

## Ausblick

Mit dem hier vorgestellten Ansatz werden die Schüler in die Lage versetzt, einen einfachen Kohlenstoffkreislauf selbstständig experimentell zu erarbeiten.

Durch eine entsprechende Diskussion des Kreislaufgedankens unter der Leitfrage, was mit dem Kohlenstoff im Kreisprozess geschehen ist, ergibt sich die Notwendigkeit, mehr über den Aufbau der Stoffe erfahren zu müssen. Ein Wechselspiel zwischen der makroskopischen (stofflichen) und der submikroskopischen (atomaren) Ebene macht deutlich, dass Stoffe bei chemischen Reaktionen mit all ihren charakteristischen Eigenschaften vernichtet werden. Die Massenkonstanz bei den einzelnen Stationen des Kohlenstoffkreislaufes liefert jedoch einen Hinweis, dass in dem Kreislauf auch etwas erhalten bleiben muss, eben die Grundbausteine der Stoffe, die Atome.

Damit erscheint es uns möglich, die Dalton'sche Atomhypothese sachlogisch und für die Schüler in nachvollziehbarer Weise einzuführen. Für die praktische Umsetzung dieser Unterrichtseinheit bietet sich die Arbeitsform einer Stationsarbeit oder eines Lernzirkels an, um möglichst alle Schüler in die experimentelle Erarbeitung des Kohlenstoffkreislaufes einbinden zu können. Zur Zeit bereiten wir Materialien für eine solche Lernzirkelarbeit vor, über die in Kürze berichtet werden wird.

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- [1] M. Heidelberg, Atombegriff und Erfahrung. Zur Auseinandersetzung zwischen Instrumentalismus und Realismus; in: Hägele, P. C. (Hrsg.), Die Entwicklung unserer Atom- und Molekülvorstellungen; Universitätsverlag Ulm, Ulm 1994
- [2] W. Jansen et al.: Der Weg zum Dalton'schen Atommodell; PdN-Chemie; 35/2(1986)
- [3] W. Jansen, R. Peper und H. Fickenfrerichs, Die Dalton'sche Atomtheorie und die Entwicklung der chemischen Formel, chim. did.; 16 (1990)
- [4] <http://www.almaden.ibm.com/vis/>
- [5] H. Schmidkunz, Kreisprozesse und Unterricht, NiU-Ch; 32 (1996) 7
- [6] K. Baumgärtner und, P. Pfeiffer, Ausgewählte Experimente zum Kupferkreislauf mit Kupfer(I)-oxid, NiU-Ch 32 (1996) 7
- [7] V. Kramb, W. Proske und V. Wiskamp, Eisen-, Calcium- und Kupfer-Kreisläufe; NiU-Ch 32 (1996) 7
- [8] S. Schmidt und I. Parchmann, Von erwünschten Verbrennungen und unerwünschten Folgen, MNU 4 2003
- [9] F. Johannsmeyer, L. Bley, J. Friedrich und M. Oetken, Die Masse des „Nichts“ – der Boyle-Versuch im neuen Lichte; Chemkon; 8 (2001) 3

## Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. Jens Friedrich, Prof. Dr. Marco Oetken, Pädagogische Hochschule Freiburg, Institut für Biologie, Chemie, Geographie und Physik, Abt. Chemie, Kunzenweg 21, 79117 Freiburg;  
E-Mail: jens.friedrich@ph-freiburg.de, oetkenma@ph-freiburg.de  
Dr. Falko Johannsmeyer, Fregattenweg 8, 26723 Emden  
Janine Schneider, Universität Oldenburg, Fakultät V, Institut für Chemie, Didaktik der Chemie, Postfach 25 03, 26111 Oldenburg

# Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

## Ursachenforschung

R. Lemke

### 1 Von Freunden und Freundschaften

Wir Menschen werden in unseren Handlungen und Urteilen durch zwischenmenschliche Beziehungen oft entscheidend beeinflusst. Auch Moleküle und Atome existieren in einer spezifischen Umgebung und sind in ihrem Umfeld (zwischenmolekular erklärbar) Wechselwirkungen unterworfen.

Im festen und flüssigen Zustand beeinflussen sich die Teilchen gegenseitig sehr viel mehr als im gasförmigen Zustand. Es ist deshalb sinnvoll, die Phasen vorab etwas genauer zu charakterisieren.

Jeder Phasenübergang verändert die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander ganz dramatisch. Dabei werden beträchtliche Energiemengen verbraucht bzw. frei. Sie können relativ einfach gemessen werden. Für uns bedeutet das,

ein Teilchen gewinnt (verliert) beim Phasenübergang Energie mit kinetischen und potentiellen Anteilen. Das ist zumindest für Schüler wenig anschaulich. Gerade deshalb sind einfachere und trotzdem systematische Vergleiche sinnvoll für unsere Überlegungen. Manchmal sind in diesem Zusammenhang auch anthropomorphe Analogien nützlich und hoffentlich verzeihbar.

Die „flüssigen Teilchen“ können sich bewegen und haben dabei „hautnahen Kontakt“ zu benachbarten Teilchen. Im Gaszustand gibt es dagegen fast keine unerwünschten Kontakte zu anderen Teilchen mehr.

Wenn wir Molekülen unterstellen, dass sie wie Schüler in den Pausen oder in der Freizeit die „sympathischen“ und „attraktiven“ Partner bevorzugen, dann ist das eine brauchbare Analogie für aktive Wechselwirkungen im flüssigen Zustand. Teilchen in einer Flüssigkeit werden sich ganz ähnlich wie wir verhalten. Sie suchen die Nähe von Freunden und gehen unsympathischen Langweilern möglichst



aus dem Weg. Um den Zusammenhalt zu stören und aufzulösen ist eine „Verdampfungsenergie“ aufzuwenden bis die Teilnehmer „flüchten“.

Im idealen Gas sind die Teilchen typische Einzelgänger. Mit einem großen Vorrat an kinetischer Energie haben es die Teilchen eilig und kaum Zeit für Wechselwirkungen. Aber es gibt auch Teilchen, die aus anderen Gründen „einsam“ bleiben „wollen“ oder „müssen“.

## 2.1 Siedetemperaturen der Edelgase [1]

Die überschaubaren Siedetemperaturen der Edelgase sind ideal für den Einstieg geeignet. Zweckmäßig gibt man alle Temperaturen in Kelvin an. Durch die absoluten Einheiten werden Umrechnungen vermieden. An und für sich ist die Umwandlung von Celsiusgraden in Kelvin ( $^{\circ}\text{C} + 273,15 = \text{K}$ ) einfach, aber die Schüler können sich mit den „SiedeKelvin“ ohne Distraction besser auf das eigentliche Problem konzentrieren.

Die Reihenfolge der Elemente entspricht ihrer Stellung im Periodensystem der Elemente. Größer werdende Massen und Siedetemperaturen entsprechen gemeinsam der Reihenfolge (und nicht das Alphabet).

Deshalb werden auch Schüler einen Zusammenhang zwischen der molekularen Masse und der Siedetemperatur feststellen. Daraus folgt:

**Regel 1:** Die Siedetemperatur steigt an, wenn die Molmasse größer wird.

Vereinfacht kann man das durch ein Gedankenexperiment erklären. (Die praktische Vorführung klappt nicht immer; die Aufgabe zum Denken ist jedoch entscheidend für das Verständnis und sollte im Vordergrund stehen). Dazu sucht man einige unterschiedlich große Stücke Tafelkreide und legt sie auf die flache Hand. Wenn ein Satz mit Gewichtsteinen vorhanden ist, dann nehme man 10 g und 20 g und 50 g und 100 g auf die Hand und fragt: „Welche Teilchen werden wohl besser und leichter und höher fliegen, wenn von unten gegen die Hand mit den Teilchen gestoßen wird?“

Der Satz von der Impulserhaltung (Kraftstoß = Masse  $\times$  Geschwindigkeit) muss nicht unbedingt bekannt sein, weil das

Gedankenexperiment den physikalischen Grundlagen nahe kommt. Die in der Flüssigkeit befindlichen langsamen Teilchen können durch zugeführte Energie verdampft werden und werden zu schnellen Teilchen, die „fliegen“ können. Die leichten Teilchen „sieden“ deshalb eher als die schweren. Das entspricht einer ersten Näherung zum Verständnis der Vorgänge beim Verdampfen einer Substanz.

## 2.2 Siedetemperaturen in einer homologen Reihe

Nach dieser Vorübung werden Siedetemperaturen der (normalen) Alkane als Test für Regel 1 herangezogen.

Zweckmäßig beginnt man mit einem Tafelanschrieb. Vorgegeben werden alle Namen von Wasserstoff bis Heptan. Summenformeln und molare Massen sollten nur bis zum Ethan (oder Propan) vorgegeben werden. Die verbleibenden Angaben für die normalen Alkane werden mit – bzw. von – den Schülern „berechnet“. Es ist leicht, für Summenformeln und Massen die konstante Differenz (Inkrement  $\text{CH}_2 = 14 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ) in der Reihe zu finden und einzusetzen. Für die Siedetemperaturen werden erste Vorhersagen z. B. für Wasserstoff und Methan falsch sein. Aber man kann für die „Familie“ der Alkane erkennen, dass Regel 1 auch hier gilt. Es ist wichtig, dass Schüler (und wir genau so) verstehen, dass das Experiment entscheidet und nicht eine einfache Hypothese.

Vergleiche mit Edelgasen können die Kenntnisse vertiefen. Wenn Krypton mit einer Masse von  $84 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$  bei 121 K siedet und Hexan mit  $86 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$  bei 342 K, dann müssen entweder die edlen Atome schon in der flüssigen Phase ziemlich „unnahbar“ sein oder die Alkane wesentlich kontaktfreudiger. Deutlicher wird das durch einen Vergleich: Langweilige Menschen werden auf einer Party ziemlich arm an Wechselwirkungen sein, wenn sie weder reden, noch zuhören, nicht tanzen und auch sonst nur „edel“ sind. Solche Teilchen sind auch in einer großen Gruppe einsam und haben keine Freunde (mit normalen Eigenschaften), die sie umgeben und „festhalten“.

**Regel 2:** Regel 1 gilt für homologe Reihen.

Wenn man jetzt die Strukturen von Butan und Isobutan (2-Methylpropan) an die Tafel schreibt und nach Summenformel und Masse von beiden fragt, dann sind diese natürlich gleich.

## 2.3 Siedetemperaturen von isomeren Alkanen

Die Siedetemperaturen von Butan 273 K und Isobutan 261 K sind aber verschieden. Das wird bei so ähnlichen Molekülen zunächst nicht erwartet. Es muss also an Wechselwirkungen liegen, die mit der Struktur zusammenhängen. Ohne zusätzliche Informationen sollten wir nicht spekulieren. Deshalb werden Strukturen und SiedeKelvin von Pentan zusammen mit den Isomeren des Pentans und von Cyclopentan (entsprechend Abb. 1) angegeben. Die molaren Massen sind praktisch gleich, ein Ring ist natürlich um 2 Masseneinheiten kleiner als die isomeren Alkane mit gleicher Kohlenstoffanzahl.

Schüler entwickeln daraufhin oft brauchbare „Spielregeln“ und zeigen dabei viel Fantasie. Man sollte viele Vorschläge sammeln und aufschreiben. Hinweise liefern: Länge der Kette beim fortlaufenden Zählen, Zahl der Verzweigungen und ihr Ort, Anzahl der Kettenenden, Ring bzw. offenkettig.

**Regel 2a:** Regel 2 muss bei Isomeren Verbindungen durch empirische Zusätze ergänzt werden.

Lehrbücher geben eine mangelhafte Regel für die Vorhersage der Siedetemperaturen von isomeren Alkanen an. Die

Tab. 1: Siedetemperaturen der Edelgase in Kelvin sind von der Molmasse abhängig.

Element	molare Masse	Siedetemperatur
Helium (He)	$4,0 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	4,25 K
Neon (Ne)	$20,2 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	26,2 K
Argon (Ar)	$39,9 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	87,4 K
Krypton (Kr)	$83,8 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	121 K
Xenon (Xe)	$131,3 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	165 K
Radon (Rn)	$\sim 222 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	$\sim 210 \text{ K}$

Tab. 2: Siedetemperaturen der Alkane sind auch von der Molmasse abhängig, aber anders als die Edelgase

Alkan	molare Masse	Siedetemperatur
Wasserstoff ( $\text{H}_2$ )	$2 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	20,3 K
Methan ( $\text{CH}_4$ )	$16 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	109 K
Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )	$30 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	184 K
Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )	$44 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	231 K
Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )	$58 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	273 K
Pentan ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )	$72 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	309 K
Hexan ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )	$86 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	342 K
Heptan ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ )	$100 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$	372 K

Alkanisomere und ihre Siedetemperaturen in Kelvin		
2 g×mol <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub>	20,3
16 g×mol <sup>-1</sup>	CH <sub>4</sub>	109
30 g×mol <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184
44 g×mol <sup>-1</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231
58 g×mol <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	273, 261
72 g×mol <sup>-1</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	309, 301, 283
86 g×mol <sup>-1</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	342,1, 336,4, 333,4, 331,2, 332,9, 353,9, 344,9, 353,2
100 g×mol <sup>-1</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	371,6, 366,7, 335,0, 363,2, 362,9, 359,2, 354,0, 353,7, 352,3, 391,6

Abb. 1: Struktur und SiedeKelvin aller isomeren Alkane bis zum Heptan

Siedetemperatur in Kelvin Dichte bei ca. 20 °C zwischenmolekulare Wechselwirkungen in pia-Werten																									
86 g×mol <sup>-1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>342,1 0,6603 23,9 pia</td> <td>336,4 0,6645 23,8 pia</td> <td>333,4 0,6532 23,4 pia</td> <td>331,2 0,6616 23,5 pia</td> <td>322,9 0,6485 22,9 pia</td> <td>353,9 0,7786 27,6 pia 84 g×mol<sup>-1</sup></td> <td>345,0 0,7486 26,5 pia 84 g×mol<sup>-1</sup></td> <td>353,2 0,8787 31,2 pia 78 g×mol<sup>-1</sup></td> </tr> </table>									342,1 0,6603 23,9 pia	336,4 0,6645 23,8 pia	333,4 0,6532 23,4 pia	331,2 0,6616 23,5 pia	322,9 0,6485 22,9 pia	353,9 0,7786 27,6 pia 84 g×mol <sup>-1</sup>	345,0 0,7486 26,5 pia 84 g×mol <sup>-1</sup>	353,2 0,8787 31,2 pia 78 g×mol <sup>-1</sup>								
342,1 0,6603 23,9 pia	336,4 0,6645 23,8 pia	333,4 0,6532 23,4 pia	331,2 0,6616 23,5 pia	322,9 0,6485 22,9 pia	353,9 0,7786 27,6 pia 84 g×mol <sup>-1</sup>	345,0 0,7486 26,5 pia 84 g×mol <sup>-1</sup>	353,2 0,8787 31,2 pia 78 g×mol <sup>-1</sup>																		
86 g×mol <sup>-1</sup> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>410,8 0,8144 30,1 pia</td> <td>402,5 0,8160 29,8 pia</td> <td>401,6 0,8092 29,6 pia</td> <td>385,2 0,8221 29,2 pia</td> <td>383,5 0,812 28,9 pia</td> <td>414,0 0,9478 34,0 pia 86 g×mol<sup>-1</sup></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>389,2 0,8212 29,3 pia</td> <td>392,0 0,8103 29,2 pia</td> <td>375,2 0,8059 28,4 pia</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>							410,8 0,8144 30,1 pia	402,5 0,8160 29,8 pia	401,6 0,8092 29,6 pia	385,2 0,8221 29,2 pia	383,5 0,812 28,9 pia	414,0 0,9478 34,0 pia 86 g×mol <sup>-1</sup>								389,2 0,8212 29,3 pia	392,0 0,8103 29,2 pia	375,2 0,8059 28,4 pia		
410,8 0,8144 30,1 pia	402,5 0,8160 29,8 pia	401,6 0,8092 29,6 pia	385,2 0,8221 29,2 pia	383,5 0,812 28,9 pia	414,0 0,9478 34,0 pia 86 g×mol <sup>-1</sup>																				
	389,2 0,8212 29,3 pia	392,0 0,8103 29,2 pia	375,2 0,8059 28,4 pia																						

Abb. 2: Vergleich von Struktur und SiedeKelvin der isomeren Hexane mit den von der Molmasse her vergleichbaren Pentanolen, ergänzt durch Angaben über die Dichte bei 20 °C und normierte pia-Werte der zwischenmolekularen Wechselwirkungen – Vergleich von zwischenmolekularen Wechselwirkungen vergleichbarer Substanzen auf Dichte, SiedeKelvin und pia-Werte durch Wasserstoffbrücken und Ringe

hat der geneigte Leser sicher auch schon mal gehört oder gelesen und gelernt. Wir sind zusammen mit den Schülern sehr viel besser. Mit der Anzahl der Kettenenden wird indirekt die Wirkung von Ringen vorweggenommen und so die übliche Zählung der Verzweigungen verbessert. An den Isomeren von Hexan und Heptan (entsprechend Abb. 1) kann man herausfinden, dass die obigen Regeln zutreffen. Wenn Anhänger der EU behaupten: „zusammen sind (werden) wir stärker“, dann wird man den höher siedenden Isomeren vielleicht unterstellen dürfen: „durch besseren Zusammenhalt werden wir quasi schwerer“.

Aus den Spielregeln ergibt sich kein direkter Hinweis auf die Art der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Trotzdem dürfen wir mit gutem Recht postulieren:

**Regel 3:** Siedetemperaturen nehmen mit den Wechselwirkungen in der Flüssigkeit zu.

### 3 Wasserstoffbrücken und die Kraft der Ringe [2]

Wasser, Alkohole und Carbonsäuren besitzen vergleichsweise hohe Siedetemperaturen, was man durch die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken erklären konnte. Es ist dagegen kaum bekannt, dass eine vergleichbare Zunahme

an zwischenmolekularen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten von Ringen ausgeht. Ein detaillierter Vergleich von Alkanen mit Alkoholen ähnlicher Molmasse liefert dazu ergänzende Hinweise in den Abb. 2 und 3 (Abb. 3 siehe Online-Ergänzungen unter [www.aulis.de/zeitschriften/chis/](http://www.aulis.de/zeitschriften/chis/)). Einflüsse der Hydroxyl-Gruppe auf Siedetemperaturen sind etwas anders als bei den Alkyl-Resten.

Eine verbreitete Ansicht primär > sekundär > tertiär für die Siedetemperaturen von isomeren Alkoholen ist teilweise irreführend und sollte besser vergessen werden.

**Regel 4:** Wasserstoffbrücken und Ringe verstärken Wechselwirkungen ganz beträchtlich. Siedetemperaturen sind aber nicht die einzigen Eigenschaften, die einem Einfluss von Wechselwirkungen unterliegen. Es lohnt sich deshalb, die Zusammenhänge aufzuzeigen.

### 4 Wie wirken sich Wechselwirkungen in Flüssigkeiten noch aus [3]?

Wenn der Zusammenhalt zwischen ansonsten vergleichbaren Teilchen größer ist, dann wird sich das auch auf die „Dichte“ auswirken.

**Regel 5:** Die Dichte nimmt mit den Wechselwirkungen zu. Bei isomeren Verbindungen zeigt sich, dass die Messwerte für Siedetemperaturen und Dichten recht weitgehend (aber nicht immer) parallel laufen. Bei brauchbaren Regeln sind solche kleinen Abweichungen ganz normal. Weil hier die Werte auf 4 geltende Stellen genau angegeben sind, erscheinen uns die Unterschiede bedeutender zu sein, als mit 2 geltenden Stellen. Dies soll hier ausdrücklich festgestellt und muss deutlich gesagt werden, denn Siedetemperatur und Dichte sind ähnliche Hinweise auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen, aber nicht deren Ursache.

Alle Vergleiche zeigen jedoch, dass Wasserstoffbrücken und Ringe die Wechselwirkungen der Teilchen in einer Flüssigkeit beträchtlich erhöhen.

**Regel 5a:** Dichte und Siedetemperatur sind verwandte Indikatoren für Wechselwirkungen.

Jetzt ist es leicht, auch andere Stoffeigenschaften zu betrachten, bei denen zwischenmolekulare Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

## 5 Viskosität, Oberflächenspannung und „Polarität“ [3]

Viskosität kann man anschaulich erklären. Wenn wechselwirkende Teilchen wie Kletten zusammenhängen, dann kann sich ein Fremdkörper nur mühsam durchzwängen. Eine Flüssigkeit fließt entsprechend langsam durch eine Öffnung aus und man muss mehr Energie beim Umrühren aufwenden.

Bei der Oberflächenspannung sind die Verhältnisse vergleichbar mit denen der Viskosität. Leider sind Messdaten für Viskosität und Oberflächenspannung in der Literatur recht selten zu finden – die wenigen Werte passen jedoch recht gut in das Schema von zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Viskosität und Oberflächenspannung sind jedoch keine festen Größen.

Wenn sich die Teilchen in der Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur schneller bewegen, dann werden ihre Wechselwirkungen schwächer. Und bei schwindenden Wechselwirkungen wird weniger Energie zum Verdampfen benötigt. Eindrucksvoll belegen das Enthalpien für die Verdampfung von Butan und Isobutan (in Klammern):  $6,82 (6,42) \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  bei 255,4 K,  $6,62 (6,14) \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  bei 272 K,  $6,38 (5,84) \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  bei 288,7 K und  $6,20 (5,22) \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  bei 300 K. Nach dem Theorem vergleichbarer Zustände werden Verdampfungsenthalpien bei den jeweiligen kritischen Temperaturen vernachlässigbar klein.

**Regel 6:** zwischenmolekulare Wechselwirkungen nehmen mit steigender Temperatur ab.

Dies lässt sich durch geeignete Indikatoren auch direkt sichtbar machen. Dazu verwendet man farbige Stoffe als Indikatoren, deren Lösungen je nach Lösungsmittel und Temperatur unterschiedlich gefärbt sind. Starke Wechselwirkungen und tiefe Temperatur sind nach unseren Kenntnissen in ihrer Wirkung vergleichbar. Sie verschieben das Maximum der Absorption deshalb in die gleiche Richtung. Erhöht man die Temperatur der Lösung oder verwendet Lösungsmittel mit geringeren zwischenmolekularen Wechselwirkungen, dann beobachtet man eine Verschiebung in die andere Richtung. Die Phänomene bezeichnet man als Solvatochromie (solvensabhängige Farbe) und Thermochemie (temperaturabhängige Farbe). Es gibt eine Gruppe von Indikatoren deren Absorptionsmaximum mit zunehmenden Wechselwirkungen nach längeren Wellen verschoben wird (positive Solvatochromie und negative Thermochemie) und eine andere

Gruppe mit negativer Solvatochromie und positiver Thermochemie. Man kann gemessene Wellenlängen bzw. die Farbe einer Lösung als weiteren und gut sichtbaren Hinweis auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen ansehen. Das Absorptionsmaximum eines solchen Farbstoffs in einem Lösungsmittel kann ein brauchbarer Indikator für die Intensität der molekularen Wechselwirkungen im betreffenden Solvens sein. Die bekannteste Zusammenstellung sind  $E_T$ -Werte [4]. Der verwendete Farbstoff mit negativer Solvatochromie absorbiert in Wasser bei ca. 453 nm, in Methanol bei ca. 515 nm, in Butanol-1 bei ca. 570 nm, in Aceton bei ca. 678 nm, in Benzol bei ca. 829 nm, in Cyclohexan bei ca. 916 nm und in normalem Hexan bei ca. 925 nm. Vorteilhaft ist dabei, dass man unterschiedliche Verbindungen relativ einfach vergleichen kann. Viele Autoren haben gemessene Absorptionsmaxima als Maß für die Wechselwirkungen angesehen. Dabei wird aber übersehen, dass die Aussagen vom Indikator als beteiligtem Zeugen stammen und nicht direkt von den Teilchen der untersuchten Flüssigkeit. Man nimmt häufig an, die zwischenmolekularen Wechselwirkungen seien auf die „Polarität“ der Teilchen zurück zu führen. Polarität als Bezeichnung für Wechselwirkungen entspricht jedoch den Fakten nur zu einem vernachlässigbaren Teil. Dipolmoment und/oder Dielektrizitätskonstante sind nämlich mit der „experimentellen Polarität“ nicht erkennbar verknüpft [4]. 1994 wurde auf Vorschlag von Ch. Reichardt [5] von der IUPAC die „Polarität“ beschrieben. Dabei werden jedoch die nachweisbaren Veränderungen der Wechselwirkungen mit der Temperatur nicht berücksichtigt. Auch andere Einflüsse, wie z. B. gelöste und solvatisierte Stoffe oder Druck bzw. Konzentration können zwischenmolekulare Wechselwirkungen (und damit die nicht konstante Polarität) eines Solvens beeinflussen und dadurch verändern. Alle gemessenen Werte müssen wir deshalb grundsätzlich als „Zeugenaussagen“ über Wechselwirkungen betrachten und nicht als die reine Wahrheit über die vorhandenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

Abb. 3 zeigt die solvatochrome Farbe des „Indikators“ p-BIM [6] in Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol-2 und Aceton. Die negative Solvatochromie ist deutlich erkennbar, denn mit zunehmenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen im Solvens verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellen. Die Anwendung von p-BIM wurde folgendermaßen vereinfacht: eine Lösung des Farbstoffs wird auf Filtrierpapier gegeben und liefert nach dem Trocknen ein „Indikatorpapier“ das mehr als fünf Jahre haltbar ist. Ein Streifen in geeigneter Größe wird mit Kaliumhydroxid in Methanol beträufelt und färbt die säurefreien Lösungen an. Dieser Indikator eignet sich auch zur Demonstration der positiven Thermochemie z.B. im Ethanol. Bei normaler Temperatur ist die Lösung violett. Temperaturerhöhung verändert das Maximum der Absorption nach längeren Wellen (gegen blau), Temperaturerniedrigung nach kürzeren Wellen (gegen rot).

## 6 Einige ergänzende Beispiele

Eine an Edelgase erinnernde Gruppe von Verbindungen mit sehr geringen Wechselwirkungen findet man bei perfluorierten Alkanen [2]. Spektroskopiker verwenden diese Lösungsmittel gerne für Verbindungen, die sich nicht unzersetzt verdampfen lassen. In diesen Solventien unterscheiden sich Spektren nur wenig von denen des Gases.

Wenn in einer mit Teflon beschichteten Pfanne nichts haften bleibt, dann demonstriert das die geringe Neigung zu Wechselwirkungen. Die Fluoralkane sind chemisch außerordentlich stabil und werden bekanntlich in der Atmosphäre nur sehr langsam abgebaut. Elektronegativität vermag das nicht zu erklären.

Im Vergleich mit Alkanen sieden die perfluorierten Alkane außergewöhnlich niedrig, ihre Dichte ist beachtlich hoch.  $C_6F_{14}$  besitzt z. B. bei Raumtemperatur eine Dichte von  $1,66 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$  und siedet bei  $57 \text{ }^\circ\text{C}$  (330 K) bei einer molaren Masse von  $338,04 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ . Ein mol beansprucht bei Raumtemperatur ein Volumen von  $203,7 \text{ cm}^3$  (Molvolumen).

Die entsprechenden Werte für normales Hexan sind  $0,6603 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ ;  $69 \text{ }^\circ\text{C}$  (342 K) und  $86,18 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ; Molvolumen  $130 \text{ cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$ . Für Wasser gelten ca.  $1 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ ;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (373,15 K);  $18 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ; Molvolumen  $18 \text{ cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$ . Bei geringem Molvolumen und hoher Siedetemperatur werden wir mit großen zwischenmolekularen Wechselwirkungen rechnen können.

Bei den perfluorierten Verbindungen sind diese „Indikatoren“ im Vergleich mit den analogen Alkanen „zweideutig“. Mit der großen Molmasse wäre eine viel höhere Siedetemperatur zu erwarten. Dem wirkt jedoch das besonders große Molvolumen entgegen. Die Eigenschaften der Fluoralkane sind danach relativ einleuchtend (aber nicht vollständig) zu erklären.

Auch ein Vergleich von Schwefelhexafluorid ( $146 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ; Schmelztemperatur 222 K bei 2,25 bar; sublimiert bei 209 K) mit Schwefeltrioxid ( $80 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ; Siedetemperatur 318 K) zeigt noch einmal deutlich den Unterschied.

Im ersten Fall sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen so gering, dass die Substanz trotz ihrer großen molaren Masse schon sublimiert bevor die nur unter Druck zu beobachtende Siedetemperatur erreicht wird. Das farblose und geruchlose Gas ist außerordentlich reaktionsträge. Wasser oder Wasserstoff greifen die Verbindung nicht an. Natrium lässt sich sogar unter einer  $SF_6$  Atmosphäre schmelzen. Die Ähnlichkeit mit Edelgasen ist offensichtlich.

„Schwefelsäureanhydrid“ mit geringerer Molmasse siedet im Vergleich viel höher, ist sehr „kontaktfreudig“ und daher besonders aggressiv.  $SO_3$  existiert in mehreren festen Modifikationen, die sich wegen der starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen in der flüssigen Phase durch Polymerisation bilden.

Schließlich soll noch ein Beispiel aus der Medizin erwähnt werden. Bei Fettwerten im Blut unterscheidet man zwischen Anteilen mit (relativ) hoher Dichte = HDL (high density lipoproteins) mit  $1,06\text{--}1,21 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$  und Anteilen mit geringerer Dichte = LDL (low density lipoproteins) mit  $1,02\text{--}1,06 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ . HDL ist „gut“, LDL ist „schlecht“ im Hinblick auf die Ablagerung von Cholesterin in Blutgefäßen. Wir können vermuten, dass HDLs im Gegensatz zu LDLs die besseren Lösevermittler und Transportmittel sind. LDL sollen nach Ansicht der Mediziner die krankhafte Arteriosklerose („Verkalkung“) begünstigen.

## 7 Wo liegen die Ursachen für die Wechselwirkungen

Es gibt plausible Gründe für die Annahme, dass zwischenmolekulare Wechselwirkungen an der Moleküloberfläche angreifen. Die Oberfläche von Molekülen ist von strukturellen Einflüssen abhängig und nicht so einfach zu berechnen wie z. B. das Volumen für ein mol. Man kann aber ei-

nen (normierten) Näherungswert für die Energiedichte an der Oberfläche ermitteln. Diese  $\pi$ -Werte sind recht zuverlässige Hinweise auf die Größe der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in einer Flüssigkeit bei normaler Temperatur [7]. Im Prinzip wird entsprechend dem Theorem übereinstimmender Zustände die wechselwirksame Energie pro Flächeneinheit aus direkt messbaren Eigenschaften der Substanz berechnet.

## 8 Zusammenfassung

Oft wird „die Polarität“ einer Substanz als Ursache von hoher Siedetemperatur oder Dichte und auch verschiedener Versuchsergebnisse angesehen. Reichardt [3] konnte jedoch weder Dipolmomente noch Dielektrizitätskonstanten mit vorhandenen experimentellen Ergebnissen korrelieren. Deshalb sollte die irreführende Bezeichnung vermieden werden.

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen an der Moleküloberfläche ist richtiger. Die Auswirkungen erkennt man direkt an bestimmten und spezifischen Stoffeigenschaften. Diese können wir im Unterricht systematisch analysieren. Wenn Moleküle in einer flüssigen Phase auf benachbarte Teilchen attraktiv wirken, dann wirkt sich das vielfältig aus. Starke Wechselwirkungen sind zu erkennen an hohen Siedetemperaturen, großer Dichte sowie an beträchtlicher Viskosität und Oberflächenspannung. Die Wechselwirkungen innerhalb eines Solvens wirken aber auch auf gelöste Stoffe ein. Das beeinflusst z. B. Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte und bei einigen Farbstoffen auch die Lösungsfarbe. Selbstverständlich sind diese Wechselwirkungen temperaturabhängig.

### Literatur

- [1] allgemeine Messdaten: Handbook of Chemistry and Physics und Beilstein
- [2] R. Lemke, PdN-Ch 4/37, 31 (1988)
- [3] R. Lemke, Chemie regional 6/1996, 9, 15, 23, Bezirksregierungen Düsseldorf und Köln
- [4] z. B. C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2nd Ed.; VCh Publishers: Weinheim 1988; Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, Chem. Rev. 1994, 94, 2319–2358;  $E_T$  Werte beruhen ursprünglich auf spektralen Daten eines Farbstoffes (ergänzt durch Messwerte weiterer Indikatoren). Das ist jedoch ein Hinweis auf Schwächen der ET Methode, weil verschiedene Indikatoren nicht besser korreliert sein können als z. B. Siedetemperatur und Dichte (ergänzt durch Oberflächenspannung und Viskosität).
- [5] Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry, Pure and Appl. Chem. 66:5, 1151 (1994): „When applied to solvents, the rather ill-defined term polarity covers an overall solvation capability (solvation power) for solutes ... excluding ... interactions leading to definite chemical alterations ... Occasionally, the term solvent polarity is restricted to nonspecific solute/solvent interactions only.“
- [6] R. Lemke, Chem. Ber. 103, 1894 und 3003 (1970); DB Patente 2345189.0-43; 2345190.1-44; Synthesis 1974:5, 354 (1974); PdNCh 6/38, 36 (1989); 1/40, 44 (1991); 2/40, 42 (1991); 7/42, 45 (1993); 5/49, 15 (2000); Experimente 2001, Seite 16 und 17 (2. ergänzte Auflage 2004)
- R. Lemke und P. Haas, Versuchsleitungen zu Solvatochromie und Thermochromie (1996)
- Substanzproben zum Selbstkostenpreis von 12,- € + Porto vom Autor.
- [7] R. Lemke, PdN-Ch 7/39, 35 (1990); 8/40, 41 (1991); Chemie Labor Biotechnik 4/48, M25 (1997); MNU, 2/51, 99 (1998)
- [8] R. Lemke, PdNCh, 6/41, 10 (1992); PdNCh, 1/45, 43 (1996)
- [9] R. Lemke, Unterrichtsbausteine Chemie, 12/3,6, WEKA Media GmbH & Co KG (2003)

### Anschrift des Verfassers:

Dr. Ralf Lemke, Mont-Cenis-Str. 567, 44627 Herne