	Ecken eines regulären Tetraeders	0,41 bis 0,22

Aus der Tabelle kann man entnehmen, welche koordinativen Anordnungen im Natriumchlorid und Zäsiumchlorid vorliegen, wenn die Ionenradien der betreffenden Ionen bekannt sind. Diese betragen für das Natrium-Ion 0,095 nm, für das Zäsium-Ion 0,169 nm und für das Chlorid-Ion 0,181 nm. Die Radienquotienten sind demnach für Natriumchlorid 0,53 und für Zäsiumchlorid 0,93. So kann man für Natriumchlorid ein Gitter mit der Koordinationszahl 6 und für Zäsiumchlorid ein Gitter mit der Koordinationszahl 8 erwarten. Für Natriumchlorid werden damit die am Anfang gemachten Ausführungen bestätigt. Beim Zäsiumchlorid ist jedes Zäsium-Ion von 8 Chlorid-Ionen (Bild 3b) und jedes Chlorid-Ion von 8 Zäsium-Ionen symmetrisch umgeben. Es entsteht so beispielsweise als Elementarzelle ein Würfel mit 8 Chlorid-Ionen an den Ecken und einem Zäsium-Ion in der Würfelmitte (Bild 3a). Aus Bild 3c ist die Raumerfüllung zu ersehen. Um einen Überblick zu erhalten, welche Ionenverbindungen im jeweiligen Gitter kristallisieren, sind in der folgenden Tabelle typische Vertreter der beiden Strukturen zusammengestellt.

Natriumchlorid-Struktur (kubisch-flächenzentriertes Gitter)	Zäsiumchlorid-Struktur (kubisch-raumzentriertes Gitter)
LiF, LiCl, LiBr, LiJ NaF, NaCl, NaBr, NaJ KF, KCl, KBr, KJ, β -NH ₄ Cl, β -NH ₄ Br RbF, RbCl, RbBr, RbJ CsF, AgF, AgCl, AgBr MgO, CaO, SrO, BaO MgS, CaS, SrS, BaS	CsCl, CsBr, CsJ TlCl, TlBr, TlJ α -NH ₄ Cl, α -NH ₄ Br

Kennzeichnend für Ionenkristalle und damit für Ionengitter ist eine hohe mechanische Festigkeit der Kristalle, die im allgemeinen eine hohe Schmelztemperatur (z. B. Natriumchlorid: 801 °C) und einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten haben. Die Schmelzen leiten infolge der möglichen Beweglichkeit der Ionen den elektrischen Strom. Dagegen haben Ionenkristalle im allgemeinen im festen Zustand nur geringe Leitfähigkeit. In Flüssigkeiten mit hoher Dielektrizitätskonstante sind viele Ionenkristalle löslich, da nach dem Coulombschen Gesetz mit Erhöhung der Dielektrizitätskonstante eine Erniedrigung der elektrostatischen Anziehungskraft verbunden ist.

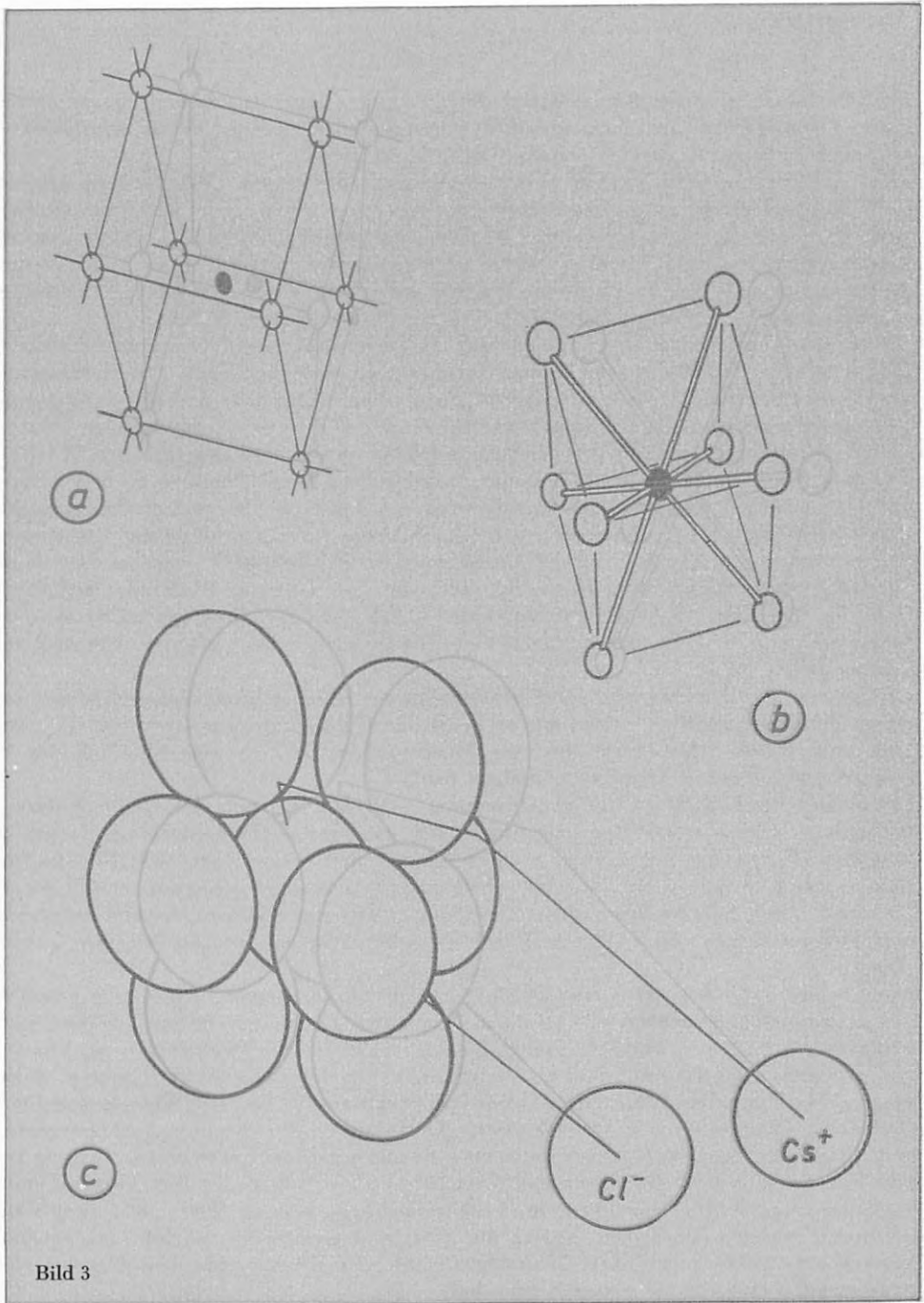


Bild 3

Atomgitter

Sind die Bausteine eines Gitters ungeladene Atome, so spricht man von einem *Atomgitter*. Grundlage für den Zusammenhalt einer solchen Struktur bilden *Atombindungen*, auch kovalente oder homöopolare Bindungen genannt.

Alle Elektronen haben das Bestreben, paarweise aufzutreten. Dabei treten immer zwei Elektronen mit entgegengesetzter Eigenrotation (Spin) zu einem Paar zusammen. Tritt nun ein nicht gepaartes Elektron eines Atoms mit einem nicht gepaarten Elektron eines anderen Atoms zu einem Elektronenpaar zusammen, so bindet dieses Elektronenpaar die Atome zu einem Molekül und gehört gleichzeitig den Elektronenschalen beider Atome an. Es hat sich eine Atombindung ausgebildet.

Die Atombindung zeigt im Vergleich mit anderen Bindungsarten einige besondere Eigenschaften. So wird beispielsweise durch die gemeinsame Bahn der Elektronenpaare eine räumliche Richtung festgelegt. Das bedeutet, daß jede Atombindung durch eine charakteristische Richtung gekennzeichnet ist. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu anderen Bindungsarten besteht auch im Zusammenhang zwischen Wertigkeit und Koordinationszahl. So hat die Atombindung keine Tendenz zu hohen Koordinationszahlen, sondern die Koordination ist durch die Wertigkeit beschränkt. Wenn jeweils nur ein Valenzelektron zur Ausbildung einer Atombindung vorhanden ist, so können stets auch nur zwei Atome miteinander gekoppelt werden. In einem Kristallgitter solcher Substanzen sind daher nur zweiatomige Moleküle enthalten (z. B. J_2). Der Zusammenhalt der Moleküle ist dabei auf zwischenmolekulare Kräfte zurückzuführen. Gitter mit einheitlichem Bindungscharakter gibt es demnach in solchen Fällen nicht.

Erst in der IV. Hauptgruppe des Periodensystems ist es möglich, daß die Atome zu einem dreidimensionalen Gitter mit einheitlicher Bindung zusammentreten. Es gibt aber nur wenige Substanzen, die eine Struktur besitzen, die ausschließlich durch reine Atombindungen zusammengehalten wird.

Ein ideales Beispiel für ein reines Atomgitter stellt der Diamant dar. Jedes Kohlenstoffatom ist darin gleichartig koordiniert und von vier anderen Kohlenstoffatomen umgeben, die an den Ecken eines regulären Tetraeders angeordnet sind (Bild 4a,b). Der Abstand zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen ist konstant und beträgt 0,154 nm. Auch Silizium kristallisiert im Diamantgitter mit einem Abstand zwischen den Siliziumatomen von 0,234 nm. Durch diese Struktur besitzen die Kristalle große Härte.

Der Graphit hat schon keine einheitlichen Atombindungen mehr. Sein Gitter besteht aus hexagonalen Schichten (Bild 4c), in denen der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen 0,142 nm beträgt. Jedes Kohlenstoffatom hat hier drei benachbarte Kohlenstoffatome. Zu zwei von ihnen bestehen kovalente Einfachbindungen, zum dritten eine Doppelbindung. Diese Doppelbindung ist nicht an ihren Platz gebunden. Dadurch erklärt sich auch die elektrische Leitfähigkeit des Graphits im Gegensatz zum Diamant. Das Graphitgitter kann man als ein metalloides Gitter ansehen, da es schwach metallischen Charakter hat. Von Schicht zu Schicht ist der Abstand mit 0,340 nm so groß, daß keine Atombindungen vorliegen können. Vielmehr halten nur schwache zwischenmolekulare Kräfte die Schichten zusammen, so daß entlang der Ebenen eine gute Spaltbarkeit beobachtet wird. Die Verwendung von Graphit als Schmiermittel beruht auf dieser Eigenschaft.

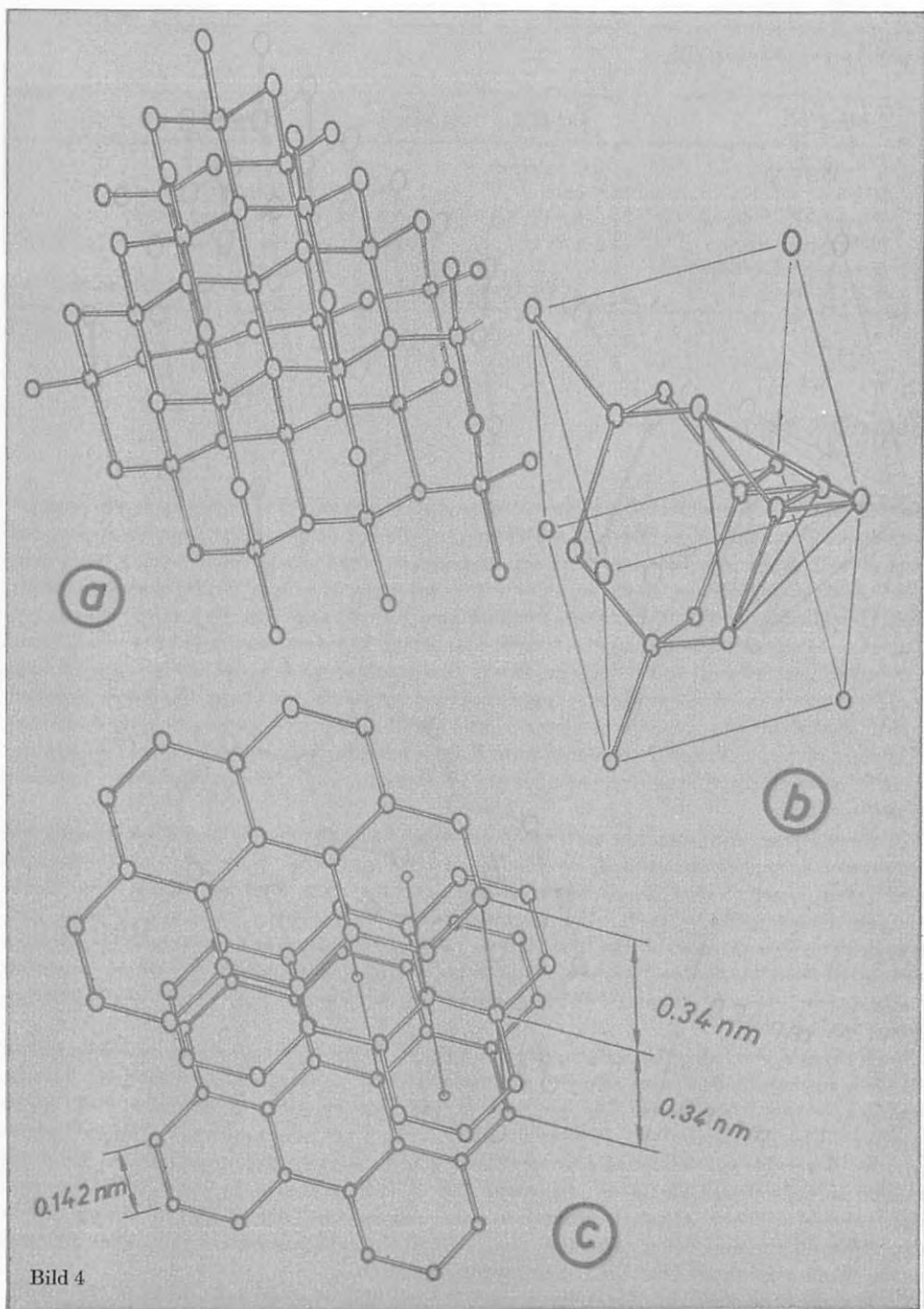


Bild 4

Einige Eigenschaften von Graphit und Diamant sind in der folgenden Tabelle einander gegenübergestellt.

Eigenschaft	Graphit	Diamant
Kristallgitter	hexagonal	kubisch
Farbe	grau	farblos
Härte nach Mohs	0,5 bis 1,5 (sehr weich)	10 (sehr hart)
Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,25	3,51
spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$2 \cdot 10^4$ (guter Leiter)	$2 \cdot 10^{-13}$ (Nichtleiter)

Metallgitter

Die Bausteine eines Metallgitters werden durch *metallische Bindungen* zusammengehalten. Die einfachste Modellvorstellung zu dieser Bindungsart besteht darin, daß von den Atomen die Valenzelektronen abgegeben werden und eine Art „Elektronengas“ bilden, das die nunmehr positiven Atomrümpfe zu einem Gitter zusammenhält. Ein *Metallgitter* stellt somit eine regelmäßige Anordnung von elektrisch positiv geladenen Atomrümpfen dar, die in einem Gas freier Elektronen eingebettet sind. Diese einfache Vorstellung wurde später durch Sommerfeld und Bloch durch Anwendung wellenmechanischer Grundlagen ergänzt und wesentlich erweitert. Dadurch konnten auch Widersprüche zwischen Theorie und Beobachtungen gewisser physikalischer Eigenschaften (z. B. das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zu elektrischer Leitfähigkeit oder auch die Größe der spezifischen Wärme für das „Elektronengas“) behoben werden.

Die metallische Bindung hat mit der Ionenbeziehung die hohe *Koordinationszahl* gemeinsam. Dies beruht darauf, daß in beiden Fällen keine bevorzugten Richtungen existieren, sondern daß die Bindungen kugelsymmetrisch sind und nach allen Richtungen gleichmäßig wirken. Ein grundlegender Unterschied zwischen beiden Bindungsarten besteht aber darin, daß die metallische Bindung nur zwischen identischen oder chemisch ähnlichen Atomen möglich ist und die tatsächliche Struktur in metallischen Systemen in erster Näherung allein durch geometrische Gesichtspunkte bedingt wird.

Die Mehrzahl der physikalischen Eigenschaften, die die Metalle von anderen festen Stoffen unterscheiden und die ihren „metallischen“ Charakter ausmachen, beruht auf den freien Elektronen. Die meisten Metalle haben deshalb ähnliche elektrische und optische Eigenschaften. Dagegen zeigen sie in ihren mechanischen Eigenschaften große Unterschiede, die auf die unterschiedliche Festigkeit der metallischen Bindung in den verschiedenen Metallen hinweisen. So ändert sich zum Beispiel die Härte von den extrem weichen Alkalimetallen bis zum sehr harten Chrom oder Wolfram. Auch die Schmelztemperaturen, die sich von -39°C beim Quecksilber bis über 3300°C beim Wolfram erstrecken, sind sehr unterschiedlich.

Die Metallgitter sind im allgemeinen verhältnismäßig einfach aufgebaut.

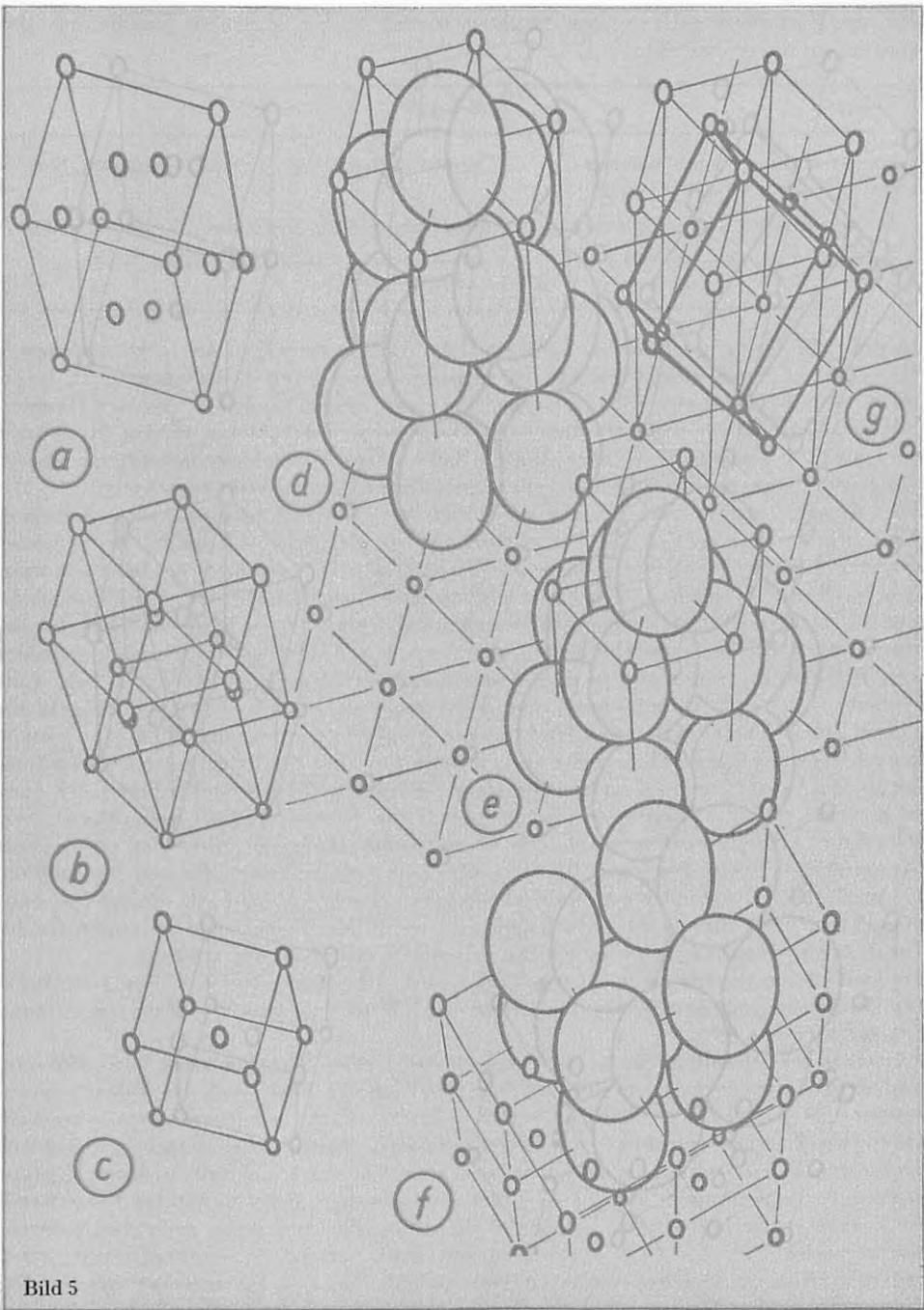


Bild 5

Die am häufigsten auftretenden Strukturen sind in der folgenden Tabelle mit Beispielen zusammengestellt.

Struktur	Beispiel
kubisch dichteste Kugelpackung (kubisch-flächenzentriertes Gitter)	Kupfer, Silber, Gold, γ -Eisen, Aluminium, Blei
hexagonal dichteste Kugelpackung	Magnesium, Zink, Kadmium, Rhenium, Osmium
kubisch-raumzentriertes Gitter	Alkalimetalle, Vanadin, Molybdän, Wolfram, α -Eisen

In den Abbildungen (Bild 5a, b, c) sind die Elementarzellen der drei wichtigsten Metallgitter (kubisch-flächenzentriert, hexagonal und kubisch-raumzentriert) dargestellt. Die Abbildungen 5d, e, f vermitteln dazu einen Eindruck von der Raumerfüllung. Über 50 der etwa 80 Metalle kristallisieren in den ersten beiden Strukturen oder auch in beiden. 20 weitere Metalle haben eine kubisch-raumzentrierte Anordnung oder können diese oberhalb einer bestimmten Temperatur einnehmen.

Die Metalle zeigen die Tendenz zu möglichst hoher Koordination und dichter Packung. Stellt man sich die Gitterbausteine als gleichgroße Kugeln vor, so bieten die ersten beiden Strukturen unterschiedliche Möglichkeiten, diese so dicht wie möglich im Raum zu packen. Die Unterschiede sind durch die in den Abbildungen 5d und 5e dargestellten Schichtungen zu erkennen. Dabei ist zu beachten, daß die Betrachtungen für das kubische Gitter nicht von den Würfelflächen ausgehen, sondern von Flächen, die senkrecht zu den Würfeldiagonalen liegen (Bild 5g und 6d). Eine einfache Lage von Kugeln kann nur dicht gepackt werden, wenn die Kugeln die Ecken eines Netzwerkes aus gleichseitigen Dreiecken besetzen. Wird eine ebenso gepackte zweite Lage auf die erste gelegt, dann besetzen die Kugeln der zweiten Lage die in den Abbildungen 5d und 5e gezeigten Positionen. Jede Kugel befindet sich dann in Kontakt mit drei Kugeln der ersten Lage. Eine dritte Lage läßt sich auf zwei verschiedene Arten hinzufügen, so daß sie entweder senkrecht über der ersten liegt (hexagonal dichteste Packung, Bild 5e) oder eine Schicht bildet, die von den anderen beiden Lagen verschieden ist (kubisch dichteste Packung, Bild 5d). In beiden dicht gepackten Strukturen wird jede Kugel von zwölf Nachbarn umgeben (Bild 6a, b). Die Raumausnutzung ist in beiden Anordnungen mit 74% am größten.

Im kubisch-raumzentrierten Gitter (Bild 6c) ist jeder Gitterbaustein von acht direkten Nachbarn umgeben, die in den Ecken eines Würfels liegen. Die Raumausnutzung beträgt hier nur 68%.

Zwischen den Metallen, die in der kubisch dichtesten Kugelpackung kristallisieren, und denen, die in der hexagonal dichtesten Packung oder auch im kubisch-raumzentrierten Gitter kristallisieren, bestehen Unterschiede in wesentlichen physikalischen, insbesondere mechanischen Eigenschaften. So sind die Metalle mit kubisch dichtester Kugelpackung schmiedbar und ziemlich weich, so daß in dieser Gruppe praktisch alle diejenigen Metalle zu finden sind, die zum Beispiel für das Kunsthandwerk Bedeutung haben. Die hexagonal dichteste Packung und auch das kubisch-raumzentrierte Gitter sind verbunden mit einer geringen Schmiedbarkeit, einer größeren Härte und einer stärkeren Brüchigkeit. Eisen kann unter geeigneten Bedingungen beiden Gruppen entsprechende Eigenschaften annehmen.

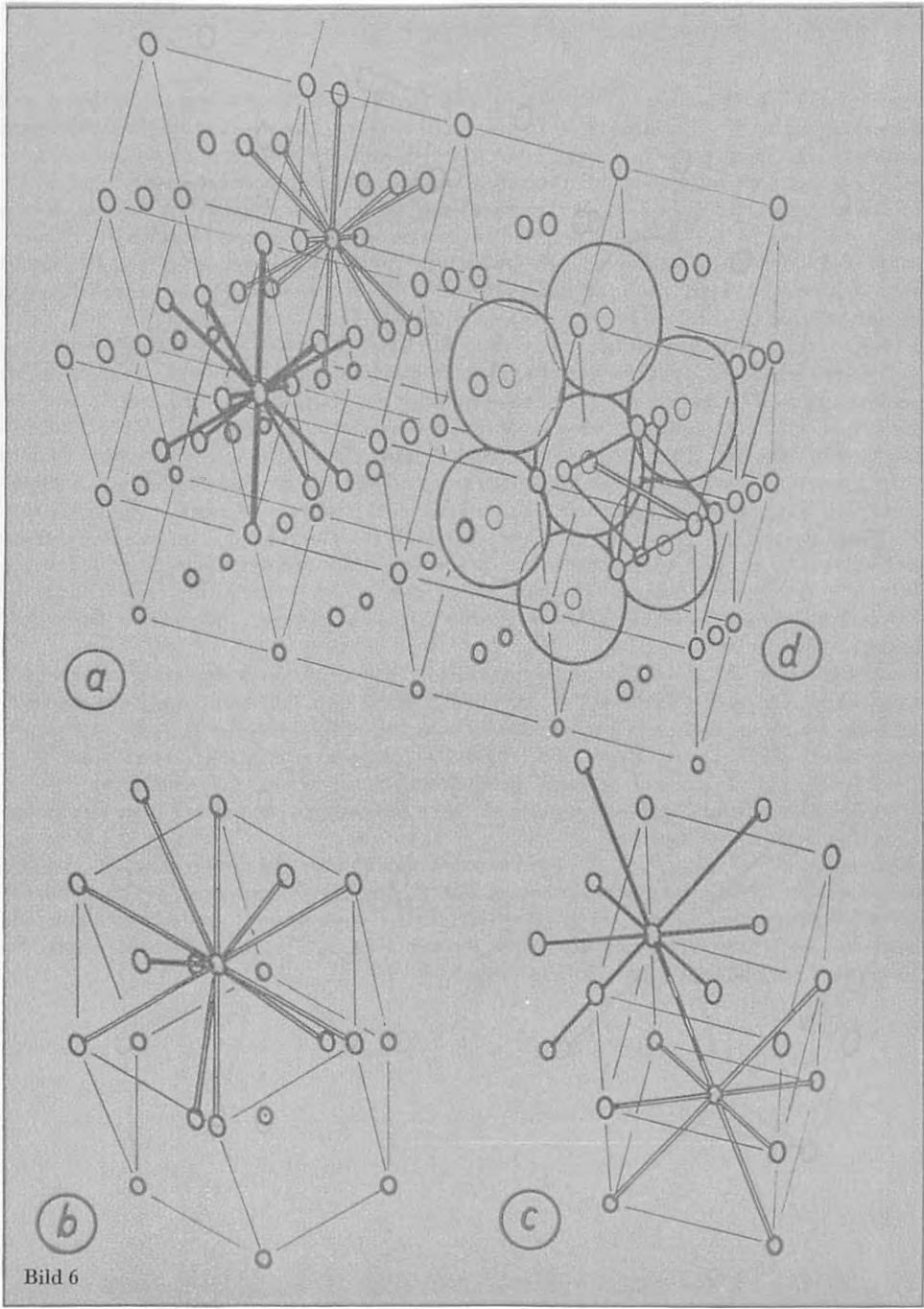


Bild 6

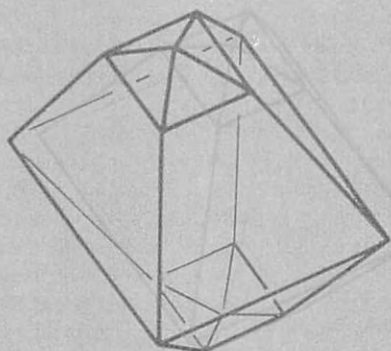
Schwefel

Der Schwefel kann je nach Temperatur und Druck in mehreren festen, flüssigen und dampfförmigen Modifikationen auftreten. Hier sollen nur die festen Modifikationen näher beschrieben werden. Dazu gehören der rhombische und der monokline Schwefel. Eine der Kristallformen des rhombischen Schwefels ist in der nebenstehenden Abbildung dargestellt (Bild 7a). Die Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen liegt etwa bei 96°C . Oberhalb dieser Temperatur ist monokliner, unterhalb rhombischer Schwefel die beständigere Modifikation. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist verhältnismäßig klein, so daß beispielsweise die Umwandlung von monoklinem in rhombischen Schwefel mehrere Stunden, oft auch Tage erfordert.

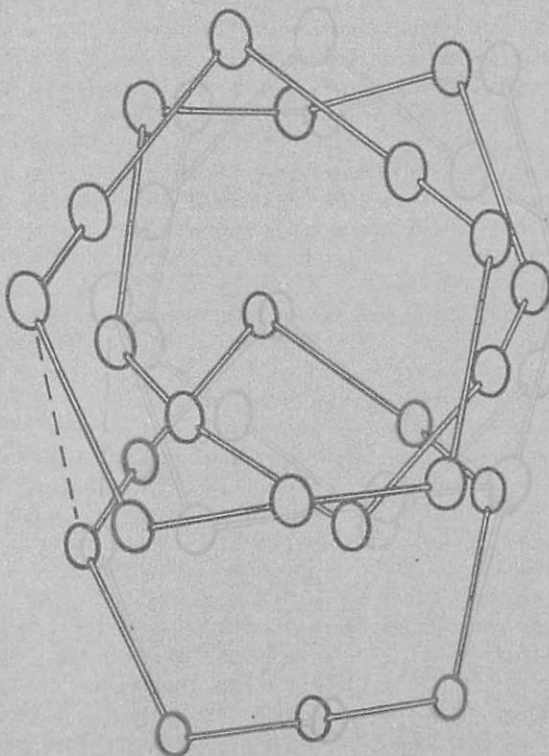
Die Untersuchung des Aufbaus von rhombischem Schwefel erbrachte den Beweis, daß dieser aus S_8 -Molekülen besteht. Dem Schwefelatom fehlen zwei Elektronen zur vollständigen Edelgasschale. Die Stabilisierung der Schale erfolgt dadurch, daß jeweils ein Schwefelatom mit zwei anderen Schwefelatomen zwei kovalente Einfachbindungen eingeht. Dies kann entweder zu einer Ringstruktur mit acht Gliedern führen oder zu einer Kette mit beliebig vielen Gliedern, die man sich durch Aufspaltung von Ringen, deren Endglieder sich weiter verknüpfen, entstanden denken kann. S_8 -Ringe liegen in den gewöhnlichen Schwefelmodifikationen, im geschmolzenen Schwefel und im Schwefeldampf vor. Schwefelketten entstehen beim weiteren Erhitzen von geschmolzenem Schwefel und machen sich sowohl in der Färbung der Schmelze als auch in deren viskosem Verhalten, das bis zum „plastischen Schwefel“ führen kann, bemerkbar.

Das ringförmige S_8 -Molekül ist ein gestauchter Ring mit Bindungswinkeln von 105° und einem Abstand zwischen den Schwefelatomen von $0,212\text{ nm}$. In einer Elementarzelle des rhombischen Schwefels sind 16 derartige Ringe enthalten, die in charakteristischer Weise angeordnet sind (Bild 7b). Etwas vereinfacht kann man diese Anordnung als „kurbelwellenartig“ bezeichnen, denn der in der Abbildung 7b dargestellte dritte Ring liegt deckungsgleich über dem ersten, der vierte Ring deckungsgleich über dem zweiten usw.

Während die Viskosität von geschmolzenem Schwefel bei Temperaturen, die wesentlich über der Schmelztemperatur (etwa 120°C) liegen, infolge verstärkter Schwefelketten-Bildung und deren wechselseitiger Vernetzung immer mehr zunimmt, hat Schwefel bei Schmelztemperatur eine geringe Viskosität, da die ringförmigen S_8 -Moleküle leicht übereinander rollen können.



a



b

Bild 7

Eisen(II)-sulfid und Eisen(II)-disulfid

Bei Ionen-, Atom- oder Metallgittern liegt in den meisten Fällen *eine* Bindungsart zu einem hohen Prozentsatz vor. Dadurch werden die charakteristischen Eigenschaften der entsprechenden Gitter bestimmt. Bei der Vielzahl der Verbindungsmöglichkeiten zwischen den Elementen gibt es aber auch Kristalle, bei denen zwei oder mehr Bindungsarten zwischen verschiedenen Teilen der Struktur wirksam werden. Diese Tatsache soll am Beispiel der Strukturen von Eisen(II)-sulfid FeS und Eisen(II)-disulfid FeS_2 etwas näher erläutert werden. Tritt ein Metall der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente (z.B. Kupfer, Mangan, Nickel, Eisen) mit einem Element wie Arsen, Antimon, Zinn oder Schwefel in Verbindung, so kann sogar eine zunehmende Neigung zur Bildung definierter chemischer Verbindungen bemerkt werden. Es werden bestimmte Strukturen gebildet, die unterschiedlich kompliziert aufgebaut sind und völlig andere Eigenschaften als ihre Ausgangskomponenten besitzen. Obwohl diese Strukturen oft halbmimetallisch aussehen und relativ gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, zeigt die Tatsache, daß diese Leitfähigkeit bei der stöchiometrischen Zusammensetzung ein Minimum hat und die Kristalle eine große diamagnetische Suszeptibilität aufweisen, das Vorhandensein einer chemischen Bindung. Es tritt also eine Reihe bestimmter Strukturen in den Kristallen auf, die ihrer Natur nach einen Übergang zu definierten chemischen Verbindungen darstellen. Diese Merkmale treffen auch für Eisen(II)-sulfid und Eisen(II)-disulfid zu.

Eisen(II)-sulfid, als Mineral unter dem Namen Magnetkies bekannt, kristallisiert in der Nickelarsenid-Struktur, die in Bild 8a dargestellt ist. Charakteristisch für diese Struktur ist, daß Nickel und Arsen beide die Koordinationszahl 6 haben, und die Nickelatome entsprechend der hexagonal dichtesten Packung angeordnet sind. Jedes Atom ist zwar von 6 Atomen der anderen Art umgeben, jedoch ist die Anordnung der benachbarten Atome für beide Atomarten verschieden. Die um ein Nickelatom gruppierten 6 Arsenatome liegen an den Ecken eines regulären Oktaeders. Dagegen sind die 6 Nickelatome an den Ecken eines trigonalen Prismas um ein Arsenatom angeordnet (Bild 8a). Der Magnetkies besitzt allerdings eine chemische Zusammensetzung, die zwischen FeS und Fe_6S_7 liegt. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß die fehlende exakte Stöchiometrie nicht durch einen Schwefelüberschuß, sondern durch ein Defizit an Eisenatomen zustande kommt. Auf Grund der dadurch vorhandenen unbesetzten Metallpositionen entsteht eine Struktur mit statistisch verteilten Lücken, so daß man bei der Koordination der Schwefelatome um ein Eisenatom nicht mehr ein reguläres, sondern ein „taflig verzerrtes“ Oktaeder vorliegen hat. Die Koordination der 6 Eisenatome um ein Schwefelatom ist der Nickel-Koordination um ein Arsenatom praktisch gleich.

In einer ganz anderen Struktur liegt das Eisen(II)-disulfid (Bild 8b) vor, das als Pyrit große Bedeutung für die Schwefelsäure-Produktion hat. Die Eisenatome bilden ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Jedes Eisenatom ist oktaedrisch von 6 Schwefelatomen umgeben. Die Schwefelatome liegen paarweise vor; die Achsen der Schwefelpaare sind parallel zu den vier trigonalen Achsen. Jedes Schwefelatom hat 3 benachbarte Eisenatome. Obwohl die homöopolare Natur der Bindung im Eisen(II)-disulfid-Kristall eindeutig nachgewiesen werden konnte, deutet das metallische Aussehen und die relativ große elektrische Leitfähigkeit auf das Vorhandensein eines gewissen Betrages an metallischer Bindung hin.

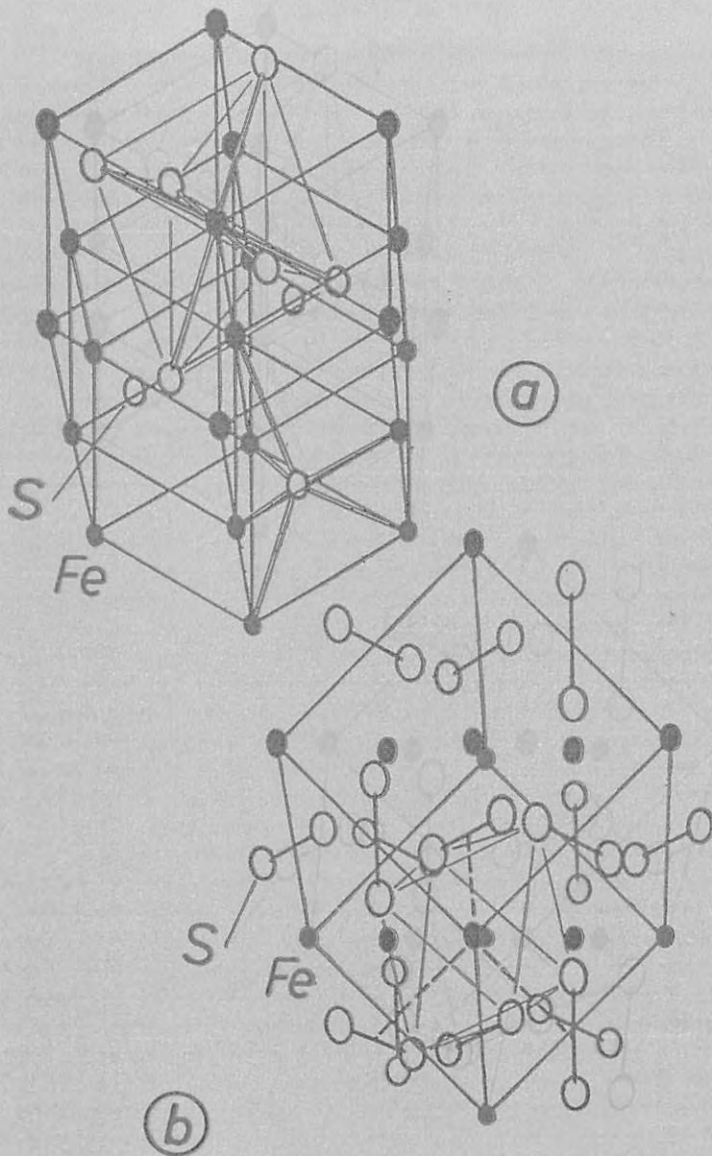


Bild 8

Komplexverbindungen

Als *Verbindungen erster Ordnung* bezeichnet man einfach aufgebaute Verbindungen, die durch Elektronenausgleich der beteiligten Partner unter Bildung von Edelgaschalen entstehen. Die Kationen und Anionen dieser Verbindungen können weitere Atomgruppen, Atome oder Ionen anlagern. Diese Art von Verbindungen bezeichnet man als *Verbindungen höherer Ordnung* und versteht darunter Verbindungen mit einem beliebigen komplex gebauten Ion. Die Komplexbildung kann sowohl am Kation als auch am Anion erfolgen. Bei der Koordination um ein Anion einer Verbindung erster Ordnung (z. B. Sulfid-Ion) handelt es sich um die Anlagerung von Atomen (z. B. Sauerstoffatome), die durch koordinative Bindung mit dem Zentralion verbunden sind (Bildung von Sulfat-Ionen). Dagegen unterscheidet man bei der Koordination um ein Kation zwischen Komplexen, die einmal durch koordinative Bindung zustande kommen (Durchdringungskomplexe) und die zum anderen durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden (Anlagerungskomplexe).

Charakteristisch für die Bildung von *Durchdringungskomplexen* ist dabei das Bestreben, durch die Anlagerung von Liganden zu einer neuen, dem Zentralion und den Liganden gemeinsam angehörenden Elektronenschale zu kommen, die möglichst der des nächsthöheren Edelgases entsprechen soll.

Anlagerungskomplexe kommen dagegen durch Wechselwirkung von Ionen mit Ionen oder auch zwischen Ionen und Molekülen mit Dipolcharakter zustande. Als Moleküle mit Dipolcharakter spielen dabei vor allem die Wasser- und Ammoniakmoleküle eine große Rolle. Die *Ionen-Ionen-Komplexe* stellen schon einen gewissen Übergang zu den Durchdringungskomplexen dar und gehen in besonderen Fällen in diese über. Die Beständigkeit der Anlagerungskomplexe, besonders der *Ionen-Dipol-Komplexe*, wird durch die Coulombsche Anziehung bestimmt. Sie ist damit abhängig vom Dipolmoment des anzulagernden Moleküls (meist sind es Lösungsmittelmoleküle) und vom Abstand, bis zu dem sich der Dipol dem Ion nähern kann. Dagegen hängt die Anzahl der beispielsweise von einem Kation angelagerten Dipolmoleküle (Koordinationszahl) zusätzlich von der Größe des Kations ab. Dabei muß die meist abstoßende Wechselwirkung der Liganden untereinander berücksichtigt werden.

Der Schweizer Chemiker A. Werner entwickelte zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine erste klare Vorstellung von der Koordination. Er nahm an, daß die Koordination von Ionen oder Atomgruppen um ein *Zentralatom* oder *-ion* in ganz bestimmter geometrischer Anordnung erfolgt. Damit wird auch bis zum gewissen Grade das bevorzugte Auftreten der *Koordinationszahlen* 4, 6 und 8 verständlich. Die *Liganden* streben auf Grund der gegenseitigen Abstoßung eine regelmäßige Anordnung an (Bild 9). Deshalb entsprechen als einfachste Körper hoher Symmetrie Tetraeder, Oktaeder und Würfel diesem Bestreben und auch den Koordinationszahlen 4, 6 und 8, wenn man sich jeweils das Zentralatom im Mittelpunkt und einen Liganden an einer Ecke eines der genannten Körper vorstellt. Andererseits wird damit auch gezeigt, daß ungerade Koordinationszahlen sehr selten auftreten müssen, da für sie keine symmetrische Anordnung möglich ist.

Bei der Koordinationszahl 4 ist allerdings auch eine ebene Anordnung der Liganden in Form eines Quadrates um das Zentralion denkbar. Bei Nickelkomplexen hat man mit gutem Erfolg magnetische Untersuchungen zur Bestimmung und Unterscheidung von quadratischem und tetraedrischem Aufbau angewandt. Im allgemeinen gilt, daß

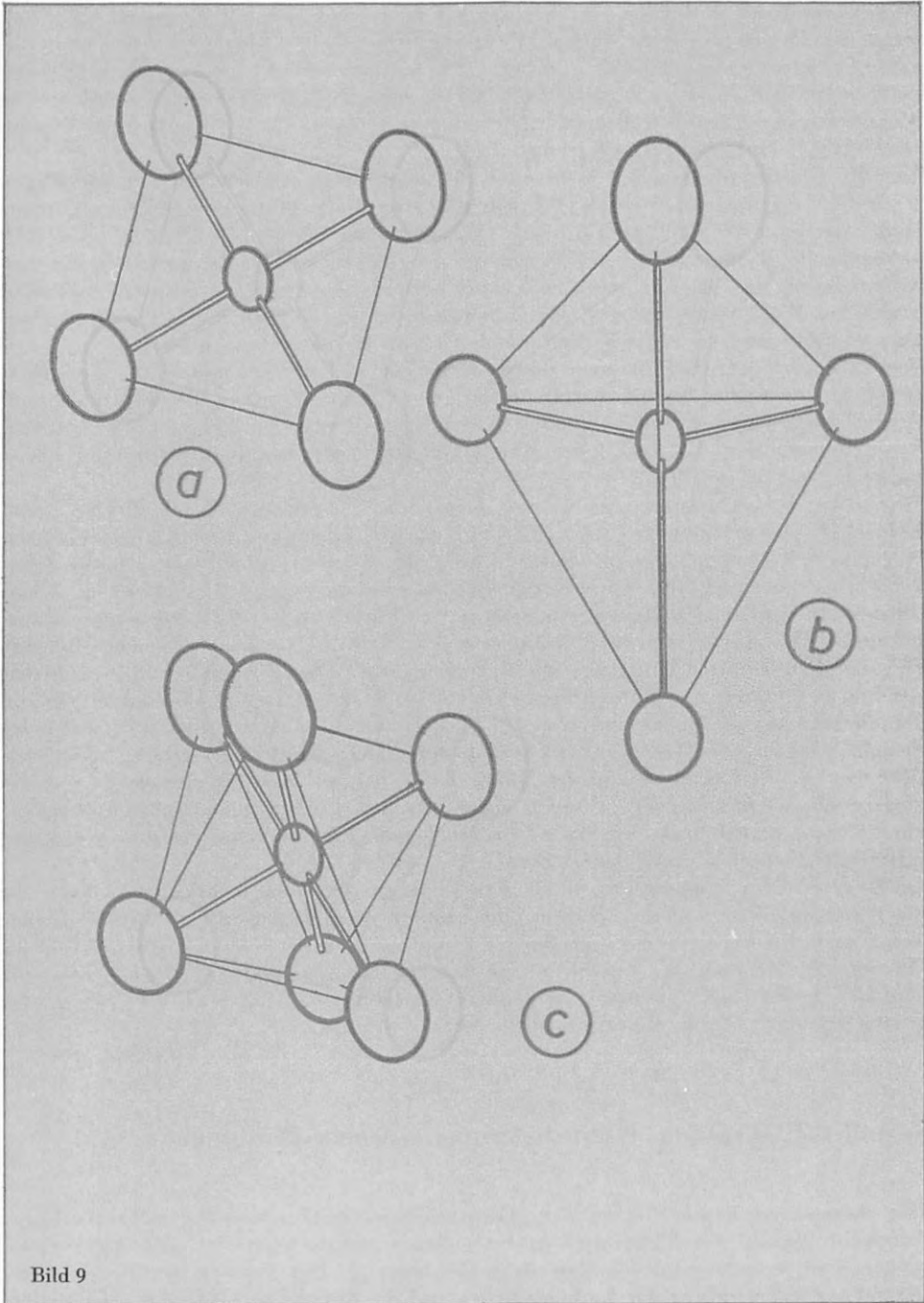


Bild 9

Nickelkomplexe mit der Koordinationszahl 4 dann quadratisch gebaut sind (Bild 9a), wenn sie Diamagnetismus zeigen. Paramagnetismus läßt dagegen auf eine tetraedrische Anordnung schließen (Bild 9b). So konnte nachgewiesen werden, daß beispielsweise $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ aber auch $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ oder $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ eine ebene, quadratische Anordnung der Liganden haben, während zum Beispiel $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ oder $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tetraedrisch aufgebaut sind.

Für die Koordinationszahl 6 wäre auch die Anordnung in Form eines regelmäßigen Sechsecks theoretisch möglich. Offensichtlich wird die Oktaederanordnung bevorzugt, wie sie in der Abbildung für $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ dargestellt ist (Bild 9c). Die in Bild 9 angegebenen Komplexionen sind bezüglich der Größenverhältnisse zwischen den einzelnen Ionen und Atomgruppen sehr stark schematisiert und entsprechen nicht den wirklichen Größenverhältnissen. Diese Schematisierung ist notwendig, um die eindeutige geometrische Anordnung der Liganden klarer hervortreten zu lassen.

In den bisherigen Ausführungen wurde besonders auf die Geometrie der Komplexionen eingegangen. *Komplexverbindungen* setzen sich aber aus *Komplexionen* und *Gegenionen* zusammen. Im folgenden Abschnitt soll nun am Beispiel von Kaliumhexachlorostannat $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ der Kristallaufbau einer Komplexverbindung etwas näher betrachtet werden.

Die in der nebenstehenden Abbildung dargestellte Elementarzelle entspricht einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (Bild 10). An den Ecken und in den Flächenmitten befinden sich $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -Ionen, in denen die Chlorid-Ionen oktaedrisch um das Zinn(IV)-Ion angeordnet sind. Diese Ionenaggregate heben sich im Gitter klar ab. 8 Kalium-Ionen sind in den Ecken eines kleineren Würfels in der Elementarzelle untergebracht. Das stöchiometrische Verhältnis von Kalium : Zinn = 2 : 1 ist erfüllt, wie sich durch folgende Überlegung leicht zeigen läßt. Wegen der besseren Übersichtlichkeit werden nur die Zinn(IV)-Ionen betrachtet. Jedes Zinn(IV)-Ion an den Ecken der Elementarzelle gehört gleichzeitig 7 weiteren Elementarzellen an und jedes Zinn(IV)-Ion in den Flächenmitten jeweils einer zweiten Elementarzelle. Somit entfällt nur $\frac{1}{8}$ der Eckionen und die Hälfte der Ionen auf den Flächenmitten auf die vorliegende Elementarzelle. Aus den vorhandenen 8 Eckionen und 6 Ionen der Flächenmitten ergeben sich deshalb 4 Zinn(IV)-Ionen, die mit den 8 Kalium-Ionen das erforderliche Verhältnis Kalium : Zinn = 2 : 1 bilden.

Im Gegensatz zu Doppelsalzen bleibt das komplexe Ion auch in Lösung erhalten, da ein höher geladenes, kleines Kation eine größere Anziehungskraft auf Anionen ausübt, als ein niedrig geladenes, großes Kation. So dissoziiert $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ beim Lösen in Wasser nicht in Kalium-, Zinn(IV)- und Chlorid-Ionen, sondern nur in Kalium- und $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -Ionen. Dafür können die größere Anziehungskraft des Zinn(IV)-Ions und dessen geringere Größe verantwortlich gemacht werden.

s- und p-Elektronen, Hybridisierung, σ - und π -Bindungen

Die chemischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente werden in erster Linie durch die Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale bestimmt. Die Außenelektronen sind jedoch untereinander nicht gleichwertig. Die Formen der Elektronenbereiche, die Verteilung der Ladungsdichte und ihr Energiewert können verschieden

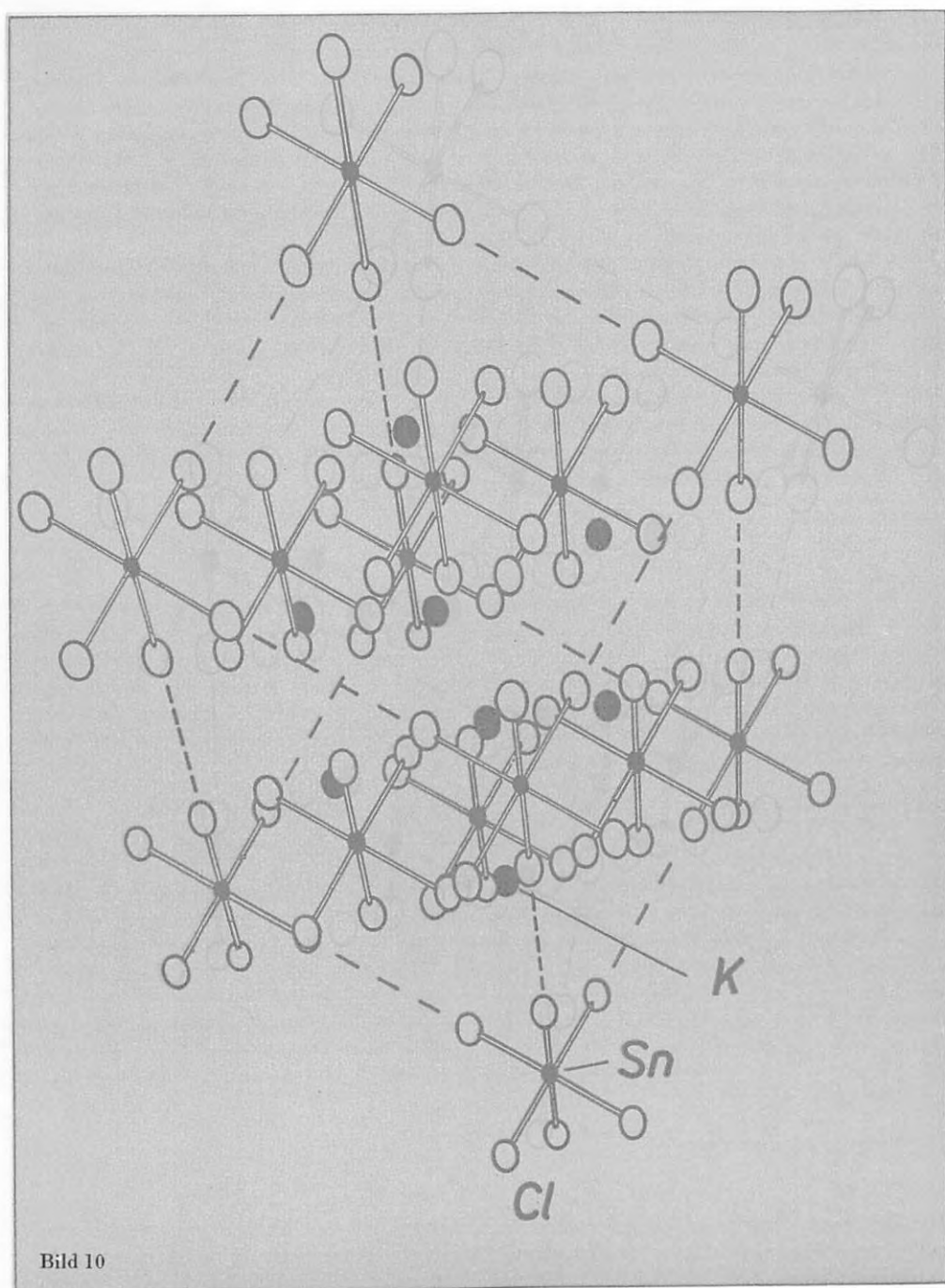


Bild 10

sein. Bei den Elementen der 1. und 2. Periode treten zwei Arten von Elektronen auf, die *s*- und die *p*-Elektronen, deren Ladungswolken nebenstehend dargestellt sind. Das *s*-Elektron besitzt eine kugelförmige Ladungswolke, die nach allen drei Raumrichtungen gleich stark wirkt (Bild 11 a). Die *p*-Elektronen stellen zwei kleinere räumliche Gebilde dar, die einander berühren. *p*-Elektronen der gleichen Schale haben zwar den gleichen Energiewert, unterscheiden sich aber in der räumlichen Lage ihrer Symmetrieachsen p_x , p_y und p_z . Sie besitzen also im Gegensatz zum *s*-Elektron eine bevorzugte Richtung (Bild 11 b, c, d). Die *p*-Elektronen haben einen höheren Energiewert als die *s*-Elektronen.

Eine Bindung zwischen zwei Atomen kommt dadurch zustande, daß sich die Ladungswolken von zwei Elektronen gegenseitig überlappen. Je größer diese Überlappung ist, desto fester ist die Bindung. Wie am Beispiel des Methans gezeigt wird, können jedoch Bindungen nicht nur durch Überlappung von reinen *s*- oder *p*-Elektronenbereichen zustande kommen.

Das Kohlenstoffatom besitzt sechs Elektronen, von denen sich vier auf der äußeren Schale (L-Schale) befinden. Die Elektronenanordnung im Grundzustand, das heißt, im nicht-gebundenen Kohlenstoffatom, kann folgendermaßen wiedergegeben werden ($1 \triangleq$ K-Schale, $2 \triangleq$ L-Schale):



Die beiden *s*-Elektronen der L-Schale bilden ein einsames Elektronenpaar und binden sich sozusagen gegenseitig. Eigentlich wäre deshalb zu erwarten, daß der Kohlenstoff zweiwertig ist, da nur zwei bindungsfähige, ungepaarte *p*-Elektronen zur Verfügung stehen. Bei der Verbindungsbildung wird jedoch das Kohlenstoffatom durch Zuführung von Energie von außen (Licht, Wärme usw.) in einen angeregten Zustand mit höherer Energie gebracht. In diesem Zustand „springt“ ein *s*-Elektron auf eine *p*-Bahn, so daß sich folgendes Bild ergibt:



Jetzt stehen vier einsame Elektronen für Bindungszwecke zur Verfügung, so daß das Kohlenstoffatom nun tatsächlich vier Bindungen zu betätigen vermag. Nach diesem Schema müßten die Bindungen zum Beispiel im Methan dadurch zustande kommen, daß das Kohlenstoffatom mit den vier Wasserstoffatomen (ein Wasserstoffatom besitzt nur ein *s*-Elektron) durch eine *s-s*- und drei *s-p*-Bindungen verknüpft ist. Tatsächlich sind jedoch alle vier Bindungen im Methan völlig gleichwertig, was nur durch eine Angleichung der *s*- und *p*-Elektronenbereiche (*Hybridisierung*) zu erklären ist. Es bilden sich vier völlig gleiche Elektronenbereiche, die als sp^3 -Hybride bezeichnet werden:



Die Bindungen im Methan kommen nun so zustande, daß sich die kugelsymmetrischen *s*-Elektronenbereiche der vier Wasserstoffatome mit den vier hybridisierten sp^3 -Elektronenbereichen des Kohlenstoffatoms überlappen. Die vier Bindungen haben

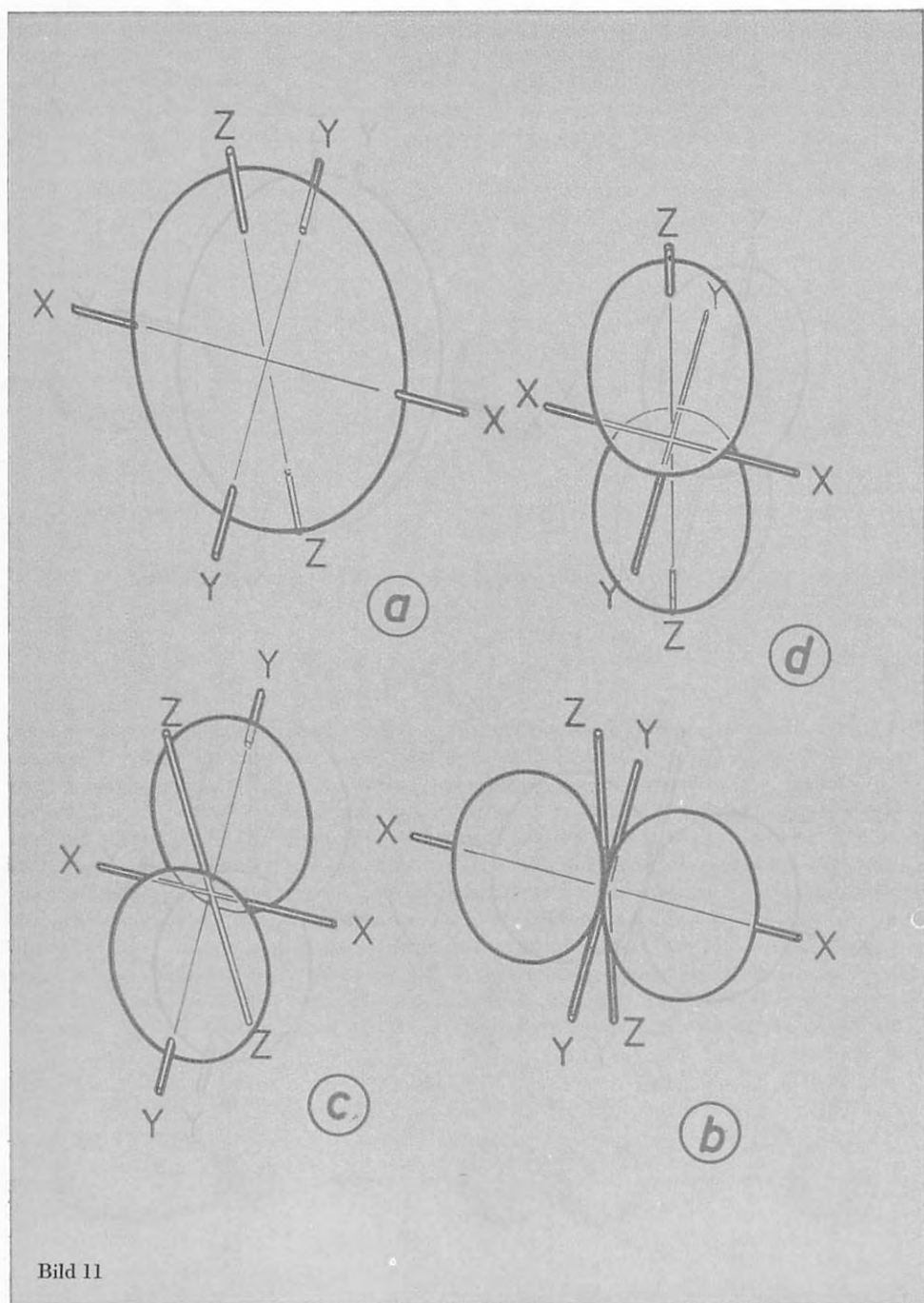
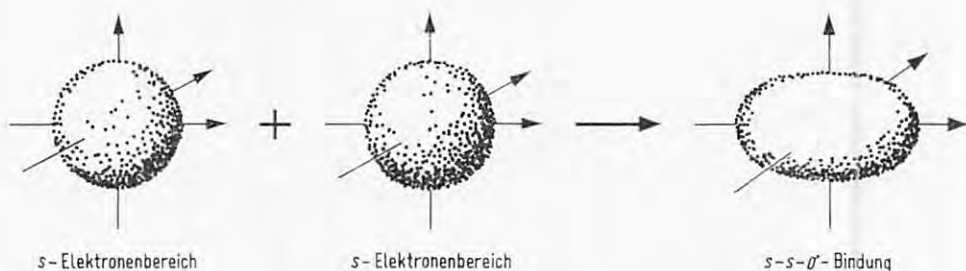


Bild 11

infolge elektrostatischer Abstoßung das Bestreben, voneinander maximal entfernt zu sein, was nur durch eine tetraedrische Anordnung gegeben ist, wie nebenstehend Bild 12 zeigt. Derartige Bindungen werden als σ -Bindungen bezeichnet. Charakteristisch für die σ -Bindungen ist die rotationssymmetrische Ladungsverteilung der sich überlappenden Elektronenbereiche um die Verbindungslinie zwischen den beiden verknüpften Atomen.

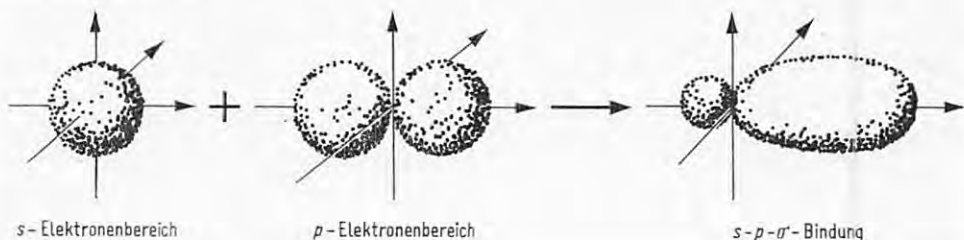
Nicht alle σ -Bindungen kommen durch Hybridisierung zustande. Molekularer Wasserstoff H_2 besitzt eine $s-s-\sigma$ -Bindung.



Das Stickstoffatom hat im Grundzustand folgende Elektronenanordnung:



Bei einem Übergang eines s -Elektrons in die p -Bahn würde sich auf dieser ein neues, einsames Elektronenpaar bilden. Dadurch würden aber nur drei sp^3 -Hybride energetisch günstige Bindungen eingehen können, während das Elektronenpaar seinen Hybridzustand durch Verbindungsbildung nicht günstig verwerten könnte. Somit liegt hier kein Anlaß zu einer Hybridisierung vor. Die beiden $2s$ -Elektronen bleiben als einsames Elektronenpaar auf der s -Bahn, und das Stickstoffatom betätigt drei Bindungen (p_x, p_y, p_z), die alle senkrecht zueinander stehen. Da hier die gleiche Tendenz der verknüpften Elektronenbereiche zu einer maximalen Entfernung voneinander vorhanden ist wie beim Methan, hat zum Beispiel Ammoniak NH_3 folgende Struktur: das Stickstoffatom und die drei Wasserstoffatome befinden sich an den Spitzen einer trigonalen Pyramide. Die Wasserstoffatome sind mit dem Stickstoffatom durch drei $s-p-\sigma$ -Bindungen verknüpft, die nicht mit einem sp -Hybrid verwechselt werden dürfen.



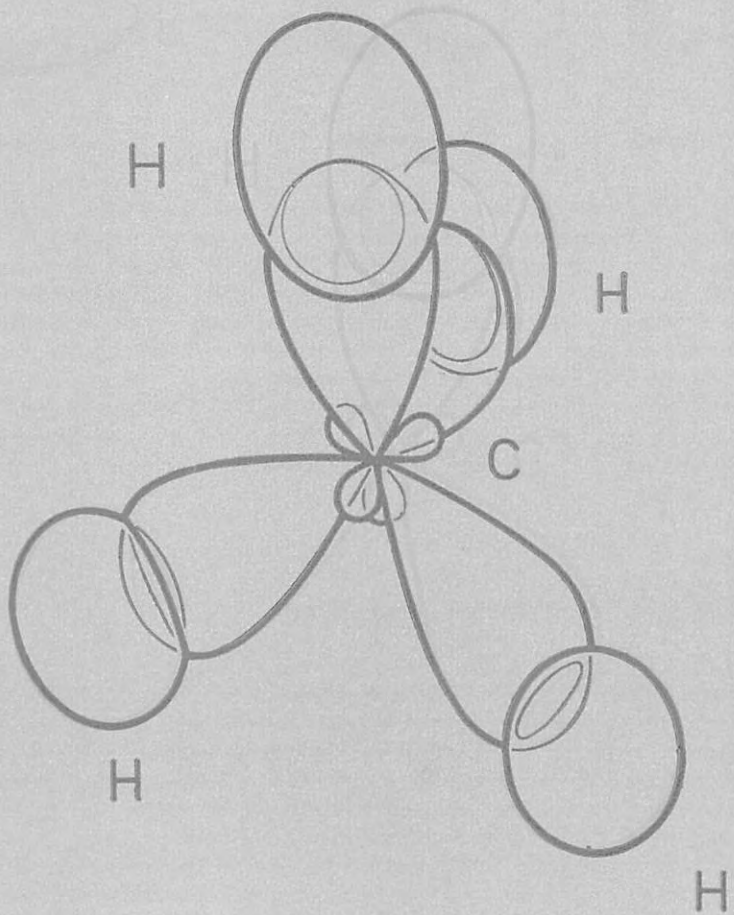
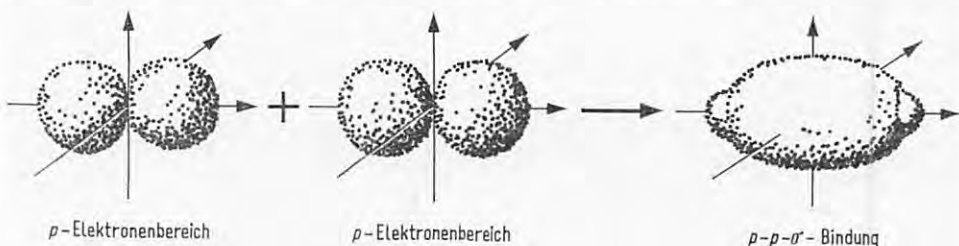


Bild 12

Die beiden Stickstoffatome des molekularen Stickstoffs N_2 sind durch drei p -Bindungen miteinander verknüpft. Zwei Atome können jedoch nur durch eine σ -Bindung verbunden sein. Im vorliegenden Falle ist dies die p_x-p_x -Bindung.



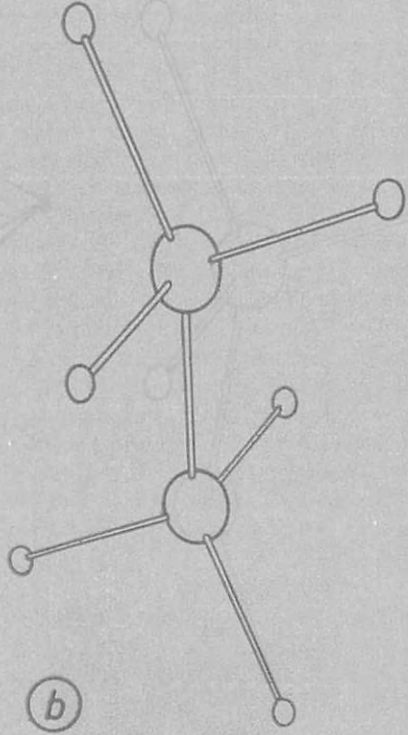
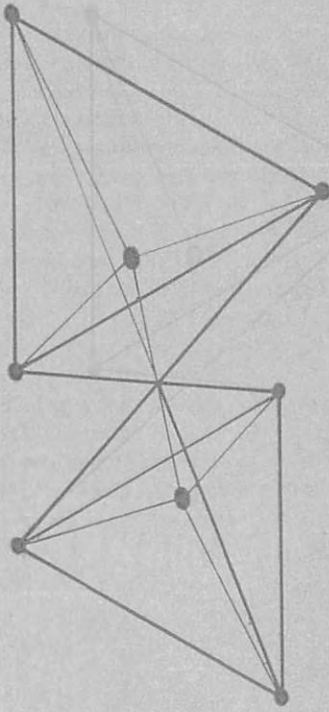
Die zusätzlichen p_y-p_y - und p_z-p_z -Bindungen zwischen den beiden Stickstoffatomen stehen zur p_x-p_x -Bindung und zueinander senkrecht (Analogie zum Äthin). Sie werden als π -Bindungen bezeichnet. Da der Atomradius des Stickstoffs kleiner als der des Kohlenstoffs ist, bestehen für die $p-p-\pi$ -Bindungen beim N_2 -Molekül bessere Überlappungsbedingungen als beim Äthin. Dies führt zu einer stärkeren Bindung, so daß das N_2 -Molekül im Gegensatz zu dem äußerst reaktionsfähigen Äthin trotz der vorhandenen Dreifachbindung außerordentlich stabil ist.

Die Darstellung der verschiedenen Bindungstypen und Elektronenbereiche in Wort und Bild kann nur in mehr oder weniger vereinfachter und idealisierter Form erfolgen. Die wirklichen Verhältnisse sind wesentlich komplizierter und zum Teil auch noch unerforscht.

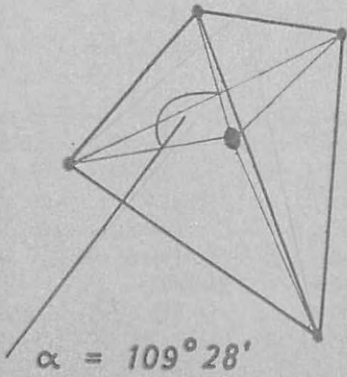
Tetraedermodell des Methans und Äthans

Bereits in den Jahren 1857 wurde dem Kohlenstoff von Kekulé, Kolbe und Couper die Wertigkeit 4 zugesprochen. Couper bezeichnete als erster die chemische Bindung zwischen den Atomen eines Moleküls durch Striche zwischen den Elementsymbolen. Van't Hoff und Le Bel vermuteten 1874, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms tetraedrisch orientiert sind und schrieben damit als erste den Atomen eines Moleküls eine bestimmte Stellung im dreidimensionalen Raum zu.

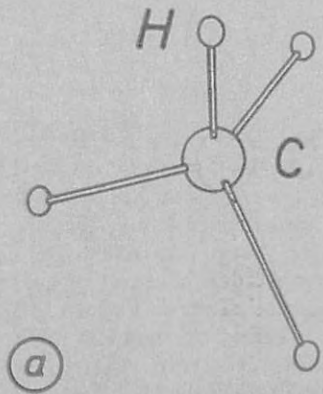
Diese Ansicht erwies sich als richtig und konnte in den folgenden Jahrzehnten durch bestimmte physikalische Untersuchungsmethoden, wie Kristallstrukturanalysen mit Röntgenstrahlen und Molekülspektroskopie, experimentell bestätigt werden. Darüber hinaus zeigten theoretische Betrachtungen, daß die Bedingung des energieärmsten und damit stabilsten Zustands von Molekülen mit vierwertigem Kohlenstoff nur dann erfüllt ist, wenn dessen Valenzen in geometrischem Sinne exakt tetraedrisch ausgerichtet sind. So können beliebige einwertige Atome X, die das Kohlenstoffatom tetraedrisch umgeben, mit diesem Bindungswinkel \sphericalangle XCX von $109^\circ 28'$ bilden oder müssen diesem Wert sehr nahe kommen. Die Tetraederanordnung der 4 Valenzen ist also eine dem Kohlenstoffatom bereits innewohnende Eigenschaft und hängt nicht von der Art des zu bindenden Atoms ab.



(b)



$\alpha = 109^\circ 28'$



(a)

Bild 13

Bei der einfachsten organischen Verbindung, dem Methan, sind die vier Wasserstoffatome demzufolge um das Kohlenstoffatom derart angeordnet, daß sie die vier Ecken eines (gedachten) regulären Tetraeders besetzen (Bild 13 a). Das Kohlenstoffatom befindet sich in der Mitte dieses Tetraeders. Die sechs Bindungswinkel \sphericalangle HCH betragen jeweils genau $109^\circ 28'$. Für den Abstand (Bindungslänge) zwischen dem Kohlenstoffatom und einem Wasserstoffatom wurden $0,1095$ nm ermittelt.

Das Äthanmolekül $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ist nach dem gleichen Prinzip aufgebaut. Jedes der beiden Kohlenstoffatome ist tetraedrisch von 3 Wasserstoffatomen umgeben (Bild 13 b). Die vierten, unbesetzten Tetraederecken berühren sich und stellen den geometrischen Mittelpunkt der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung dar, die beide Molekülteile miteinander verbindet. Die beiden Tetraeder sind um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Achse in erster Näherung frei drehbar. Wie beim Methan betragen die Bindungslängen Kohlenstoff-Wasserstoff $0,1095$ nm, die Länge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist $0,1544$ nm. Der Wert der Bindungswinkel \sphericalangle HCH beträgt $109,3^\circ \pm 0,5^\circ$, weicht also auch nicht oder nur sehr wenig von dem Wert für das reguläre Tetraeder ab.

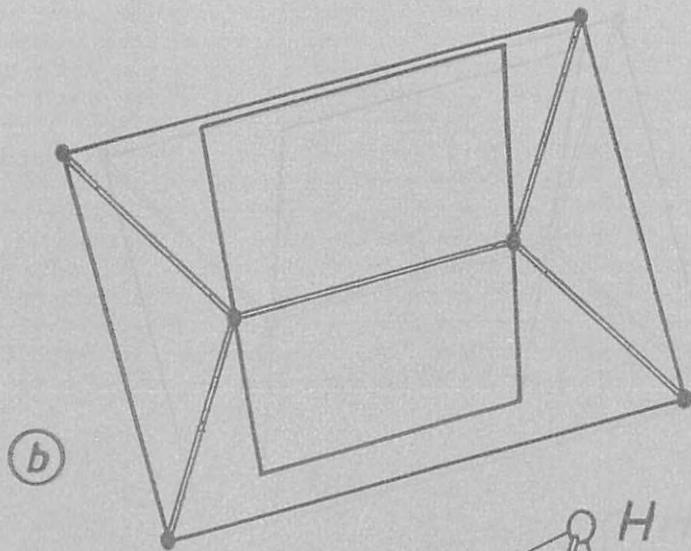
In den Abbildungen des Methans (Bild 13 a) und Äthans (Bild 13 b) sind die Bindungslängen im Verhältnis zu den Atomradien der besseren Veranschaulichung halber stark vergrößert dargestellt. Die folgende Abbildung gibt schematisch in hundertmillionenfacher Vergrößerung einen Kohlenstoff-Wasserstoff-Rest aus dem Methanmolekül und einen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Wasserstoff-Rest aus dem Äthanmolekül in Kugelform wieder, um die Atomabstände im Verhältnis zu den Atomradien zu verdeutlichen.



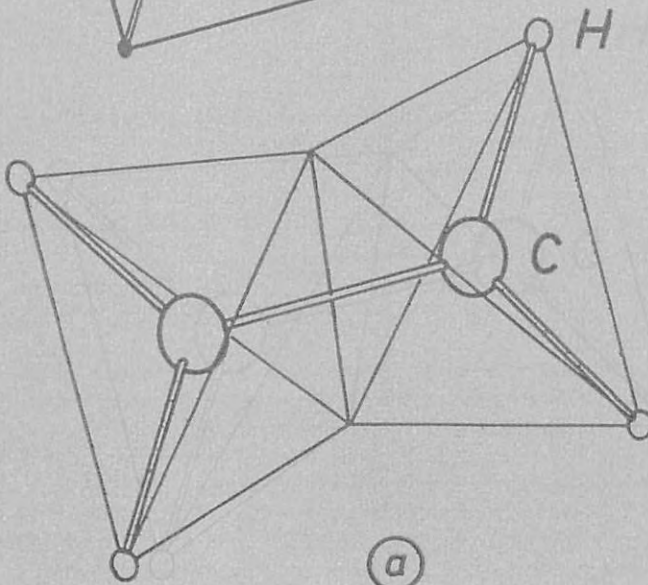
Äthen

Die einfachste Verbindung aus der Reihe der Alkene, das Äthen, hat die Summenformel C_2H_4 . Da das Kohlenstoffatom vierbindig und das Wasserstoffatom einbindig ist, muß zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine zweifache Bindung bestehen. Diese Bindung, meist einfach als *Doppelbindung* bezeichnet, ist die Ursache dafür, daß die Alkene im Vergleich zu den Alkanen leicht Additionsreaktionen eingehen oder polymerisiert werden können. Die Alkene besitzen zum Teil auch völlig andere physikalische Eigenschaften (z. B. Lichtabsorption) als die Alkane.

Der Molekülbau weicht von dem der Alkane erheblich ab. Die beiden Kohlenstoffatome befinden sich im Mittelpunkt zweier (gedachter) Tetraeder, die sich mit einer Kante berühren (Bild 14 a). Die Wasserstoffatome sind an den vier freien Ecken der beiden Tetraeder angeordnet und liegen mit den Kohlenstoffatomen in einer Ebene. Die *freie Drehbarkeit* der beiden Molekülteile um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Achse ist hier im Gegensatz zum Äthan aufgehoben.



(b)



(a)

Bild 14

Das Tetraedermodell stellt jedoch nur eine sehr grobe Näherung dar, da die beiden Bindungswinkel \sphericalangle HCH und \sphericalangle CCH nicht die Größe des Tetraederwinkels von etwa 109° haben; ihr Wert liegt etwa bei 120° .

Die vier Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung sind einfache σ -Bindungen (*sp*-Hybridisierung) und liegen in einer Ebene. Die vierte Bindung jedes Kohlenstoffatoms wird durch je ein *p*-Elektron betätigt. Durch Überlappung der Elektronenwolken dieser beiden *p*-Elektronen kommt es zur Ausbildung einer π -Bindung (genauer *p-p*- π -Bindung), die wegen der räumlichen Festlegung des Atomgerüsts durch die Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung senkrecht zu dieser orientiert ist (Bild 14b). Die π -Bindungsenergie ist bedeutend schwächer als die σ -Bindungsenergie, so daß die schon erwähnte höhere chemische Reaktionsfähigkeit der Alkene im Vergleich zu den Alkanen verständlich wird. Die Bindungslänge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist mit 0,1353 nm kleiner als die der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung, die 0,1544 nm beträgt. Die π -Bindung, die zwischen den zwei Kohlenstoffatomen zusätzlich vorhanden ist, bewirkt eine größere Annäherung dieser beiden Atome (vgl. hierzu auch die Bindungslänge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung beim Äthin). Die Bindungslänge der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen liegt mit 0,1087 nm nur geringfügig unter der der Alkane, die 0,1095 nm beträgt.

Äthin

Die einfachste Verbindung aus der homologen Reihe der Alkine, das Äthin, hat die Summenformel C_2H_2 . Zwischen den beiden Kohlenstoffatomen besteht eine *Dreifachbindung*. Sie verleiht – analog der Doppelbindung beim Äthen – dem Molekül eine außerordentlich hohe und vielseitige chemische Reaktionsfähigkeit (z. B. Additions- und Polymerisationsvermögen). Das Äthin dient daher ebenso wie das Äthen als Ausgangsstoff für viele Synthesen.

Das Äthinmolekül ist linear aufgebaut. Wenn man das Äthin mit dem Äthan und dem Äthen vergleichen will, läßt sich die Struktur des Äthins auch folgendermaßen interpretieren (Bild 15a):

Jedes der beiden Kohlenstoffatome befindet sich im Zentrum eines (gedachten) Tetraeders. Die beiden Tetraeder haben eine Fläche gemeinsam. Die beiden Wasserstoffatome sind an der jeweils einen freien Tetraederecke angeordnet.

Die zwei Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung sind einfache σ -Bindungen (*sp*-Hybridisierung) und liegen in einer Ebene. Jedes der beiden Kohlenstoffatome verfügt nun noch über zwei Bindungen, die durch je zwei *p*-Elektronen betätigt werden. Durch Überlappung der Elektronenwolken dieser *p*-Elektronen kommen zwei π -Bindungen zustande, die senkrecht zueinander und zu der Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung orientiert sind (Bild 15b). Durch die Einwirkung von drei Bindungen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, einer σ - und zweier π -Bindungen, ist die Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen mit 0,1207 nm noch geringer als beim Äthen, die 0,1353 nm beträgt. Auch die Bindungslänge der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung nimmt in der Reihenfolge Äthan (0,1095 nm), Äthen (0,1087 nm) und Äthin (0,1065 nm) ab.

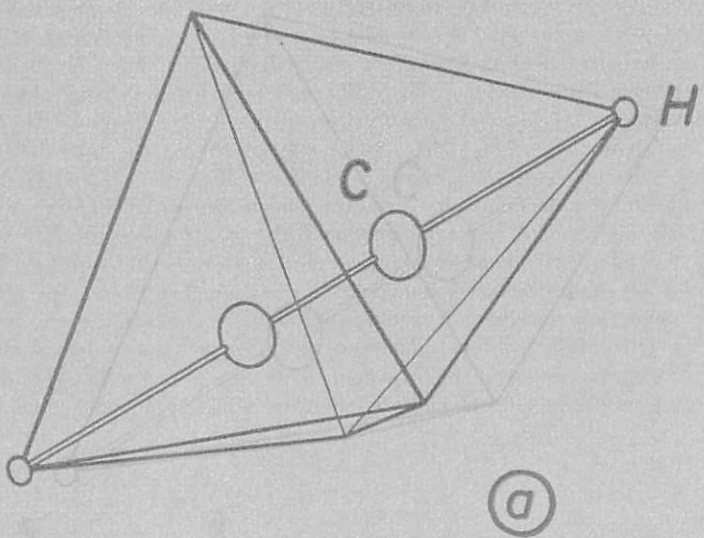
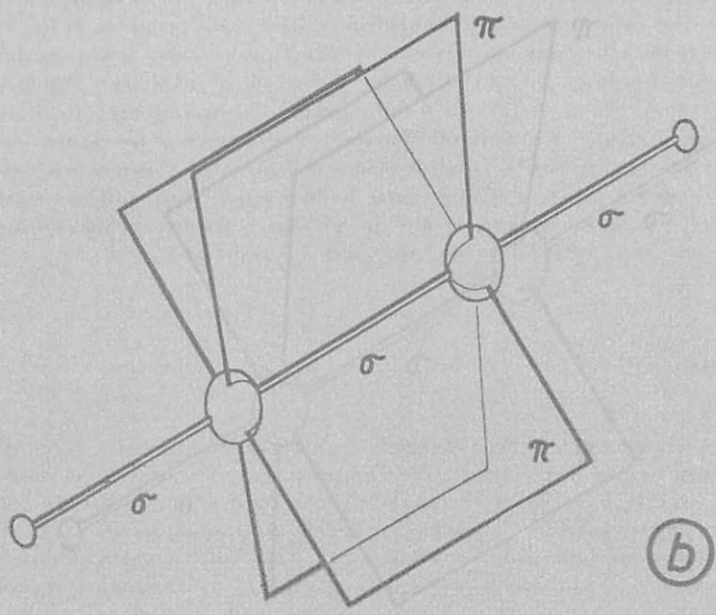


Bild 15

Die Kohlenstoff-Wasserstoff- σ -Bindung entsteht durch Überlappung eines s-Elektronenbereiches des Wasserstoffatoms mit einem hybridisierten sp -Elektronenbereich des Kohlenstoffatoms. Während bei den Alkanen alle vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms zum sp -Zustand hybridisiert sind (sp^3), sind es beim Äthan nur drei (sp^2) und beim Äthin nur noch zwei (sp). Die Zunahme des s-Anteils der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ist die Ursache dafür, daß in dieser Bindung in der Reihenfolge Äthan, Äthen, Äthin die Bindungslänge abnimmt und die Polarität ansteigt. Die Polarität der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen im Äthin ist so groß, daß die Wasserstoffatome leicht durch bestimmte einbindige Atome, wie Cu^I und Ag , substituiert werden können. Die für einen Kohlenwasserstoff außerordentlich hohe Löslichkeit des Äthins in Wasser ist auf die gleiche Ursache zurückzuführen. 100 g Wasser lösen bei $20^\circ C$ 100 cm^3 Äthin, aber nur $4,7\text{ cm}^3$ Äthan.

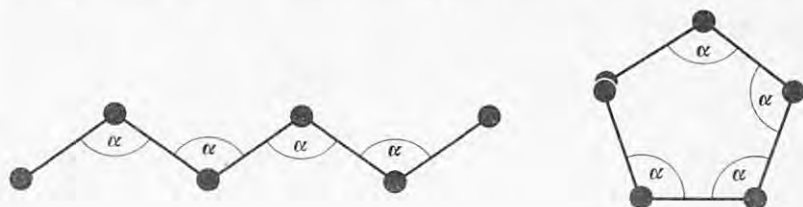
Strukturisomerie

Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlichem Molekülbau, werden als *Isomere* bezeichnet. Beruht die Isomerie auf der verschiedenartigen Verknüpfung der einzelnen Atome untereinander, so spricht man von *Strukturisomerie*.

Ein besonders übersichtliches Beispiel für die Strukturisomerie stellt der Vergleich von unverzweigten und verzweigten Alkanen mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatomen dar, da hier nur eine verschiedene Art der Verknüpfung der Kohlenstoffatome untereinander möglich ist.

Jedes Kohlenstoffatom eines Alkans ist tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen oder deren Substituenten umgeben. Während im Methan CH_4 und Äthan CH_3-CH_3 alle Wasserstoffatome gleichwertig bezüglich der Substitution einer Methylgruppe sind, gibt es bereits beim Propan $CH_3-CH_2-CH_3$ zwei verschiedene Möglichkeiten für eine solche Substitution. Erfolgt die Substitution an einer der beiden CH_3 -Gruppen, so erhält man *n*-Butan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$; erfolgt sie an der mittelständigen CH_2 -Gruppe, dann entsteht 2-Methylpropan (*i*-Butan) $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$.

Nebstehend sind die drei Pentan-Isomeren, das *n*-Pentan (Bild 16 a), das 2-Methylbutan (Bild 16 b) und das 2,2-Dimethylpropan (Bild 16 c), dargestellt. Wie beim Methan und Äthan betragen die Bindungslängen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen $0,1544\text{ nm}$ und der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen $0,1095\text{ nm}$. Da jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch von vier Atomen umgeben ist, beträgt auch der Bindungswinkel α etwa 109° . Die Kohlenstoffketten der Alkane sind daher nicht gradlinig, sondern gewinkelt angeordnet. Die folgende Abbildung gibt am Beispiel des *n*-Hexans zwei theoretisch mögliche Grenzformen wieder (maximale Linearität bzw. Biegung).



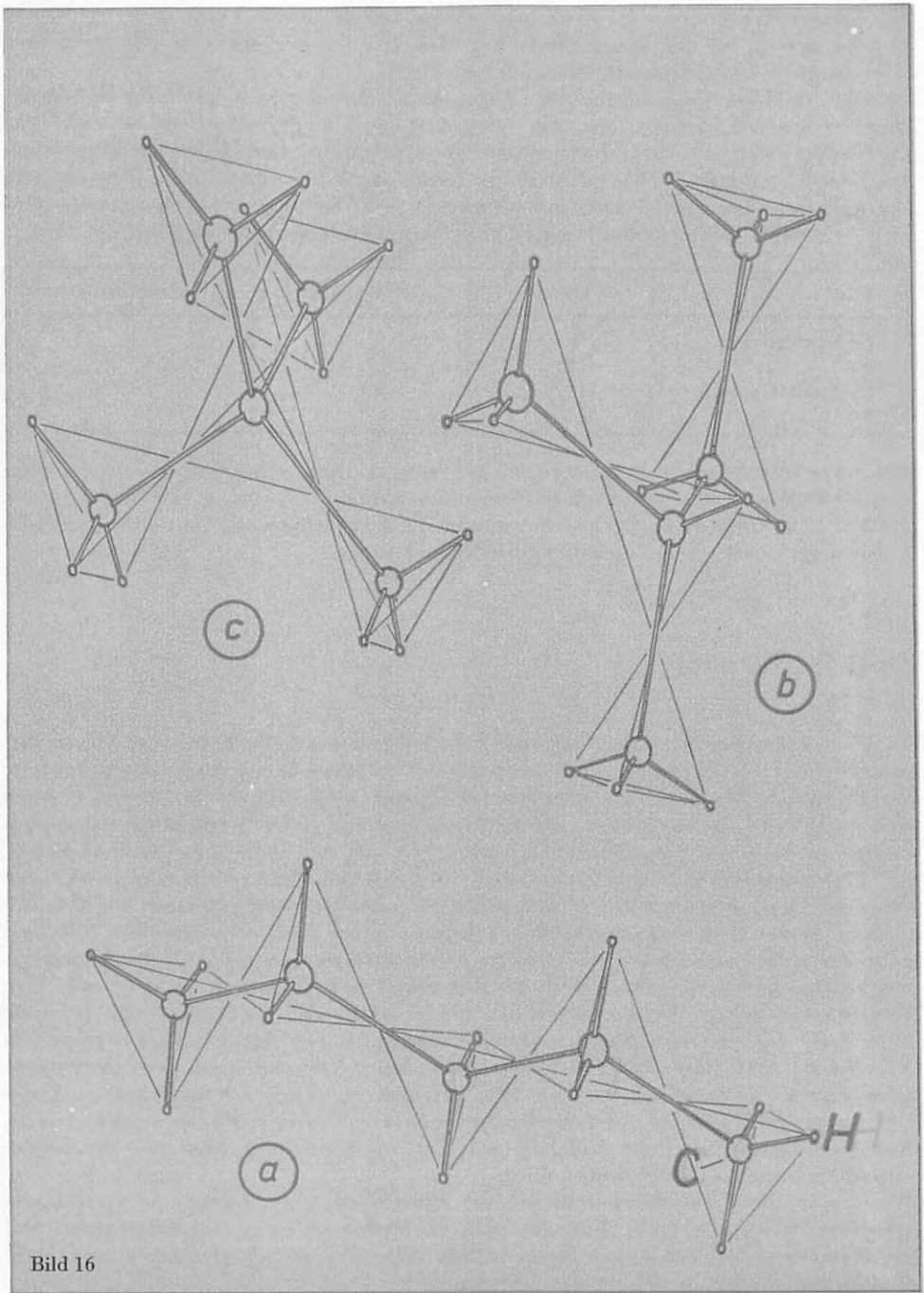


Bild 16

Die notwendige Energie für die Umwandlung von der einen Form in die andere ist äußerst gering, so daß anzunehmen ist, daß bei Raumtemperatur alle möglichen Formen gleichberechtigt nebeneinander vorliegen.

Infolge der Winkelung wächst die Länge eines Alkanmoleküls mit jeder neu hinzukommenden CH_2 -Gruppe nur um etwa 0,12...0,13 nm. Daraus erklärt sich, daß die hierbei auftretenden Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften relativ gering sind. Dies gilt in erster Linie für die höheren Alkane. Die verzweigten und unverzweigten Alkane mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome unterscheiden sich dagegen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften relativ stärker.

Verbindung	n-Pentan	2-Methylbutan	2,2-Dimethylpropan
Siedetemperatur in °C	36	28	9,4
Schmelztemperatur in °C	-131	-159	-19,8

Bei derartigen isomeren Verbindungen hat stets die Verbindung mit der unverzweigten Kohlenstoffkette die höchste Siedetemperatur, weil wegen der vorhandenen größeren Berührungsoberfläche eine maximale Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen möglich ist, die dampfdruckerniedrigend wirkt.

Optische Isomerie

In der nebenstehenden Abbildung sind zwei Formen der 2-Hydroxypropansäure dargestellt (Bild 17). Man sieht, daß das zentrale Kohlenstoffatom tetraedrisch von vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen umgeben ist. Die beiden Formen lassen sich durch eine Drehung nicht zur Deckung bringen, sondern verhalten sich zueinander wie Bild und Spiegelbild. In beiden Formen sind jedoch die Atomabstände, die Elektronenstruktur und somit auch alle innermolekularen Wechselwirkungen sowie der Energieinhalt völlig gleich, so daß sie sich – mit einer einzigen Ausnahme – in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht unterscheiden. Die Ausnahme besteht darin, daß die eine Form die Polarisationssebene des linear polarisierten Lichtes nach links, die andere um den gleichen Betrag nach rechts dreht. Man bezeichnet derartige Verbindungen als optisch-aktiv und die vorliegende Isomerie als *optische Isomerie* oder *Stereoisomerie*. Die *optische Aktivität* bei einer organischen Verbindung tritt neben anderen Fällen immer beim Vorhandensein eines *asymmetrischen Kohlenstoffatoms* auf, das von vier verschiedenen Liganden umgeben ist. Diese Bedingung erfüllt auch die 2-Hydroxypropansäure. Sind mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome in einem Molekül enthalten, so erhöht sich auch die Anzahl der optischen Isomeren dieser Verbindung.

Wenn man die Tetraedermodelle in eine Ebene projiziert, ergeben sich zwei verschiedene Strukturformeln. Befindet sich die Hydroxylgruppe auf der rechten und der Wasserstoff auf der linken Seite, spricht man von der D-Form; bei umgekehrter Anordnung handelt es sich um die L-Form.

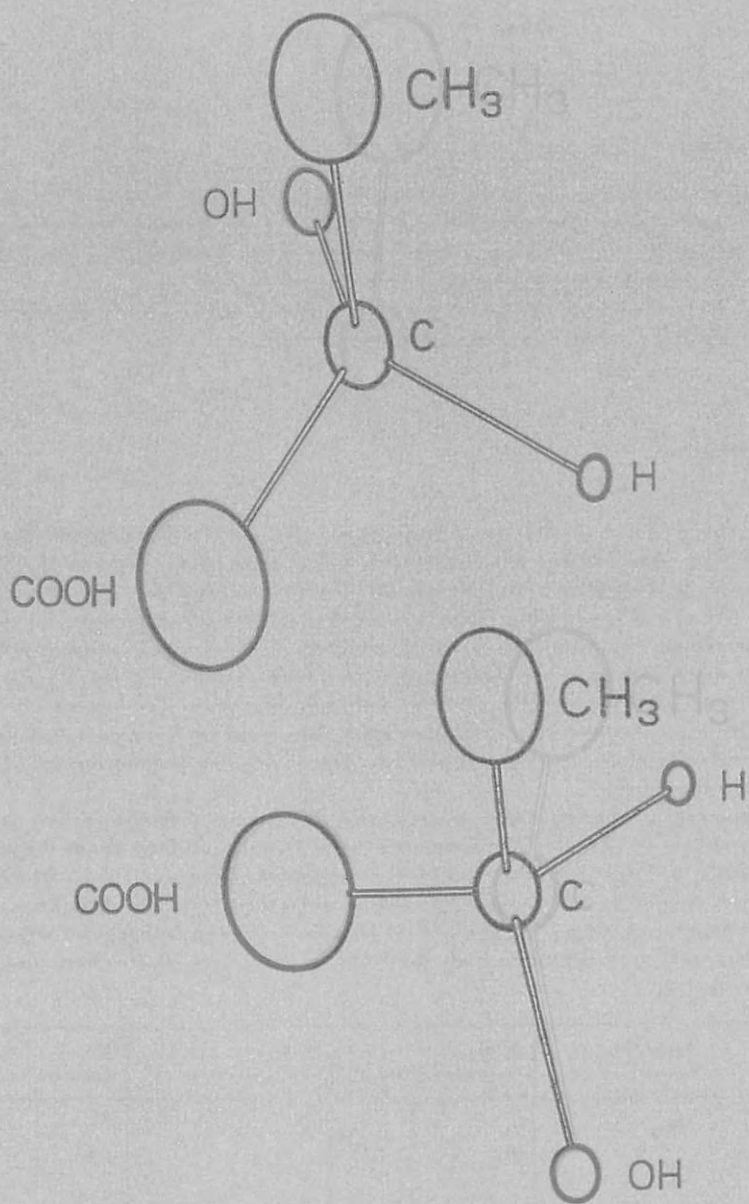
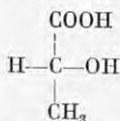
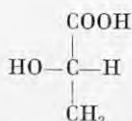


Bild 17

Der Drehsinn wird durch (+) (rechtsdrehende Form) oder (-) (linksdrehende Form) angegeben.



D(-)-2-Hydroxypropansäure



L(+)-2-Hydroxypropansäure

Ein Gemisch gleicher Teile der rechts- und linksdrehenden Form einer optisch-aktiven Verbindung ist nach außen hin optisch inaktiv und wird als *Razemat* bezeichnet. Bei der Synthese derartiger Verbindungen entsteht stets das *Razemat*, da die Bildung der rechts- und linksdrehenden Form gleich wahrscheinlich ist.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß optisch-aktive Verbindungen eine hervorragende Rolle bei allen Lebensfunktionen spielen.

Cis-trans-Isomerie

Während die beiden CH_3 -Gruppen des Äthans $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Achse drehbar sind, ist dies bei den beiden CH_2 -Gruppen des Äthens $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ nicht mehr möglich. Im Äthen sind durch die Doppelbindung die Plätze der vier Wasserstoffatome genau festgelegt. Diese Erscheinung läßt sich auch mit der Tetraedermodellvorstellung erklären. Im Tetraedermodell des Äthens berühren sich die Kohlenstofftetraeder nicht nur mit einer Spitze wie beim Äthan (s. Bild 13), sondern mit einer Kante (s. Bild 14). Wird an beiden Kohlenstoffatomen des Äthens ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt, so sind zwei isomere Formen möglich, wie die nebenstehende Darstellung zeigt (Bild 18a). Diese Art der Isomerie wird als *cis-trans-Isomerie* bezeichnet.

Die beiden Isomeren, in diesem Falle das *cis*- und das *trans*-1,2-Dichloräthen, unterscheiden sich nicht in der Art der Verknüpfung ihrer Atome, sondern durch die unterschiedliche räumliche Lage der Substituenten zueinander. Beim *cis*-1,2-Dichloräthen (Bild 18a, rechts) befinden sich beide Chloratome auf einer Seite des Moleküls, während sie sich beim *trans*-1,2-Dichloräthen (Bild 18a, links) diametral gegenüberstehen. Die beiden Isomeren unterscheiden sich deutlich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Name	Strukturformel	Siedetemperatur in °C	Schmelztemperatur in °C	Dipolmoment in D
<i>cis</i> -1,2-Dichloräthen	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	60	- 80,5	1,85
<i>trans</i> -1,2-Dichloräthen	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	48	- 50	0

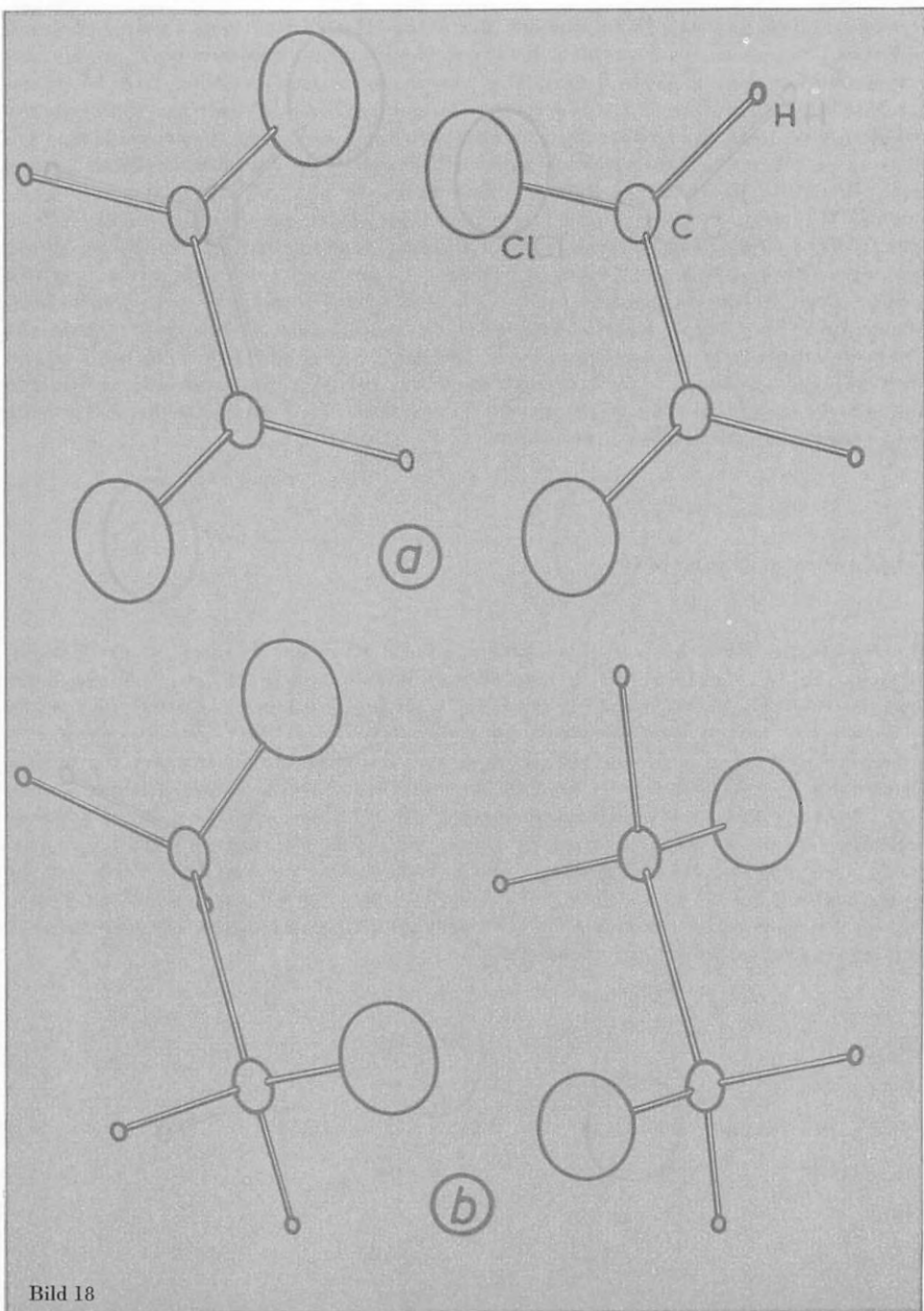


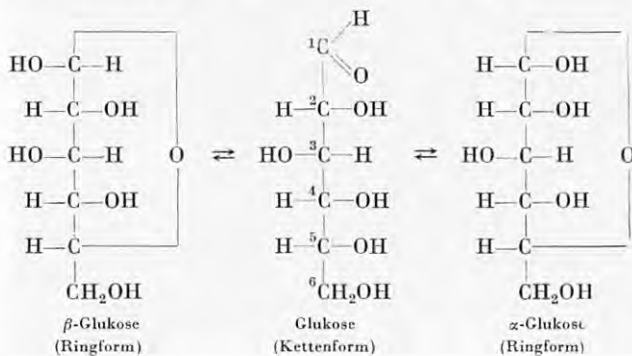
Bild 18

Der Wert Null für das Dipolmoment des *trans*-1,2-Dichloräthens kommt dadurch zustande, daß sich die einzelnen Kohlenstoff-Chlor-Bindungs Momente infolge des symmetrischen Molekülbaus gegenseitig kompensieren, während sie sich beim *cis*-1,2-Dichloräthen addieren. Im allgemeinen haben die Verbindungen mit dem höheren Dipolmoment auch die höhere Siedetemperatur, weil hier wegen der größeren Anziehung zwischen den Dipolen der einzelnen Moleküle mehr Energie zugeführt werden muß, damit die Moleküle die flüssige Phase verlassen können.

Bei der Hydrierung von *cis*- oder *trans*-1,2-Dichloräthen entsteht 1,2-Dichloräthan, $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Mit dem Verschwinden der Doppelbindung entfällt die Behinderung der freien Drehbarkeit der beiden Molekülteile umeinander, so daß die in Bild 18b dargestellten *Rotationsisomeren*, das *cis*- (Bild 18b, links) und das *trans*-1,2-Dichloräthan (Bild 18b, rechts), nicht voneinander zu trennen sind. Durch spektroskopische Untersuchungen gelang es nachzuweisen, daß das 1,2-Dichloräthan im festen Zustand bei Temperaturen unter -35°C in der *trans*-Form existiert, während sich im flüssigen und gasförmigen Zustand mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zu Gunsten der energiereicheren *cis*-Form verschiebt.

Glukose und Saccharose

Das wichtigste *Monosacharid*, die Glukose, existiert in zwei Formen, in der Kettenform und in der Ringform, die miteinander im Gleichgewicht stehen. In fester Form liegt ausschließlich die Ringform vor. In wäßriger Lösung ist das Gleichgewicht zwischen Kettenform und Ringform weitgehend nach der Seite der Ringform verschoben. Der Sechsering bildet sich dadurch, daß das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Kohlenstoffatoms 5 an das Sauerstoffatom des Kohlenstoffatoms 1 wandert. Dadurch können zwei isomere Formen der Glukose entstehen, die α -Glukose und die β -Glukose. Den Unterschied bringt man formelmäßig dadurch zum Ausdruck, daß man die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 1 bei der α -Form auf die rechte und bei der β -Form auf die linke Seite schreibt. Diese Gruppe wird im Gegensatz zu den anderen *alkoholischen* Hydroxylgruppen als *glykosidische* Hydroxylgruppe bezeichnet. Sie ist besonders reaktionsfähig.



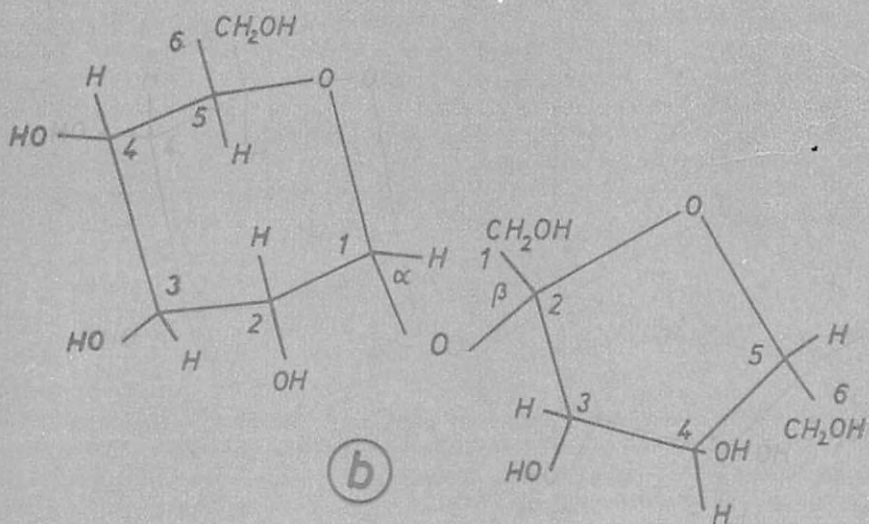
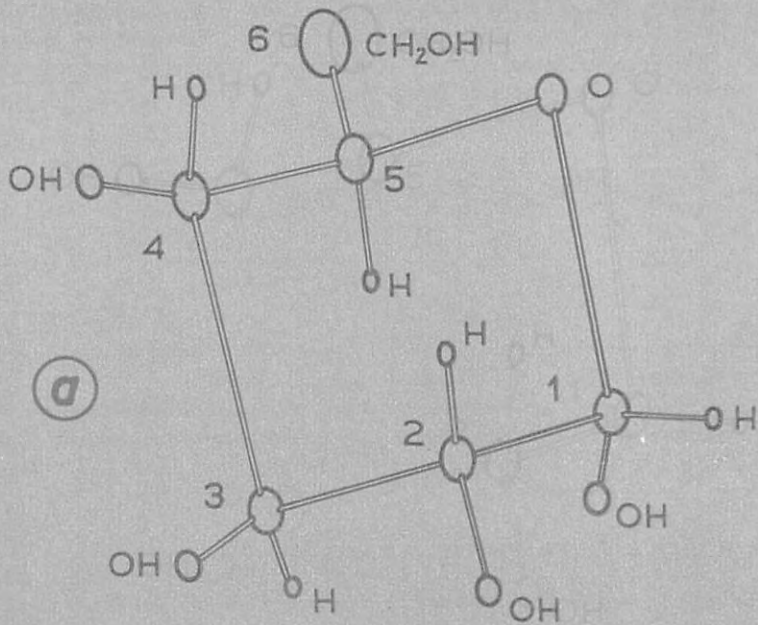
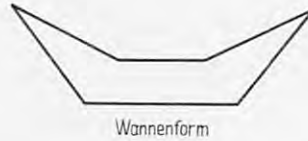


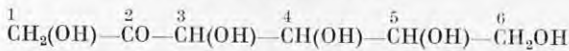
Bild 19

An einem Kalottenmodell der ringförmig gebauten Glukose kann man sich anschaulich davon überzeugen, daß der Ring nicht eben sein kann. Ein nicht ebener Sechsring kann in zwei räumlichen Anordnungen vorliegen, in der *Wannenform* und in der *Sesselform*. Die Bildung der Sesselform ist meist begünstigt, weil diese infolge ihrer höheren Symmetrie die energieärmere Form darstellt. Die Abbildung 19a zeigt die α -Glukose in der Sesselform.



Disaccharide entstehen durch Verknüpfung von zwei Monosaccharidmolekülen unter Austritt eines Moleküls Wasser: $2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$.

Das bekannteste Disaccharid, die Saccharose, ist aus je einem Molekül α -Glukose und β -Fruktose zusammengesetzt. Ebenso wie bei der Glukose liegen bei der Fruktose Ketten- und Ringform im Gleichgewicht nebeneinander vor. Die Kettenform der Fruktose hat die Strukturformel:



Der Ringschluß erfolgt durch Wanderung des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe des Kohlenstoffatoms 6 an das Sauerstoffatom des Kohlenstoffatoms 2. In der Saccharose liegt das Fruktosemolekül jedoch nicht als Sechsring, sondern als Fünfring vor. Der Fünfring, der vermutlich eben ist, kommt dadurch zustande, daß das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Kohlenstoffatoms 5 an das Sauerstoffatom des Kohlenstoffatoms 2 wandert. Die Verknüpfung der Fruktose mit der Glukose erfolgt über die Hydroxylgruppen des Kohlenstoffatoms 2 der β -Fruktose und des Kohlenstoffatoms 1 der α -Glukose (Bild 19b). Da die Karbonylgruppen beider Monosaccharide infolge Bildung der Sauerstoffbrücke verschwinden, fehlen bei der Saccharose typische Eigenschaften der Monosaccharide, wie beispielsweise das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung.

Amylose und Zellulose

In Analogie zu dem Disaccharid Saccharose sind auch die beiden wichtigen *Poly-saccharide* Stärke und Zellulose aus Monosaccharidmolekülen aufgebaut. Während jedoch die Saccharose aus je einem Molekül Glukose und Fruktose zusammengesetzt ist, bestehen Stärke und Zellulose nur aus Glukosemolekülen. Die Stärke enthält etwa 80...90% Amylopektin als Hüllsubstanz und etwa 10...20% Amylose. In diesem Abschnitt soll nur auf die Struktur von Amylose und Zellulose eingegangen werden. Die Verknüpfung der Glukosemoleküle erfolgt stets über die glykosidische Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 1 des einen Glukosemoleküls mit der alkoholischen Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 4 des nächstfolgenden Glukosemoleküls. Dieser

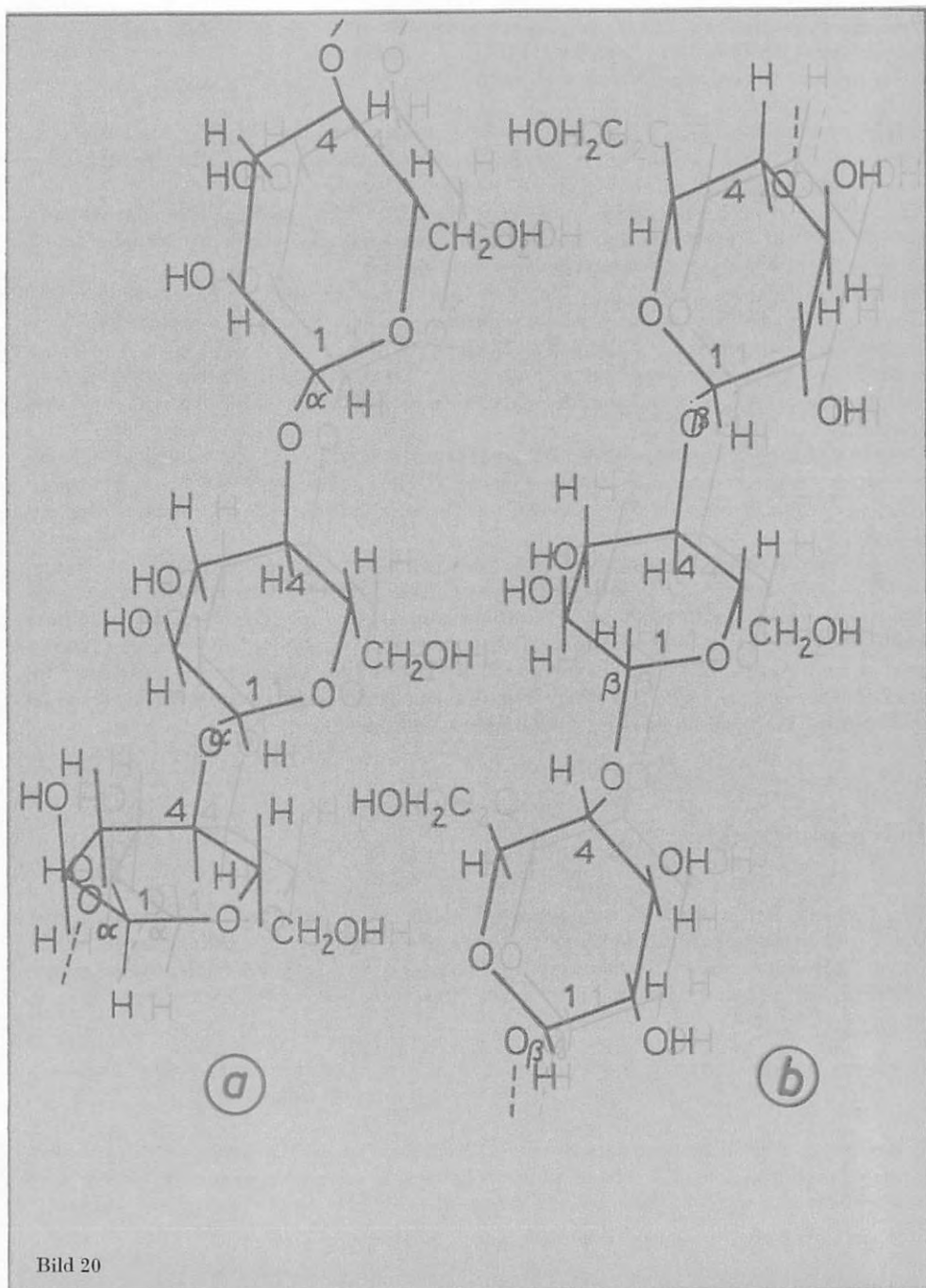


Bild 20

Vorgang dehnt sich auf sehr viele Glukosemoleküle aus. Es entsteht ein unverzweigtes Makromolekül der Summenformel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Da sich jedes Glukosemolekül mit zwei anderen Glukosemolekülen verbindet, tritt ein Molekül Wasser je Glukosemolekül aus.

Infolge der großen Molekülmasse (Amylose etwa 10000 bis 50000, Zellulose etwa 300000 bis 500000) haben derartige Polysaccharide völlig andere physikalische und chemische Eigenschaften als die Mono- und Disaccharide.

Auf Seite 43 sind Bruchstücke eines Amylose- (Bild 20 a) und Zellulose-Makromoleküls (Bild 20 b) stark vereinfacht dargestellt. So wurde beispielsweise auf die sesselförmige Darstellung der Glukosemoleküle verzichtet.

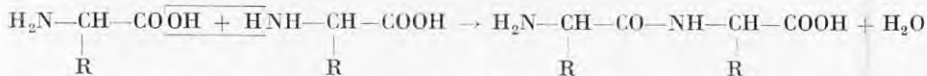
Die beiden Polysaccharide zeigen Unterschiede in der Art der Verknüpfung der Glukosemoleküle. Während die Glukosemoleküle in der Amylose α -glukosidisch verknüpft sind, sind sie in der Zellulose β -glukosidisch miteinander verbunden. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Amylose und Zellulose sind auf diese verschiedenartige Verknüpfung der Glukosemoleküle in beiden Stoffen zurückzuführen.

Das Zellulosemolekül ist durch die alternierende Stellung der Sauerstoffbrücken faserartig langgestreckt. Die Zellulosefasern stellen Bündel der langen Kettenmoleküle dar. Zellulose ist in Wasser und verdünnten Säuren und Laugen völlig unlöslich.

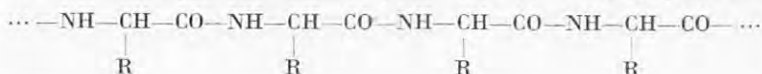
Die Glukosemoleküle in der Amylose sind durch gleichsinnig angeordnete Sauerstoffbrücken verknüpft, so daß das Makromolekül keinesfalls langgestreckt ist, sondern – je nach den herrschenden Bedingungen – verschiedene Formen annehmen kann. Amylose ist im Gegensatz zur Zellulose in Wasser kolloid löslich. Das Amylopektin und das Glykogen (Polysaccharid des tierischen Organismus) besitzen eine ähnliche Struktur wie die Amylose. Ihre Makromoleküle sind jedoch stark verzweigt und stellen daher mehr oder weniger kuglige Gebilde dar.

Polypeptidstruktur

Die *Polypeptide* sind die Bausteine der Eiweiße und bestehen aus 2-Aminosäuren. Die Peptidbildung kommt dadurch zustande, daß die basische Aminogruppe $-NH_2$ einer Aminosäure unter bestimmten Bedingungen mit der sauren Karboxylgruppe $-COOH$ einer zweiten Aminosäure unter Wasserabspaltung reagiert. Dadurch entsteht ein Dipeptid.



R bedeutet hier Wasserstoffatom oder Alkylrest. Da sich jedoch nicht nur zwei, sondern mehrere Aminosäuremoleküle auf diese Weise miteinander verbinden können, entstehen gegebenenfalls lange Ketten, die als Polypeptide bezeichnet werden.



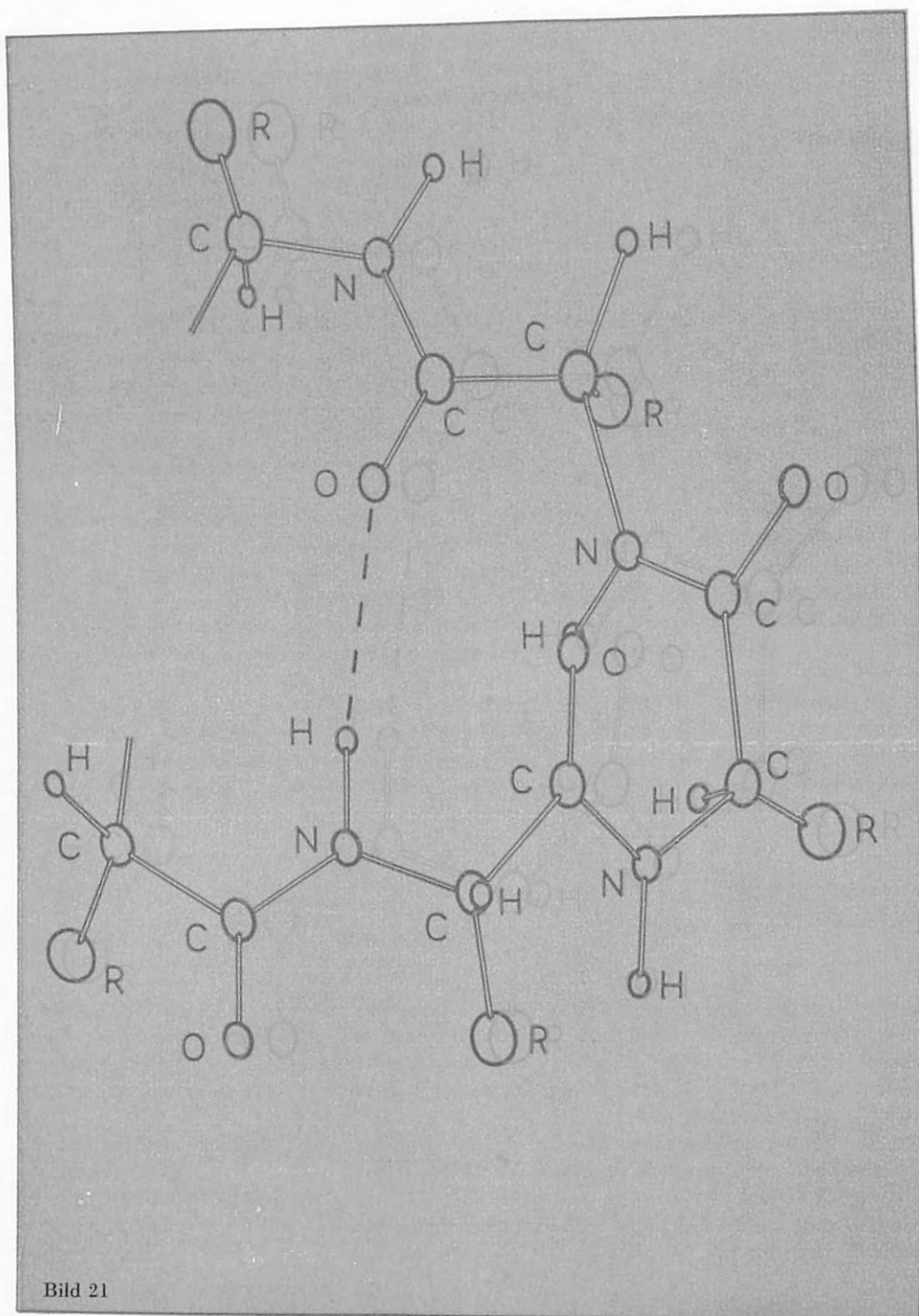
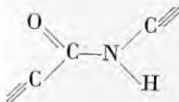


Bild 21

Die geometrische Struktur der Polypeptide konnte durch Röntgenstrukturanalyse zumindest teilweise aufgeklärt werden. Die charakteristische Atomgruppe CO-NH ist eben angeordnet, und die Bindungsrichtungen der Kohlenstoff-Sauerstoff- und der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung, die in *trans*-Stellung zueinander stehen, verlaufen parallel.



Das Wasserstoffatom betätigt außer seiner Bindung zum Stickstoff noch eine weitere Bindung zum Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eines anderen Aminosäurerestes. Diese *Wasserstoffbrückenbindung* bewirkt eine bedeutende Verfestigung des Makromoleküls. Da das Auftreten einer derartigen Bindung mit einem Energiegewinn von jeweils 7...8 kcal verbunden ist, kann man annehmen, daß in den Polypeptiden aus energetischen Gründen die maximale Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet ist.

Infolge der linearen NH...OC-Bindung sind nicht nur verschiedene ebene, sondern auch schraubenförmige Polypeptidstrukturen möglich. In der Abbildung 21 ist ein Abschnitt einer Helix¹-Verbindung dargestellt. Eine Windung besteht aus etwa 3,6 Aminosäureresten. Die Wasserstoffbrückenbindungen verbinden jeweils eine NH-Gruppe mit der CO-Gruppe des drittnächsten Aminosäurerestes. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Atome beziehungsweise Atomgruppen einer Windung eingezeichnet.

Es ist anzunehmen, daß eine derartige Struktur zum Beispiel in den Proteinen des α -Keratin-Typs vorliegt, die in den Haarsubstanzen vorkommen. Derartige Proteine können um etwa 100% gestreckt werden, was durch die Schraubenstruktur erklärt werden kann. Vermutlich sind im α -Keratin sieben derartige Polypeptidketten wie die einzelnen Stränge eines Kabels ineinander gewunden.

Phenoplastvernetzung

Die meisten Makromoleküle bestehen aus Bausteinen, die zwei reaktionsfähige Atome oder Atomgruppen besitzen und sich infolgedessen mit zwei Nachbarmolekülen verbinden können. Derartige difunktionelle Bausteine vermögen Ketten oder Ringe zu bilden, wobei letztere in der Chemie der makromolekularen Verbindungen von untergeordneter Bedeutung sind.

Bei der Phenoplast-Herstellung dient neben Methanal das Phenol als Ausgangsstoff, das nicht nur zwei, sondern drei reaktionsfähige Atome besitzt, also trifunktionell ist. Die drei Wasserstoffatome, die in 1,2- und 1,4-Stellung zur Hydroxylgruppe stehen, können mit Methanal unter bestimmten Reaktionsbedingungen reagieren, wie auf Seite 48 zu sehen ist.

¹ Helix (grch.) Schraubenlinie.

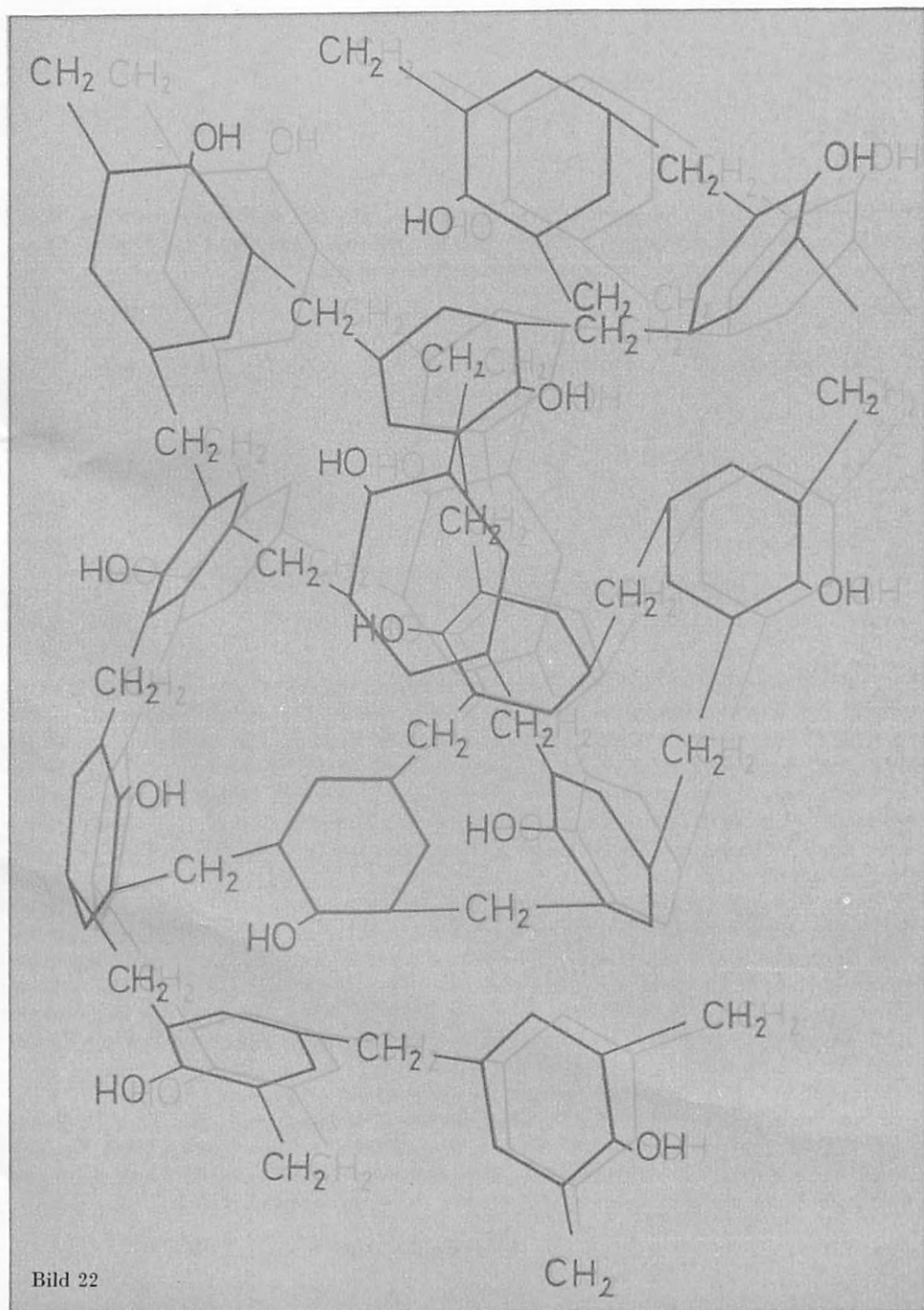


Bild 22

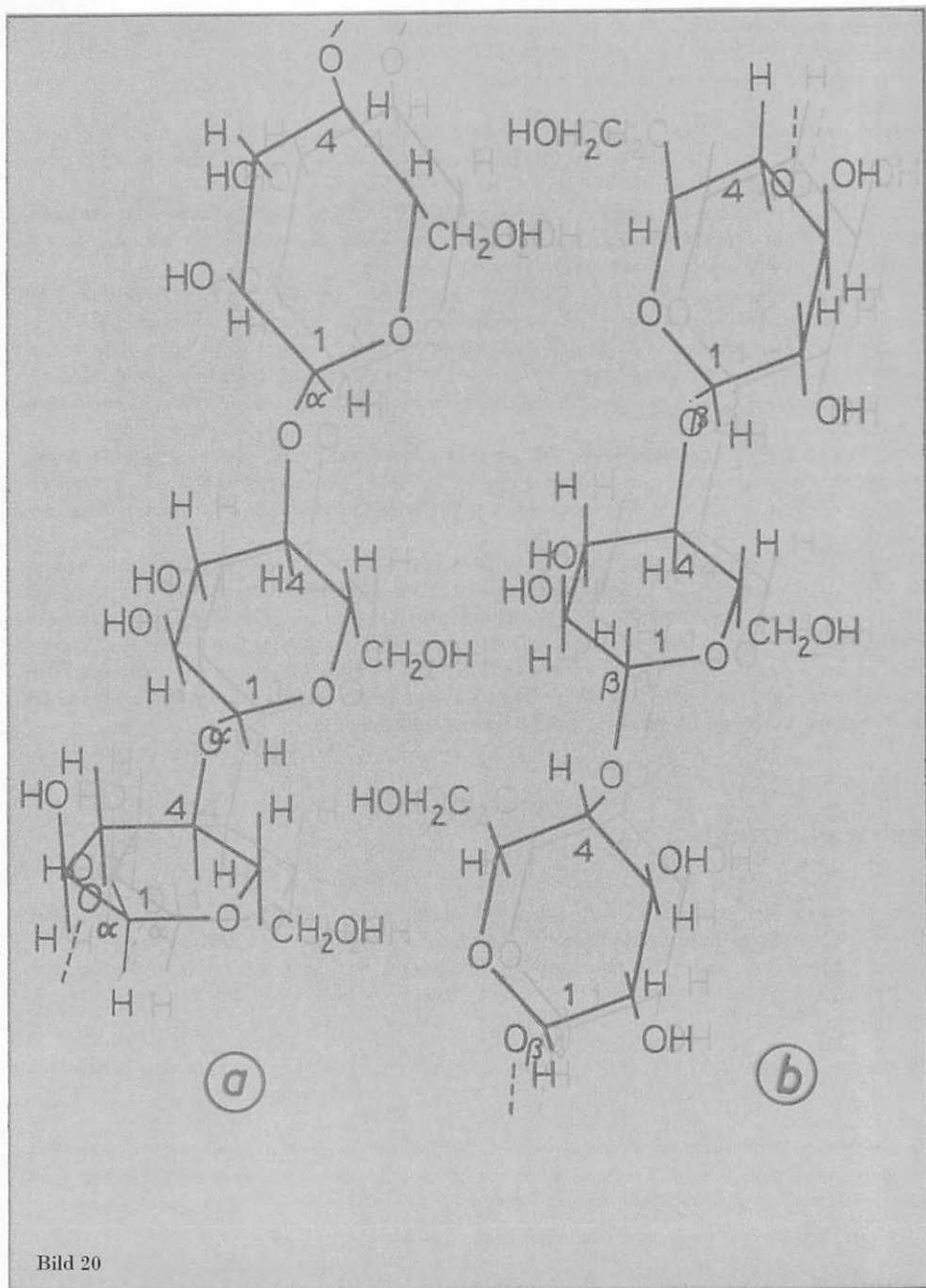


Bild 20

Vorgang dehnt sich auf sehr viele Glukosemoleküle aus. Es entsteht ein unverzweigtes Makromolekül der Summenformel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Da sich jedes Glukosemolekül mit zwei anderen Glukosemolekülen verbindet, tritt ein Molekül Wasser je Glukosemolekül aus.

Infolge der großen Molekülmasse (Amylose etwa 10000 bis 50000, Zellulose etwa 300000 bis 500000) haben derartige Polysaccharide völlig andere physikalische und chemische Eigenschaften als die Mono- und Disaccharide.

Auf Seite 43 sind Bruchstücke eines Amylose- (Bild 20 a) und Zellulose-Makromoleküls (Bild 20 b) stark vereinfacht dargestellt. So wurde beispielsweise auf die sesselförmige Darstellung der Glukosemoleküle verzichtet.

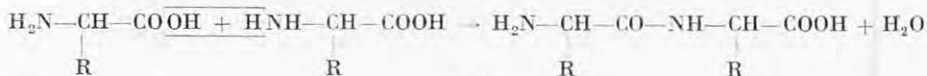
Die beiden Polysaccharide zeigen Unterschiede in der Art der Verknüpfung der Glukosemoleküle. Während die Glukosemoleküle in der Amylose α -glukosidisch verknüpft sind, sind sie in der Zellulose β -glukosidisch miteinander verbunden. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Amylose und Zellulose sind auf diese verschiedenartige Verknüpfung der Glukosemoleküle in beiden Stoffen zurückzuführen.

Das Zellulosemolekül ist durch die alternierende Stellung der Sauerstoffbrücken faserartig langgestreckt. Die Zellulosefasern stellen Bündel der langen Kettenmoleküle dar. Zellulose ist in Wasser und verdünnten Säuren und Laugen völlig unlöslich.

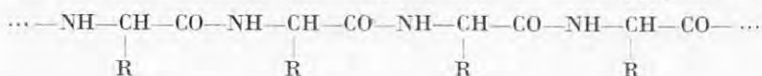
Die Glukosemoleküle in der Amylose sind durch gleichsinnig angeordnete Sauerstoffbrücken verknüpft, so daß das Makromolekül keinesfalls langgestreckt ist, sondern – je nach den herrschenden Bedingungen – verschiedene Formen annehmen kann. Amylose ist im Gegensatz zur Zellulose in Wasser kolloid löslich. Das Amylopektin und das Glykogen (Polysaccharid des tierischen Organismus) besitzen eine ähnliche Struktur wie die Amylose. Ihre Makromoleküle sind jedoch stark verzweigt und stellen daher mehr oder weniger kuglige Gebilde dar.

Polypeptidstruktur

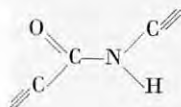
Die *Polypeptide* sind die Bausteine der Eiweiße und bestehen aus 2-Aminosäuren. Die Peptidbildung kommt dadurch zustande, daß die basische Aminogruppe $-NH_2$ einer Aminosäure unter bestimmten Bedingungen mit der sauren Carboxylgruppe $-COOH$ einer zweiten Aminosäure unter Wasserabspaltung reagiert. Dadurch entsteht ein Dipeptid.



R bedeutet hier Wasserstoffatom oder Alkylrest. Da sich jedoch nicht nur zwei, sondern mehrere Aminosäuremoleküle auf diese Weise miteinander verbinden können, entstehen gegebenenfalls lange Ketten, die als Polypeptide bezeichnet werden.



Die geometrische Struktur der Polypeptide konnte durch Röntgenstrukturanalyse zumindest teilweise aufgeklärt werden. Die charakteristische Atomgruppe CO-NH ist eben angeordnet, und die Bindungsrichtungen der Kohlenstoff-Sauerstoff- und der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung, die in *trans*-Stellung zueinander stehen, verlaufen parallel.



Das Wasserstoffatom betätigt außer seiner Bindung zum Stickstoff noch eine weitere Bindung zum Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eines anderen Aminosäurerestes. Diese *Wasserstoffbrückenbindung* bewirkt eine bedeutende Verfestigung des Makromoleküls. Da das Auftreten einer derartigen Bindung mit einem Energiegewinn von jeweils 7...8 kcal verbunden ist, kann man annehmen, daß in den Polypeptiden aus energetischen Gründen die maximale Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet ist.

Infolge der linearen NH...OC-Bindung sind nicht nur verschiedene ebene, sondern auch schraubenförmige Polypeptidstrukturen möglich. In der Abbildung 21 ist ein Abschnitt einer Helix¹-Verbindung dargestellt. Eine Windung besteht aus etwa 3,6 Aminosäureresten. Die Wasserstoffbrückenbindungen verbinden jeweils eine NH-Gruppe mit der CO-Gruppe des dritt nächsten Aminosäurerestes. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Atome beziehungsweise Atomgruppen einer Windung eingezeichnet.

Es ist anzunehmen, daß eine derartige Struktur zum Beispiel in den Proteinen des α -Keratin-Typs vorliegt, die in den Haarsubstanzen vorkommen. Derartige Proteine können um etwa 100% gestreckt werden, was durch die Schraubenstruktur erklärt werden kann. Vermutlich sind im α -Keratin sieben derartige Polypeptidketten wie die einzelnen Stränge eines Kabels ineinander gewunden.

Phenoplastvernetzung

Die meisten Makromoleküle bestehen aus Bausteinen, die zwei reaktionsfähige Atome oder Atomgruppen besitzen und sich infolgedessen mit zwei Nachbarmolekülen verbinden können. Derartige difunktionelle Bausteine vermögen Ketten oder Ringe zu bilden, wobei letztere in der Chemie der makromolekularen Verbindungen von untergeordneter Bedeutung sind.

Bei der Phenoplast-Herstellung dient neben Methanal das Phenol als Ausgangsstoff, das nicht nur zwei, sondern drei reaktionsfähige Atome besitzt, also trifunktionell ist. Die drei Wasserstoffatome, die in 1,2- und 1,4-Stellung zur Hydroxylgruppe stehen, können mit Methanal unter bestimmten Reaktionsbedingungen reagieren, wie auf Seite 48 zu sehen ist.

¹ Helix (grch.) Schraubenlinie.

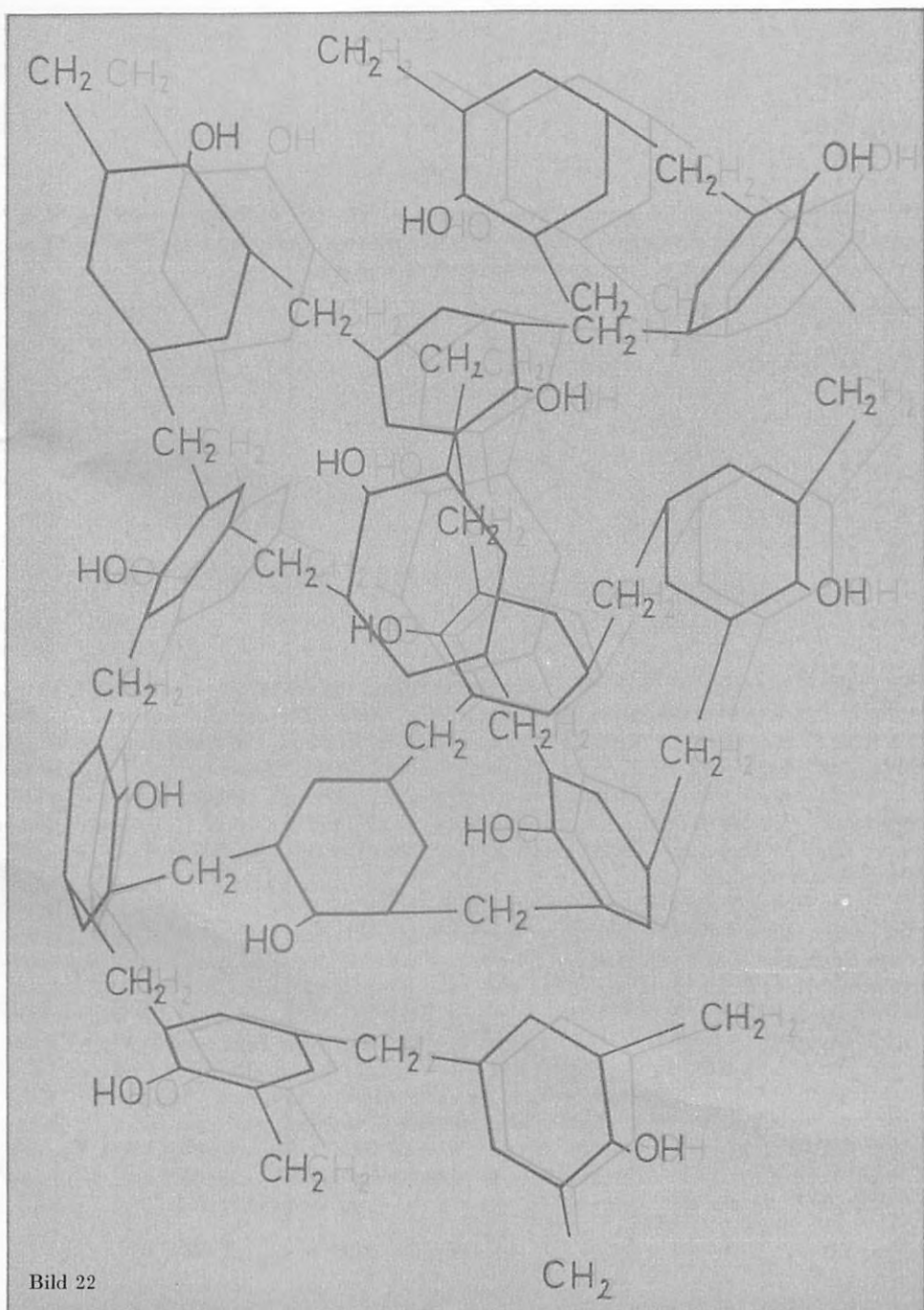
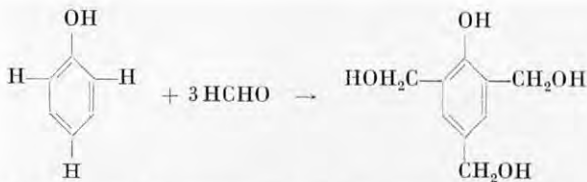
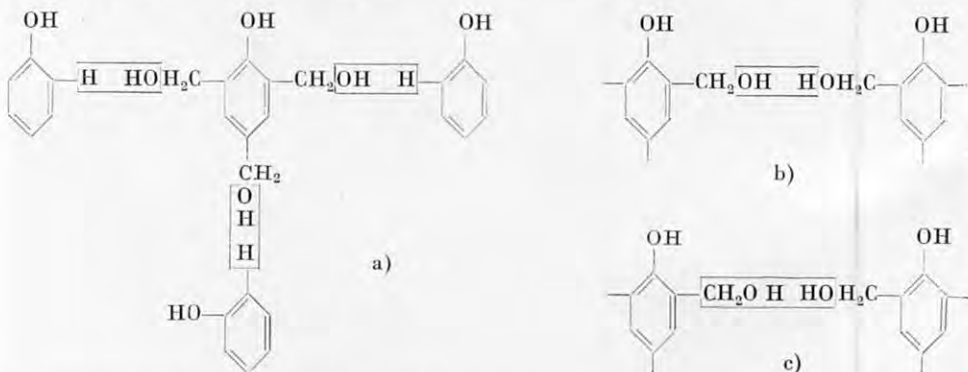


Bild 22



Ein solches hydroxymethyliertes Phenol kann nun mit drei weiteren derartigen Molekülen oder mit Phenol reagieren. Dabei tritt bei jeder Verknüpfung ein Molekül Wasser, im Fall c) zusätzlich noch ein Molekül Methanal aus.



In entsprechender Weise läuft die *Polykondensation* dann weiter, bis zuletzt ein Makromolekül mit Verknüpfungen in allen drei Dimensionen entstanden ist. Die angeführten Reaktionen dürfen nur als Schemata aufgefaßt werden. Die tatsächlichen Reaktionsverhältnisse sind infolge der Vielzahl der gegebenen Möglichkeiten und Reaktionsbedingungen viel umfassender. Anstelle des Phenols können auch Phenolabkömmlinge eingesetzt werden, die eine oder zwei Methylgruppen in 1,3- beziehungsweise 1,3,5-Stellung zur Hydroxylgruppe besitzen (z. B. 3-Methylphenol oder 3,5-Dimethylphenol).

Die letzte Phase der Polykondensation wird als Aushärtung bezeichnet. Das Phenoplast-Endprodukt enthält keine reaktionsfähigen Stellen mehr, ist unlöslich, unschmelzbar und nicht verformbar. Diesen in vielerlei Hinsicht positiven Eigenschaften verdanken die Phenoplaste unter anderem ihre vielseitigen Einsatzmöglichkeiten. Allerdings sind diese Eigenschaften auch die Ursache dafür, daß sich für die Makromoleküle keine eindeutige Struktur angeben läßt, da es für derartige Stoffe bis jetzt keine geeigneten Untersuchungsmethoden gibt. So ist zum Beispiel nicht gewährleistet, daß bei der Polykondensation an allen theoretisch möglichen Stellen CH_2 -Brücken entstehen beziehungsweise alle zunächst vorhandenen $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ -Brücken in CH_2 -Brücken umgewandelt werden. Wegen der absoluten Unlöslichkeit ist auch die Molekülmasse nicht bestimmbar. Die Abbildung 22 auf Seite 47 kann daher sowohl formel- als auch strukturmäßig nur ein Schema wiedergeben.