

horigen sp^3 -Hybridorbitale, d. h. es bildet sich ein sp^3 - sp^3 - σ -Molekülorbital. Da die sp^3 -Hybridorbitale des Kohlenstoffs weiter reichen als die $1s$ -Orbitale des Wasserstoffs, sind CC- σ -Bindungen länger (154 pm) als CH- σ -Bindungen (109 nm, Abb. 1.15).



Abb. 1.15. Bindungslängen (Atomabstände), Bindungswinkel und σ -Bindungen des Ethans

1.7.3 CC-Doppelbindung

Ethen (Ethylen, $H_2C=CH_2$) ist der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer CC-Doppelbindung, ein *ebenes Molekül* mit HCH- und HCC-Bindungswinkeln von rund 120° , wie die Molekülmodelle in Abb. 1.16 zeigen.

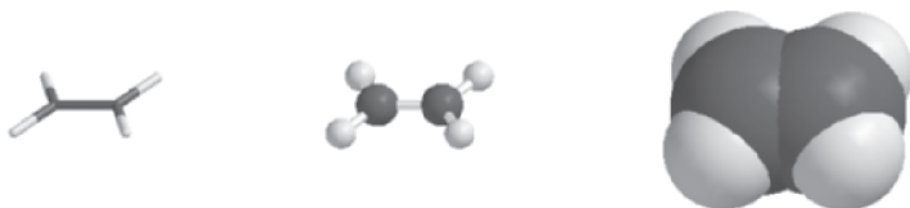


Abb. 1.16. Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethens

Die Kohlenstoff-Hybridorbitale, welche die Geometrie des Ethens erklären, müssen demnach koplanar sein und einen Interorbitalwinkel von 120° einschließen. Die sp^2 -Hybridorbitale des Kohlenstoffs erfüllen diese Voraussetzungen. Sie bilden die fünf σ -Bindungen des Ethens (Abb. 1.17): Zwei von den bindenden C-Atomen ausgehende sp^2 -Hybridorbitale überlappen zur CC- σ -Bindung des Ethens und bilden ein sp^2 - sp^2 - σ -Molekülorbital. Die vier an beiden C-Atomen verbleibenden sp^2 -Hybridorbitale überlappen mit den $1s$ -Orbitalen von vier Wasserstoff-Atomen zu den vier CH- σ -Bindungen. Liegen diese fünf σ -Bindungen auf einer Ebene (Abb. 1.17 a-c), so können die senkrecht auf dieser Ebene stehenden, nicht hybridisierten, koaxialen $2p$ -Orbitale beider C-Atome optimal seitlich überlappen (Abb. 1.17 b). Diese Überlappung führt zu einer π -Bindung, wobei sich die π -Elektronenwolke über und unter der Molekülebene verteilt. Dabei ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen im Überlappungsbereich über und unter dem Zentrum der CC-Bindung am höchsten (Abb. 1.17 c).

Die CC-Doppelbindung besteht demnach aus einer CC- σ -Bindung (sp^2 - sp^2 -Überlappung, sp^2 - sp^2 - σ -MO) und einer CC- π -Bindung (seitliche p - p -Überlappung, p - p - π -MO). Sie ist kürzer (134 pm) als die CC-Einfachbindung (154 pm). Auch dies leuchtet ein, da sp^2 -Orbitale nicht ganz so weit wie sp^3 -Orbitale reichen (Tab. 1.2), und die zur π -Bindung notwendige seitliche Überlappung von p -Orbitalen nur möglich ist, wenn die bindenden C-Atome genügend dicht zusammenrücken. Durch die hohe Elektronendichte zwischen den

beiden C-Atomen werden die CH- σ -Molekülorbitale etwas abgestoßen, was den HCH-Bindungswinkel geringfügig komprimiert.

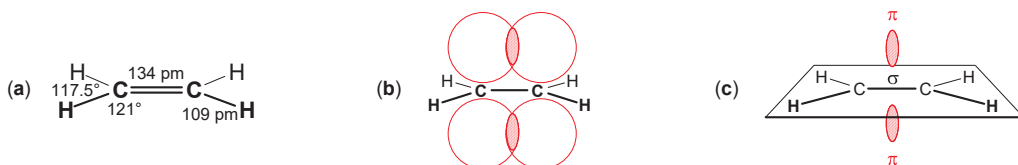


Abb. 1.17. Ethen-Molekül: (a) Geometrie, σ -Bindungsebene; (b) überlappende p-Orbitale senkrecht zur Ebene der σ -Bindungen; (c) Bereiche höchster Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen im resultierenden π -Molekülorbital

1.7.4 CC-Dreifachbindung

Ethin (Acetylen, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer CC-Dreifachbindung, ist ein *stabförmiges (lineares) Molekül* mit dem HCC-Bindungswinkel 180° (Abb 1.18).



Abb. 1.18. Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethins

Die lineare Molekülgeometrie erklärt sich, indem die bindenden C-Atome sp -Hybridorbitale bereitstellen, deren Endüberlappung zu einem σ -Molekülorbital ($sp-sp-\sigma$ -MO) und damit zur CC- σ -Bindung des Ethins führt. An jedem C-Atom bleibt dann noch ein sp -Orbital, welches mit dem Wasserstoff- $1s$ -Orbital zum CH- σ -Orbital ($sp-sp-\sigma$ -MO) überlappt. Die seitliche Überlappung der beiden an jedem C-Atom noch verfügbaren $2p$ -Orbitale (Abb. 1.19) erzeugt zwei π -Molekülorbitale ($p-p-\pi$ -MO), deren π -Elektronenwolken die CC- σ -Bindung oben und unten sowie vorn und hinten umschließen (Abb. 1.19).

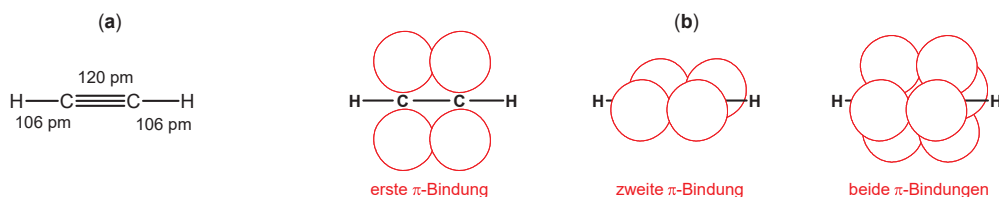


Abb. 1.19. Ethin-Molekül: (a) lineare Geometrie und Atomabstände; (b) Überlappung der p-Orbitale zu zwei π -Molekülorbitalen (zur besseren Übersicht sind die Überlappungsbereiche nicht schraffiert)

Eine CC-Dreifachbindung besteht also aus einer CC- σ -Bindung und zwei CC- π -Bindungen, welche aus der Überlappung von zwei Paaren senkrecht aufeinander stehender 2p-Orbitale resultieren. Da die Ausdehnung von sp^x -Hybridorbitalen nach Tab. 1.2 mit wachsendem s-Charakter abnimmt (in der Folge $sp^3 > sp^2 > sp$), werden die CC-Atomabstände mit zunehmender Bindungsordnung (Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung) kürzer:

C—C : 154 pm
 sp^3-sp^3

C=C : 134 pm
 sp^2-sp^2

C \equiv C : 120 pm
 $sp-sp$

1.8 Reaktive Zwischenstufen

Organische Reaktionen werden über *reaktive Zwischenstufen* wie *Radikale*, *Ionen* und *Carbene* formuliert. Diese Zwischenstufen können meist nicht isoliert, jedoch oft mit physikalischen Methoden nachgewiesen werden.

1.8.1 Methyl-Radikal

Wird eine σ -Bindung so gespalten, dass beiden Bindungspartnern je ein ungepaartes Elektron zukommt (*Homolyse*), so entstehen zwei *Radikale* als Molekülfragmente mit ungepaarten Elektronen. Die Homolyse einer CH-Bindung des Methan-Moleküls liefert z. B. ein Methyl-Radikal ($\cdot\text{CH}_3$) und ein Wasserstoff-Radikal ($\cdot\text{H}$, H-Atom):



Der vom ungepaarten Elektron herrührende *Paramagnetismus* des Methyl-Radikals lässt sich nachweisen, z. B. durch Elektronenspinresonanz. Spektroskopische Messungen zeigen, dass das Methyl-Radikal eben gebaut ist, wobei die HCH-Bindungswinkel 120° betragen (Abb. 1.20 a). Diese Geometrie passt zu einem sp^2 -hybridisierten C-Atom.

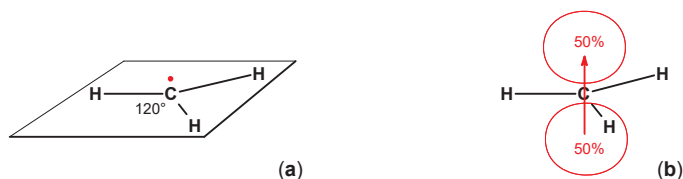


Abb. 1.20. Methyl-Radikal: (a) Skelett; (b) Verteilung des ungepaarten Elektrons

Die CH-Bindungen entstehen durch Überlappung der Kohlenstoff- sp^2 -Hybridorbitale mit je einem 1s-Orbital der drei H-Atome. Das ungepaarte Elektron besetzt dann das nicht hybridisierte 2p-Orbital senkrecht zur CH_3 -Ebene (Abb. 1.20 b). Diese exponierte Elektronenwolke erklärt die Kurzlebigkeit (etwa 10^{-8} s), mithin die Reaktivität des Methyl-Radikals.

1.8.2 Methyl-Ionen

Die *Heterolyse* des Ethan-Moleküls führt formal zum *Methyl-Kation* und *Methyl-Anion*:

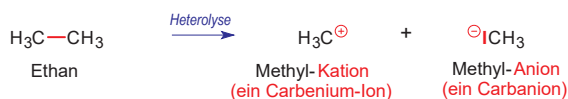


Abb. 1.21 skizziert zusammenfassend die Bildung radikalischer und ionischer Zwischenstufen durch formale *homolytische* und *heterolytische* Spaltungen des Methan- und Ethan-Moleküls.

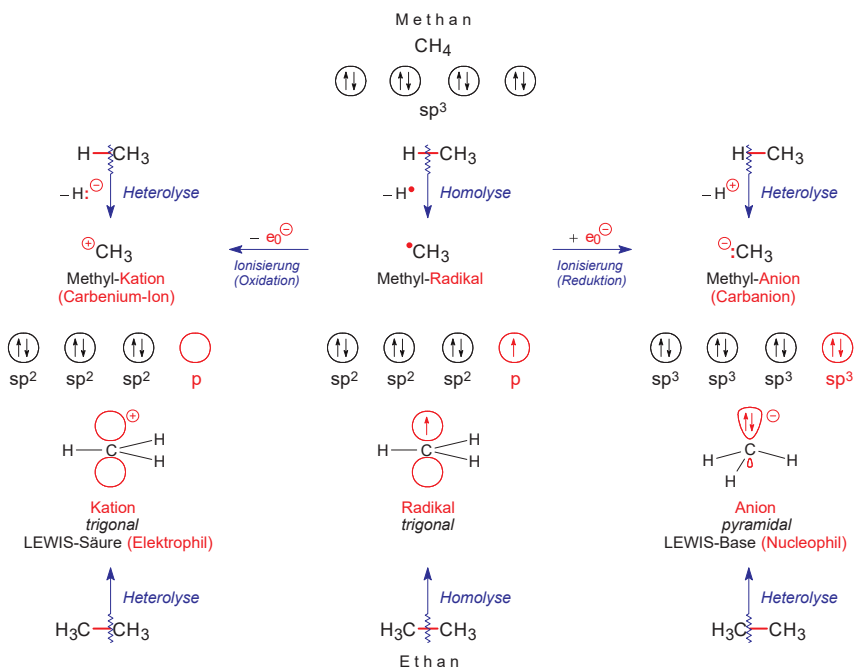


Abb. 1.21. Formale Bildung reaktiver Zwischenstufen aus Methan und Ethan

Das *Methyl-Kation* $\text{H}_3\text{C}^{\oplus}$, der einfachste Vertreter der *Carbenium-Ionen*, ist aufgrund spektroskopischer Messungen eben. Die Molekülorbitale gleichen also denen des Methyl-Radikals (Abb. 1.20 b); jedoch bleiben die p-Orbital-Hälften über und unter der CH₃-Ebene unbesetzt (Abb. 1.21). Daher sind Carbenium-Ionen ausgeprägte *Elektronen-Akzeptoren* (*Elektrophile*). Nach OLAH gibt es zwei Klassen von *Carbokationen*: In den ("klassischen") *Carbenium-Ionen* hat das positiv geladene C-Atom die Koordinationszahl 3 ($\text{R}_3\text{C}^{\oplus}$); davon unterscheiden sich "nichtklassische" Carbokationen mit fünf- oder vierfach koordiniertem, positiv geladenem C-Atom ($\text{R}_5\text{C}^{\oplus}$). Nichtklassische Carbenium-Ionen werden auch als *Carbonium-Ionen* bezeichnet.

Das *Methyl-Anion* ${}^{\ominus}\text{CH}_3$ ist der einfachste Vertreter der *Carbanionen*. In seinem Molekülorbital-Modell stellt das C-Atom zur Bindung der drei H-Atome drei sp³-Hybridorbitale bereit. Ein Elektronenpaar besetzt dann

das vierte sp^3 -Hybridorbital (Abb. 1.21, 1.22). Dieses nichtbindende Elektronenpaar macht das Carbanion zum *Elektronendonator* (*Nucleophil*).

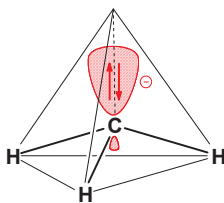


Abb. 1.22. Bindungsmodell des Methyl-Anions $^-\text{CH}_3$

1.8.3 Carbene

Erhitzt oder bestrahlt man Diazomethan, so entsteht als reaktive Zwischenstufe *Carben*, das auch als *Methylen* bezeichnet wird:

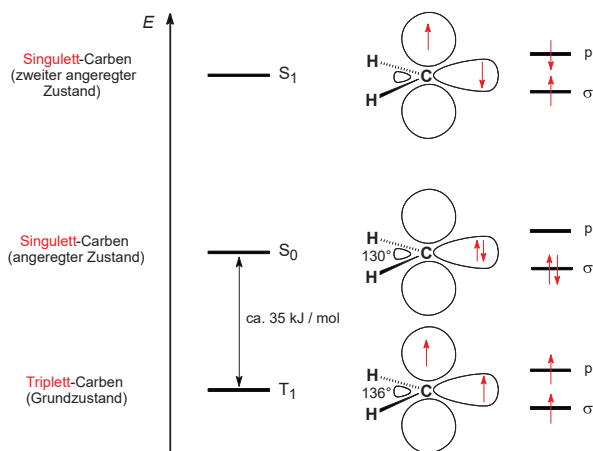
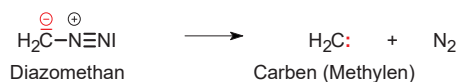


Abb. 1.23. Elektronenzustände des Carbens

Dabei lassen sich zwei Arten (Abb. 1.23) nachweisen, ein energieärmeres Carben mit HCH-Winkel von 136° und ungepaarten Elektronen (*Triplett-Carben*) sowie ein energiereicheres, reaktiveres Carben mit einem HCH-Bindungswinkel von 130° und gepaarten Elektronen (*Singulett-Carben*).

Substituierte Carbene (formuliert als $\text{R}_2\text{C:}$ oder $\text{R}_2\text{C}\text{I}$) sind hochreaktive Zwischenstufen vieler organischer Synthesen. Aufgrund ihres Elektronensextetts am C-Atom haben sie, wie die Nitrene (RN: oder RNI), ein *Elektronendefizit* am Zentralatom. Deshalb sind sie starke *Elektrophile*.

1.9 Bindung in Ammoniak und Wasser

Auch für Stickstoff mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$ und Sauerstoff ($1s^2 2s^2 2p^4$) kann sp^3 -Hybridisierung der Atomorbitale den Bindungszustand von N und O erklären. So liegen die Bindungswinkel des Ammoniaks (107°) und Wassers (105° , Abb. 1.24) in der Nähe der tetraedrischen sp^3 -Interorbitalwinkel ($109^\circ 28'$). NH- und OH-Bindungen in NH_3 (pyramidal) und H_2O (gewinkelt) resultieren demnach aus sp^3 -s-Überlappungen. Nichtbindende Elektronenpaare besetzen die restlichen sp^3 -Hybridorbitale (Abb. 1.24); in Strukturformeln werden sie als Striche oder Doppelpunkte gezeichnet.

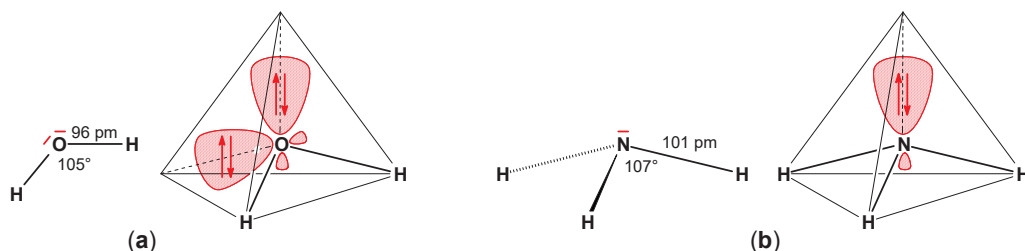


Abb. 1.24. Molekülgeometrie (Atomabstände, Bindungswinkel) von Wasser (a) und Ammoniak (b)

1.10 Polarität kovalenter Bindungen

1.10.1 Elektronegativität

Sind zwei gleiche Atome durch eine kovalente Bindung verknüpft ($H-H$, $Cl-Cl$, H_3C-CH_3), so konzentriert sich das Bindungselektronenpaar im Zentrum der Bindung beider Atome. Sind die verknüpften Atome verschieden ($H-Cl$, H_3C-Cl), so wird die Elektronenwolke unsymmetrisch, da eines der Atome (Cl) die Bindungselektronen stärker anzieht als das andere. Man nennt das Bestreben eines Atoms, Bindungselektronen anzuziehen, *Elektronegativität*.

Tab. 1.3. PAULING-Elektronegativitäten einiger Elemente

H	2.2				
Li	0.97	C	2.5	N	3.0
Na	1.0	Si	1.8	P	2.5
				S	2.5
				O	3.5
				F	4.0
				Cl	3.0
				Br	2.8
				I	2.6

Die in der organischen Chemie gebräuchlichen PAULING-Elektronegativitäten (Tab. 1.3) beziehen sich auf das elektronegativste Atom Fluor, dem der Wert 4 zugeordnet wird. Im Periodensystem nimmt die Elektronegativität von "links nach rechts" und von "unten nach oben" zu (Tab. 1.3).

1.10.2 Dipolmomente von Molekülen

Sind zwei Atome unterschiedlicher Elektronegativität gebunden, so wird das elektronegativere die Bindungselektronen an sich ziehen. Das Chlor in Chlorwasserstoff verhält sich z. B. so. Die σ -Bindung in $H-Cl$ wird

dabei polar. Man formuliert dies durch eine negative Polarisierung (δ_- oder δ^-) am Chlor- und eine entsprechend positive (δ_+ oder δ^+) am Wasserstoff-Atom.



Der Schwerpunkt der negativen Ladung liegt also nicht mehr im Zentrum der Bindung wie bei einer HH- oder CC-Verknüpfung, sondern näher beim elektronegativeren Atom. Moleküle, welche diese Eigenschaft mit HCl teilen, sind *Dipole*. Da sie einen negativeren und einen positiveren "Teil" haben, erfahren sie im elektrischen Feld ein als *Dipolmoment* bezeichnetes Drehmoment μ :



e : Elementarladung (in elektrostatischen Einheiten, $1,6 \times 10^{-19}$ C ; C: Coulomb)
 d : Abstand zwischen den Atomen unterschiedlicher Elektronegativität (in m)

Dieses bei kleineren Molekülen mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie messbare und meist in Debye-Einheiten ($1\text{D} = 3,33 \times 10^{-30}$ Cm) angegebene Dipolmoment μ ist ein vom positiven zum negativen Bindungsende gerichteter Vektor. Dipole von Molekülen richten sich im elektrischen Feld von Kondensatoren aus. Somit können Dipolmomente auch größerer organischer Moleküle über Kapazitätsänderungen eines Kondensators gemessen werden.

Enthält ein Molekül drei oder mehr Atome unterschiedlicher Elektronegativität, so ist das resultierende, permanente Dipolmoment die Vektorsumme aller Bindungsmomente, wie Abb. 1.25 am Beispiel des Wassers zeigt. Dagegen ist das resultierende Dipolmoment des Methans aus Symmetriegründen null.

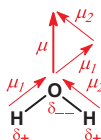
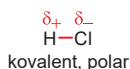
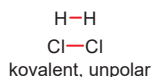


Abb. 1.25. Dipolmoment-Komponenten und resultierendes Dipolmoment des Wassers ($\mu = 1,86$ Debye)

1.10.3 Polarität von Verbindungen

Mit dem Elektronegativitätsunterschied zwischen zwei gebundenen Atomen wächst die *Polarität* der Bindung. Im Wasserstoff-Molekül (H_2) und den Halogen-Molekülen (X_2) verdichten sich die Bindungselektronen im Zentrum der Bindung; solche Verbindungen sind unpolar. Die Halogenwasserstoffe (HX) sind dagegen aufgrund des Elektronegativitätsunterschieds von H und X und des daraus resultierenden Dipolmoments polare Moleküle. Unterscheiden sich die Elektronegativitäten zu stark, so bilden sich keine kovalenten Bindungen mehr, sondern Ionen mit Edelgas-Elektronenkonfiguration, z. B. im Natriumchlorid (Na^+Cl^-). Die Elementargas-Moleküle Wasserstoff (H_2) und Chlor (Cl_2), die Halogenwasserstoffe (HX) sowie die Alkalimetallhalogenide (Na^+X^-) sind also typische Vertreter unpolarer, polarer und ionischer Verbindungen.



1.11 Interionische und intermolekulare Wechselwirkungen

Je nach Temperatur und Druck kann jede Verbindung fest, flüssig oder gasförmig vorkommen. In allen drei Aggregatzuständen hängt die Art der Wechselwirkung zwischen den Molekülen von der Natur der chemischen Bindung ab.

1.11.1 Interionische Wechselwirkung

In ionischen Verbindungen ziehen sich entgegengesetzt geladene Ionen an, und gleich geladene Ionen stoßen sich ab. Diese auf der COULOMB-Kraft K zwischen den Ionenladungen e_1 und e_2 im Abstand r

$$K = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

beruhende elektrostatische Anziehung und Abstoßung nennt man *interionische Wechselwirkung*. Die Stärke der interionischen Wechselwirkung hängt, wie die Gleichung zeigt, von der *Dielektrizitätskonstanten* (DK) ε des Mediums ab, in dem sich die Ionen befinden. Eine hohe DK schwächt die interionische Wechselwirkung.

1.11.2 Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken

Bei polaren Molekülen beruht die Wechselwirkung hauptsächlich auf der elektrostatischen Anziehung und Abstoßung entgegengesetzt bzw. gleich geladener Molekülteile. Stäbchenförmige Dipolmoleküle werden sich z. B. bevorzugt so anordnen, dass positive und negative Molekülenden abwechseln (Abb. 1.26). Dies ist ein einfacher Fall der *Dipol-Dipol-Wechselwirkung*.

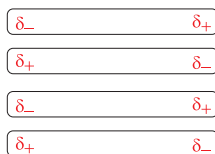


Abb. 1.26. Wechselwirkung stabförmiger Dipol-Moleküle

Viele Dipolmoleküle wie Fluorwasserstoff, Wasser und Ammoniak (HF , H_2O , H_3N) enthalten ein Wasserstoff-Atom, das an ein elektronegatives Atom (F, O, N) mit nichtbindenden Elektronenpaaren gebunden ist. Das dadurch positiv polarisierte Wasserstoff-Atom kann dann mit den nichtbindenden Elektronenpaaren benachbarter Moleküle wechselwirken, wie Abb. 1.27 am Beispiel des Wassers skizziert.

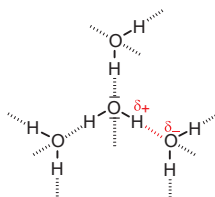


Abb. 1.27. Wasserstoffbrücken-Assoziation des Wassers

Man nennt diese starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung *Wasserstoffbrücken-Bindung* oder *Wasserstoffbrücken-Assoziation*, da viele Moleküle auf diese Weise zu "Molekülklumpen" assoziieren können. Diese sog. *Cluster* weisen aufgrund der räumlich gerichteten H-Brücken-Bindungen einen hohen Ordnungsgrad in größeren Bezirken auf.

1.11.3 Ionen-Dipol-Wechselwirkung

Löst man eine ionische Verbindung in einem Lösemittel, dessen Moleküle Dipole sind, z. B. in Wasser, so bilden sich durch Wechselwirkung zwischen Ion und Lösemittel-Dipolen hydratisierte Ionen. So umhüllen in wässriger Lösung von Natrium-Salzen sechs Wasser-Moleküle das Natrium-Kation oktaedrisch (Koordinationszahl 6) durch *Ionen-Dipol-Wechselwirkung* (Abb. 1.28).

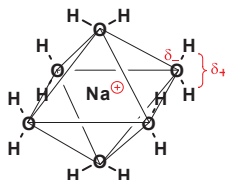


Abb. 1.28. Solvation: Hydratation eines Natrium-Ions durch Ionen-Dipol-Wechselwirkung

Diese *Hydratation* durch Wasser, allgemein die *Solvation* durch Lösemittel, beruht auf der Schwächung der interionischen Wechselwirkung durch die hohe Dielektrizitätskonstante polarer Lösemittel. Bei gelösten ionischen Verbindungen ist also neben der interionischen Wechselwirkung auch die Solvation im Spiel. Die Lösemittelmoleküle werden dabei umso stärker gebunden, je kleiner das Ion und je höher dessen Ladung ist.

1.11.4 VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung

Die mit der Molekülgröße zunehmende Anziehung und Abstoßung zwischen unpolaren Molekülen wird als *VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung* bezeichnet. Diese rein zwischenmolekularen Kräfte rühren daher, dass ein unpolares Molekül ein *momentaner Dipol* ist, da die Elektronen des Moleküls ständig in Bewegung sind, so dass innerhalb eines Augenblicks die Elektronenverteilung unsymmetrisch sein kann. Der resultierende kurzlebige Dipol induziert in einem Nachbarmolekül für einen Augenblick ein Dipolmoment. Beide Dipole können dann wechselwirken wie es Abb. 1.26 skizziert. Die Reichweite der Wechselwirkung liegt bei $r = 0.3 - 0.6 \text{ nm}$; ihre Stärke nimmt proportional zu r^{-6} ab.

Die Stärke der Wechselwirkung nimmt mit wachsender Polarität der Verbindungen zu, ist daher für ionische Verbindungen am größten. Unter den zwischenmolekularen Kräften sind Wasserstoffbrücken dabei stärker als Dipol-Dipol-, aber schwächer als Ionen-Dipol-Wechselwirkungen. VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen sind am schwächsten.

1.12 Physikalische Eigenschaften, Acidität und Basizität

1.12.1 Kristallgitter

Man unterscheidet *amorphe* von *kristallinen* Verbindungen. Amorph nennt man eine Verbindung, wenn ihre Teilchen im festen Zustand ohne erkennbare Regelmäßigkeit angeordnet sind. In einer kristallinen Verbindung ordnen sich die Ionen oder Moleküle dagegen regelmäßig zu einem Ionen- bzw. Molekülgitter an. Während Ionengitter durch starke COULOMB-Kräfte zusammengehalten werden, wirken in Molekülgittern die weit aus schwächeren Dipol-Dipol- und VAN-DER-WAALS-Kräfte. Auf diesen Unterschieden beruhen z. B. die sehr viel höheren Schmelzpunkte ionischer im Vergleich zu kovalenten Verbindungen.

1.12.2 Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit

Die am einfachsten messbaren physikalischen (thermodynamischen) Eigenschaften einer Verbindung sind *Schmelzpunkt*, *Siedepunkt* und *Löslichkeit*.

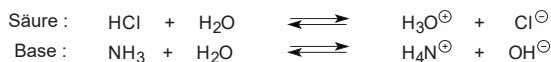
Der *Schmelzpunkt* ist die für jede Verbindung charakteristische Temperatur, bei welcher sich feste und flüssige Phase im Gleichgewicht befinden. Bei dieser Temperatur kompensiert die thermische Energie der Teilchen die vom Bindungstyp abhängigen Gitterkräfte. Je größer diese Kräfte sind, desto mehr Energie wird zu ihrer Überwindung notwendig sein. Insofern reflektiert die Höhe des Schmelzpunkts die Stärke der Gitterkräfte. *Ionische Verbindungen* werden daher sehr *hohe Schmelzpunkte* aufweisen (Kochsalz, Na^+Cl^- : 801 °C), *polare kovalente* erheblich *tiefer* (Wasser, H_2O : 0 °C), und wenn im festen Zustand einer *unpolaren Verbindung* nur noch VAN-DER-WAALS-Kräfte das Gitter zusammenhalten, so wird man einen sehr *tiefen Schmelzpunkt* messen (Methan, CH_4 : -183 °C).

Auch der *Siedepunkt* charakterisiert jede Verbindung. Er ist die Temperatur, bei welcher flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht sind. Dabei werden die im flüssigen Zustand noch wirkenden Kohäsivkräfte (Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol- und VAN-DER-WAALS-, bei ionischen Verbindungen COULOMB-Kräfte) von der thermischen Energie kompensiert. Deshalb hängt auch der Siedepunkt von der Stärke der Wechselwirkung ab. Ionische Verbindungen haben wieder die mit Abstand höchsten Siedepunkte (Kochsalz: 1465 °C). Polare kovalente Verbindungen zeigen deutlich tiefere Siedepunkte, wobei Wasserstoffbrücken-Bildner wiederum höher sieden (Wasser: 100 °C) als Verbindungen, deren Moleküle nur Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eingehen können (Diethylether: 34.5 °C). Am tiefsten sieden unpolare Verbindungen (Methan: -164 °C). Da die Siedepunkte exponentiell mit sinkendem Druck fallen, sollten sie nur unter Nennung des herrschenden Drucks angegeben werden. Die erwähnten Siedepunkte wurden z. B. bei Normaldruck (760 Torr = 1.013 bar) gemessen.

Während Schmelz- und Siedepunkte Gitter- und Kohäsivkräfte reflektieren, hat die Angabe der *Löslichkeit* einer Verbindung in einem bestimmten Lösemittel auch praktische Bedeutung, spielen sich doch die meisten Reaktionen der organischen Chemie in Lösung ab. Man muss also vor Ansetzen einer Reaktion wissen, in welchem Lösemittel sich eine Ausgangsverbindung löst und wie gut. Die Löslichkeit einer Verbindung in einem Lösemittel (Wasser, Ethanol) wird in g/100 mL angegeben. Da die Löslichkeit meist stark *temperatur*-, aber auch leicht *druckabhängig* ist, muss man die Löslichkeitsangabe auf eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck beziehen (meist 20 °C und Normaldruck, 1.013 bar). Eine Verbindung löst sich in einer anderen umso besser, je ähnlicher die Wechselwirkung in beiden Verbindungen ist. So wird sich ein unpolarer Kohlenwasserstoff gut in Tetrachlormethan oder Benzin lösen, aber nicht in Wasser. Dagegen ist Wasser ein gutes Lösemittel für organische Verbindungen, die selbst auch Wasserstoffbrücken bilden können wie z. B. Alkohole. Und für ionische Verbindungen ist Wasser das beste Lösemittel, da es interionische Wechselwirkungen schwächt und die Ionen hydratisiert (Kap. 1.11.3).

1.12.3 Säuren und Basen, Elektrophile und Nucleophile

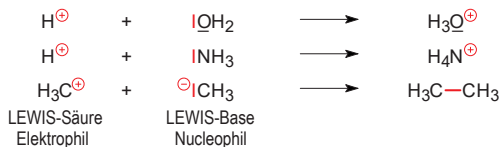
Sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Chemie gibt es chemische Vorgänge, die man als Säure-Base-Reaktionen einstufen kann. Bekanntlich erzeugen Säuren H_3O^+ -Ionen und Basen OH^- -Ionen, wenn man sie in Wasser löst:



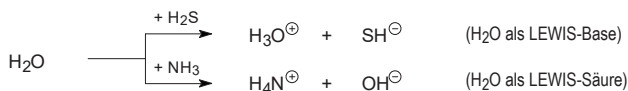
Säure-Base-Reaktionen verlaufen aber auch in nicht wässrigen Medien. LOVRY und BRÖNSTEDT definierten daher eine *Säure* als *Protonen-Donor* und eine *Base* als *Protonen-Akzeptor*. Chlorwasserstoff ist als Protonendonator an sich schon eine Säure, und Ammoniak ist als Protonenakzeptor an sich schon eine Base. Beide reagieren deshalb auch ohne Wasser zu Ammoniumchlorid:



Die umfassendste Definition stammt von LEWIS. Demnach ist jede Verbindung, die ein *vakantes Orbital* hat und daher ein Elektronenpaar akzeptieren kann, eine *Säure (LEWIS-Säure)*. Jede Verbindung, die indessen über doppelt besetzte, nicht bindende Molekülorbitale verfügt und insofern ein *Elektronenpaar-Donor* ist, wird als *Base (LEWIS-Base)* definiert. Protonen und Carbenium-Ionen sind also LEWIS-Säuren; Wasser, Ammoniak und Carbanionen sind dagegen LEWIS-Basen und reagieren dementsprechend mit LEWIS-Säuren.



Einige Moleküle können sich je nach Reaktionspartner als LEWIS-Säure und als LEWIS-Base verhalten. Wasser ist ein Beispiel:



Aufgrund ihrer vakanten Orbitale greifen LEWIS-Säuren an den Elektronenpaaren von LEWIS-Basen an. Man bezeichnet LEWIS-Säuren daher als *elektrophil* (Elektrophile), während LEWIS-Basen Reaktionspartner mit vakanten Orbitalen suchen und daher *nucleophil* (Nucleophile) sind. Demnach sind Carbenium-Ionen und Protonen elektrophile, Carbanionen, Wasser und Ammoniak dagegen nucleophile Reagenzien bzw. Zwischenstufen. *Elektrophile und Nucleophile reagieren miteinander und knüpfen dabei Bindungen.*