

1. Einleitung

1.1. Formale Struktur dieser Arbeit

Auf Grund der Erkenntnisse der kognitiven Psychologie wird in dieser Arbeit jedem Kapitel ein Abstract vorangestellt. Dieses faßt jeweils die wesentlichen Aussagen eines Kapitels zusammen und bereitet so den Leser auf das Kommende vor. Zusätzlich werden inhaltlich eng zusammenhängende Absätze innerhalb eines Kapitels mit Abschnittsüberschriften versehen, die durch Fettdruck vom normalen Text abgehoben sind. Weiterhin werden Literaturzitate auf der Seite ihrer Verwendung in den Fußnoten angegeben. Verweise auf Abbildungen, Tabellen, Formeln bzw. Definitionen enthalten neben der Abbildungs-, Tabellenummer etc. immer auch einen Verweis auf die Seite, wo die Abbildungen, Tabellen etc. zu finden sind.

Formale Struktur. Für den formalen Aufbau einer Dissertation bestehen in der Chemie, wie in anderen Fachbereichen auch, bestimmte Konventionen. Davon unterscheidet sich diese Arbeit in einigen Punkten. Das offensichtlichste Merkmal ist das Abstract, das jedem Kapitel vorangestellt ist. Dieses faßt die Aussagen des Kapitels kurz zusammen. Dadurch verbessert sich die Lesbarkeit des Textes, sofern dieser nach der unten beschriebenen und von Thomas und Robinson entwickelten PQ4R-Methode¹ durchgearbeitet wird.

Innerhalb der Kapitel werden zusätzlich die Absätze, die einen engeren inhaltlichen Zusammenhang aufweisen, mit Abschnittsüberschriften versehen. Diese leiten als erster "Halbsatz" den ersten Absatz des jeweiligen Abschnitts ein, und sie sind im fortlaufenden Text lediglich durch Fettdruck hervorgehoben.

In dieser Arbeit werden sowohl die abschweifenden Randbemerkungen als auch die Literaturzitate in den Fußnoten angegeben. Dabei steht eine Fußnote grundsätzlich immer auf der Seite, auf welcher sie im Text eingeführt wurde², um beim Lesen ein unnötiges und häufiges Umblättern bzw. "Zurückblättern" zu vermeiden. Bedingt durch diesen Grundsatz werden

¹ THOMAS -ROBINSON (zitiert bei: ANDERSON, S. 182-184 und S. 410)

² Ausnahmsweise kann sich eine Fußnote aus formatierungstechnischen Gründen auch einmal über zwei Seiten erstrecken.

Literaturzitate in dieser Arbeit mehrfach genannt³. Dies gilt besonders für das Zitieren von Lehrbüchern, die in den Fußnoten nur in einer Kurznotation zitiert werden. Die Kurznotation wird dabei im Literaturverzeichnis des Anhangs aufgelöst und ist an der Schriftform KAPITÄLCHEN zu erkennen. Eventuelle Zahlenangaben geben die Seiten innerhalb dieser Bücher an.

Die Abbildungen, Tabellen, Formeln und Definitionen werden innerhalb dieser Arbeit separat fortlaufend numeriert. Im Anhang finden sich entsprechende Seitenverzeichnisse für die einzelnen Darstellungsformen. Um bei Querverweisen auf Abbildungen etc. das mühselige Zurückblättern und eventuelle Mißverständnisse zu vermeiden, hat ein Querverweis im Text immer folgende Struktur: [Nummer][Seite]. Die erste Zahl ist die Nummer der Abbildung, Tabelle, Formel oder Definition, während die tiefgestellte Zahl auf die Seite des Objekts verweist.

Kognitive Begründung der formal-logischen Textstruktur. Die PQ4R-Methode ist auf der Basis der Erkenntnisse der kognitiven Psychologie für die Bearbeitung von naturwissenschaftlichen Texten entwickelt worden und steht für die englischen Abkürzungen PREVIEW (Vorschau), QUESTIONS (Fragen), READ (Lesen), REFLECT (Nachdenken), RECITE (Wiedergeben) und REVIEW (Rückblick). Nach dieser Methode wird der Text im PREVIEW-Schritt flüchtig überlesen werden, um sich einen Überblick über das Thema zu verschaffen. Aufbauend auf dem flüchtigen Eindruck werden im QUESTION-Schritt Fragen formuliert, auf die beim nachfolgenden Lesen im READ-Schritt geachtet werden soll. Dabei wird versucht, die formulierten Fragen aus dem Text heraus zu beantworten. Im REFLECT-Schritt wird darüber nachgedacht, inwieweit die Fragen vom Text beantwortet und welche neuen Fragestellungen aufgeworfen wurden. Beim RECITE-Schritt faßt man die Textaussagen zusammen und bewertet im REVIEW-Schritt den Text rückblickend.

Durch das Abstract vor jedem Kapitel wird die Lesbarkeit des Textes insofern im Sinne der PQ4R-Methode erleichtert, als daß dem Leser ein schneller Überblick über das bearbeitete Thema vermittelt wird. Der Text wird dadurch zwar insgesamt etwas länger, da er keine zusätzlichen Informationen zum jeweiligen Thema liefert. Aber obwohl der Leser mehr zu lesen hat, wird durch das Abstract der Zeitaufwand für die Bearbeitung des Textes insgesamt geringer, da die Zeit für den Preview-Schritt durch das Abstract stark verkürzt wird. Gleichzeitig lassen sich, da sowohl im Abstract als auch im Kapitel der gleiche Tatbestand beschrieben wird, Mißverständnisse schneller erkennen und Widersprüche leichter aufdecken bzw. klären. Um den Lesefluß nicht zu stören, wird das Abstract dem Kapitel vorangestellt.

³ Es sei der Ehrlichkeit halber zugegeben, daß diese Art der Strukturierung nicht nur deswegen gewählt wurde, um die Lesbarkeit des Textes zu erhöhen. Gleichzeitig diene diese Strukturierung beim Schreiben auch dazu, eine optimale Form für die inhaltliche Struktur des Textes zu finden. Analog zur PQ4R-Methode wurde zunächst der Text schnell und teilweise unzusammenhängend geschrieben. Erst bei der ersten Durchsicht des Textes wurde nach dem Schreiben des Abstracts die inhaltliche Reihenfolge der Abschnitte festgelegt. Und erst bei der zweiten Durchsicht wurden dann einzelne Formulierungen im Text auf ihre Aussagekraft hin überprüft.

Um die Strukturierung des Textes zusätzlich zu erhöhen, werden inhaltlich eng zusammenhängende Absätze durch Abschnittsüberschriften eingeleitet. Die Abschnittsüberschriften sind im normalen Text lediglich an ihrem Fettdruck zu erkennen⁴.

1.2. Mein Weg zur Experiment-orientierten Reaktionsgleichung

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist nicht aus einer einzelnen intuitiven Idee entstanden. Die subjektive Beschreibung meines Entwicklungsweges zeigt hier vielmehr, daß ich ohne ein interdisziplinär ausgerichtetes Studium und ohne bestimmte persönliche Erfahrungen das vorliegende Thema nicht hätte bearbeiten können – bzw. wohl nicht bearbeitet hätte.

Die ungewöhnliche Form der Ich-bezogenen Einleitung wurde hier aus mehreren Gründen gewählt. Zum einen kann ich bei dem Thema nicht auf eine historische Entwicklung zurückgreifen, da die Form der Reaktionsgleichung in der Chemie bisher nur durch allgemeine und oft unausgesprochene Konventionen bestimmt wird. Zum zweiten manifestiert sich in der Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung mein persönliches Bild von der Chemie. Durch die Ich-bezogene Einleitung wird offengelegt, an welchen Stellen ich mich durch meine bisherige Entwicklung bei der intuitiven Festlegung von bestimmten Definitionen geirrt haben könnte. Zum dritten ist durch die Ich-bezogene Einleitung am einfachsten zu beschreiben, warum ich die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung für wissenschaftlich wichtig halte.

Kein inhaltlicher Überblick. In einer Einleitung wird dem Leser normalerweise ein Rückblick auf die historische Entwicklung des Themengebiets gegeben, und er wird über den aktuellen Stand der Forschung informiert. In dieser Arbeit setze ich mich mit der formalen Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung auseinander. Die bisherige Form der Reaktionsgleichung ist wesentlich über unausgesprochene Konventionen definiert, die in dieser Arbeit beim Leser als bekannt vorausgesetzt werden. (Es sei schon an dieser Stelle betont, daß die bisher entwickelten Regeln und Konventionen auch in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung ihre Gültigkeit beibehalten. Die Hauptarbeit bestand darin, die bisherigen Konventionen formal zu erfassen und verallgemeinernd zu *erweitern*.) Da das Thema der formalen Definition der Reaktionsgleichung in der Chemie nach meinem Wissen bisher nicht intensiv bearbeitet worden ist, kann ich an dieser Stelle keinen inhaltlichen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung geben.

⁴ Die Abschnittsüberschrift wurde bewußt als normaler Textbestandteil in den Text integriert. Wenn nämlich stattdessen eine Abschnittsüberschrift zusätzlich noch vom normalen Text als eigenständige Zeile abgesetzt worden wäre, so würde der Leser diese Überschrift nicht mehr als logische sondern lediglich als graphische Orientierungshilfe wahrnehmen. Die Abschnittsüberschrift hätte damit nur noch die Funktion einer graphischen Strukturierungshilfe. Erst dadurch, daß die Abschnittsüberschrift den Lesefluß als Text-integrierter Bestandteil nicht stört, kann auch der Inhalt der Überschrift bewußt beim Lesen wahrgenommen werden; die Abschnittsüberschrift erleichtert somit beim Lesen den Verstehensprozeß.

Eine inhaltlich orientierte Einleitung könnte daher höchstens noch ein unwissenschaftlicher (bzw. unhistorischer) Versuch sein, die historische Entwicklung der einzelnen Konventionen nachzeichnen. Da das Wissen um die "unausgesprochenen" Konventionen, die bei der Erstellung einer Reaktionsgleichung zu beachten sind, dem Leser bekannt ist, steht der Aufwand für eine solche historische Analyse in keinem Verhältnis zu seinem informativen Nutzen. Um den Leser dennoch in die bearbeitete Thematik einzuführen, werde ich stattdessen aus meiner Erinnerung heraus den Entwicklungsweg nachzeichnen, der mich zum Thema dieser Arbeit geführt hat. Damit wird gleichzeitig deutlich, warum ich das Thema für wissenschaftlich wichtig halte.

Weitere Gründe für eine ich-zentrierte Form der Einleitung. Ein weiterer Grund für die ich-zentrierte Form der Einleitung ist im wissenschaftlichen Fundament dieser Arbeit zu suchen. Wie im vorangegangenen Kapitel schon angedeutet worden ist, wird an vielen Stellen in dieser Arbeit auf die Erkenntnisse der kognitiven Psychologie zurückgegriffen – besonders als wissenschaftliche Begründung für die Einfachheit von Definitionen und von Darstellungsformen. Für die systematische und kreative Entwicklung dieser Arbeit waren weiterhin die Erkenntnisse aus der Kreativitätsforschung, einem Teilgebiet der kognitiven Psychologie, sehr hilfreich (Stichwort: heuristische Kreativitätsalgorithmen oder Wichtigkeit von Definitionen für den kreativen Prozeß). Weiterhin läßt sich mit der Beschreibung meines persönlichen Werdegangs aus der "noch frischen" Erinnerung heraus die Grundauffassung von Weisberg⁵ und Boden⁶ bestätigen, daß die Kreativität nicht über das Unterbewußtsein, nicht über den "Kuß der Muse" und auch nicht über die Genialität eines Menschen zu verstehen ist, sondern sich grundsätzlich "glaubenslos" mit psychologisch kognitiven Argumenten verstehen läßt.

Die Beschreibung meines persönlichen Entwicklungsweges zeigt gleichzeitig, daß die Bearbeitung des Themas mir nur deswegen möglich gewesen ist, weil ich schon früh mein Studium interdisziplinär ausgerichtet habe. Nur mit dem Wissen, welches während des normalen Chemiestudiums vermittelt wird, wäre die Durchführung dieser Arbeit wahrscheinlich nicht möglich gewesen, da ich zum Beispiel von der Existenz der Backus-Naur-Form in der Informatik keine Kenntnis gehabt hätte. Die Beschreibung meines Entwicklungsweges zum Thema dieser Arbeit ist gleichzeitig eine Stellungnahme für ein freiheitliches Studium. Angesichts der derzeitigen Tendenzen im Rahmen einer Studienreform, das Studium stärker zu verschulen und durch ein bürokratisches Scheinwesen das Wissen des Studenten noch besser nachprüfbar zu machen, ist meine persönliche Entwicklungsbeschreibung auch als hochschulpolitische Kritik zu verstehen. Nach meiner Meinung geht der Wissenszuwachs, der durch die stärkere Verschulung des Studiums mit Sicherheit erreicht wird, nur auf Kosten der Kreativität. Und ohne Kreativität sinkt die Fähigkeit zur Kritik innerhalb der Wissenschaft. Und ohne

⁵ Dies ergibt sich aus dem Gesamtwerk von WEISBERG.

⁶ Dies ergibt sich aus dem Gesamtwerk von BODEN.

Kritik gibt es keine neuen Entwicklungen. Und ohne neue Entwicklungen verliert die Wissenschaft ihren Wert für die Gesellschaft und damit auch ihre Existenzberechtigung.

Ein weiterer Grund ergibt sich aus dem bearbeiteten Thema selbst, denn diese Arbeit ist sehr eng mit dem verknüpft, was ich unter Chemie verstehe. Mein Bild von der Chemie findet dabei seinen Ausdruck in den erweiternden Definitionen. Mein Verständnis von der Chemie kann nur auf meinem begrenzten Wissen basieren und begrenzt damit die Aussagekraft meiner Definitionen. Mit der Beschreibung meines persönlichen Entwicklungsweges werden nicht nur die Erlebnisse dargestellt, die mich zur Bearbeitung des Themas geführt haben, sondern es sollte zwischen den Zeilen auch die Begrenztheit meines Wissens deutlich werden, die aus den verallgemeinerten, abstrakten Definitionen nicht zu ersehen ist. Da die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung für die gesamte Chemie Gültigkeit besitzen soll, ist schon jetzt sicher, daß ich an einigen Stellen Fehler bei der Formulierung der Definitionen gemacht haben werde. Mit der Beschreibung meines persönlichen Entwicklungsweges bzw. meiner Schlüsselerlebnisse sollten die Bereiche möglicher Fehlerquellen schneller lokalisierbar⁷ und die Gründe, die zu den Fehlern führten, leichter nachvollziehbar sein⁸.

Um mein Verhalten auf die jeweiligen Schlüsselerlebnisse verständlich werden zu lassen, ist der Beschreibung des Entwicklungsweges ein Abschnitt vorangestellt, welcher meine eigene wissenschaftliche Position beschreibt. Mit der Positionsanalyse soll weiterhin eine bestimmte Eigenart der vorliegenden Arbeit verdeutlicht werden: die Definitionen in dieser Arbeit sind bewußt stark vereinfacht worden. Eine Konsequenz dieser Vereinfachungen ist, daß die Definitionen unter speziellen Bedingungen, die sich bisher auf Grund meines geringen Wissenshorizonts meiner Analyse entziehen, zu Paradoxien und Fehlern führen können. Diese "Fehler" wurden von mir, um die Sprache der chemischen Reaktionsgleichungen reformieren zu können, bewußt in Kauf genommen, und sie resultieren aus meinem Selbstverständnis als Heuristiker.

Mein Selbstverständnis als theoretischer Heuristiker. Der Begriff des Heuristikers ist vom dem des Theoretikers scharf abzugrenzen. Nach meinem Sprachverständnis ist in der Chemie der Begriff des Theoretikers sehr eng mit der Quantenmechanik und mit der Entwicklung von quantitativen Modellen verknüpft. Da ich die Realität bevorzugt von der qualitativen

⁷ Eine sehr wichtige Fehlerquelle ist in diesem Zusammenhang sicherlich darin zu suchen, daß die Definitionen in vielen Fällen auf Lehrbuch-Aussagen beruhen. Da ein Lehrbuch ein bestimmtes Stoffgebiet durch eine einfache didaktische Struktur zu vereinheitlichen versucht, kann in diesen Fällen der fehlende Bezug zur Originalliteratur schnell zu falschen bzw. unzulänglichen bzw. unpraktischen Definitionen führen.

⁸ Für mich ist die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung schon dann als erfolgreich zu bezeichnen, wenn im Laufe der Zeit lediglich "10%" der Definitionen sich als praktisch und richtig erweisen, und wenn die restlichen "90%" durch die jeweiligen Experten der Fachgebiete nachgebessert werden. Der Erfolg bestünde darin, daß verschiedene Spezialisten die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung als gemeinsame Sprachbasis akzeptieren.

Seite zu erfassen suche, bezeichne ich mich deshalb lieber als Heuristiker. Dabei versuche ich stets aus möglichst vielen verschiedenen qualitativen experimentellen Aussagen möglichst einfache Modellvorstellungen (bzw. besser: einfache Bilder) zu entwickeln. Die modellhaften Bilder sollten dabei keine oder zumindest möglichst wenige Widersprüche zur experimentellen Realität aufweisen. Im Idealfall können die Bilder dem Praktiker Denkanstöße für neue Experimente und Fragestellungen geben. Sollte sich ein heuristisches Bild durch Experimente als relativ widerspruchsfrei bestätigen lassen, so ist erst dann vom Theoretiker die schwierige Aufgabe zu lösen, dieses heuristische Bild durch ein quantitatives Modell zu ersetzen. Kurz gesagt, sucht der Heuristiker nach neuen interessanten Fragen, während der Theoretiker in seinen Modellen nach neuen interessanten Antworten sucht. Der Experimentator und der Heuristiker⁹ unterscheiden sich so, wie sich in der griechischen Mythologie die beiden tragischen Figuren Sisyphus und Tantalus unterscheiden.

Der Experimentator wird durch den Sisyphus¹⁰ repräsentiert, denn stets versucht er, die Theorien der Theoretiker und/oder die Bilder der Heuristiker zu bestätigen oder zu widerlegen, und stößt dabei fast sicher auf Ergebnisse, die mit den gängigen Hypothesen oder Vorstellungen nicht zu beschreiben sind, und nach der Modifikation der Theorie beginnen seine Mühen von Neuem.

Der Heuristiker (bzw. Theoretiker) wird dagegen durch die Figur des Tantalus¹¹ repräsentiert, denn stets will der Heuristiker schnell und ohne große Mühe mit einfachsten qualitativen (bzw. quantitativen) Modellen die Realität erfassen, ohne daß es ihm je endgültig gelingen kann. Bei einem Versuch entzieht sich die widersprüchliche Realität des Experiments dem Zugriff und kehrt nach dem Ordnungsversuch in neuen Experimenten mit größerer Widersprüchlichkeit zurück.

Unter diesem Bild sind die Theoretiker und Heuristiker qualitativ den Experimentatoren gleichgestellt, da die experimentellen Ergebnisse ohne die theoretischen Überlegungen wegen fehlender Sprachkonventionen nicht zu beschreiben sind. Ohne die Widersprüchlichkeit und die Vielzahl der experimentellen Ergebnisse hätte aber der Heuristiker nichts zu ordnen, zu benennen und/oder zu klassifizieren¹². Wenn die Forschung irgendwann an den Punkt gelangen sollte, daß neue Experimente nicht zu neuen Widersprüchen in der Theorie führen, so wird damit dann entweder "Alles für Nichts" (Naturgesetze?) oder "Nichts für Alles" (Glauben?) erklärt.

⁹ Dies gilt in gleicher Weise auch für die Unterscheidung zwischen Theoretiker und Experimentator.

¹⁰ Sisyphus (bzw. Sisyphos) mußte zur Strafe für seine Gewalttaten in der Unterwelt ein Felsstück auf einen Berg wälzen, von dessen Gipfel es immer wieder hinabrollte.

¹¹ Tantalus (bzw. Tantalos) steht zur Strafe für sein frevelhaftes Verhalten in der Unterwelt bis zum Halse im Wasser unter einem Obstbaum, ohne Essen und Trinken zu dürfen.

¹² An dieser Stelle möchte ich meine Hochachtung vor allen Experimentatoren zu Ausdruck bringen. Denn ich persönlich habe nur schwerlich die Geduld, ein Experiment solange zu wiederholen und zu modifizieren, bis die Ergebnisse endlich reproduzierbar gemessen werden können.

Mein Entwicklungsweg zum Thema. Die Beschreibung meines Entwicklungsweges untergliedert sich in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt werden vier "Schlüsselerlebnisse" aus meiner Vergangenheit beschrieben, an welche ich mich während der Bearbeitung des Themas erinnerte. Diese Schlüsselerlebnisse haben bei mir die Basis dafür gelegt, die prinzipiellen Grenzen der Reaktionsgleichung überhaupt zu erkennen. Nach Boden¹³ ist aber gerade das erkennbare Überschreiten von impliziten Grenzen das wesentliche und notwendige Element eines jeden kreativen Prozesses. Erst mit dem Erkennen der Grenzen der Reaktionsgleichung war es mir überhaupt möglich gewesen, das Thema der Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung zu bearbeiten. Im zweiten Abschnitt wird beschrieben, wie sich aus dem letzten Schlüsselerlebnis heraus das Thema der vorliegenden Arbeit entwickelt hat.

Schlüsselerlebnisse. Die früheste Erinnerung reicht zurück bis in die ersten Semester meines Studiums. Bei der Beschäftigung mit dem Kationentrennungsgang glaubte ich gelernt zu haben, daß sich aus der Reaktionsgleichung die Versuchsvorschrift ableiten läßt. Als Konsequenz las ich daher die Versuchsvorschriften nicht mehr so genau durch. Im Rahmen des anorganisch-chemischen Praktikums waren aber auch einige einfache anorganische Synthesen durchzuführen. Bei einer Synthese wurde mir dann die schlampige Beachtung der Versuchsvorschrift zum Verhängnis: Der Versuch ging schief, und das genauere Lesen der Versuchsvorschrift führte mir meine Fehlinterpretation der Reaktionsgleichung deutlich vor Augen. Damals nahm ich einfach nur zur Kenntnis, daß die Reaktionsgleichung nicht eine kompakte Beschreibung der Versuchsvorschrift ist, sondern daß mit der Reaktionsgleichung nur beschrieben wird, welche (molekularen) Edukte zu welchen Produkten reagieren (können).

Das nächste Schlüsselerlebnis hatte ich als Assistent im anorganisch-chemischen Praktikum für Biologen. Zu meinen Aufgaben gehörte die theoretische und praktische Vorbereitung der Studenten auf die Versuche am jeweiligen Versuchstag. Ich wollte den Studenten in einfacher und systematischer Form nahebringen, was bei den Experimenten am jeweiligen Praktikumstag zu beachten ist, und welche Fehler von den Studenten in der Vergangenheit häufig gemacht wurden. Mir kam der Gedanke, daß sich die Fehler systematisch an Hand von Reaktionsgleichungen aufzeigen lassen sollten. Dabei stellte ich mir vor, mit einer allgemeinen und schematischen Reaktionsgleichung bei jedem Versuchstag auf die jeweiligen Fehlerquellen und auf die theoretischen Grundlagen der Versuche einzugehen. Glücklicherweise¹⁴ mußte ich damals feststellen, daß die Reaktionsgleichungen, die für mich nach dem langen Studium auf den ersten Blick alle irgendwie gleich aussahen, sich in ihrer Form und ihrer Aussagekraft sehr unterschieden. Da mir die Ähnlichkeit zwischen den verschiedenen Typen der Reaktions-

¹³ BODEN, S. 60-99

¹⁴ Sonst hätte ich leider über dieses Thema nicht schreiben können, dessen Bearbeitung trotz aller Mühe viel Spaß gemacht hat.

gleichungen nicht ad hoc auffallen wollte, wandte ich mich alsbald wieder dem ursprünglichen Dissertationsthema zu.

Aus der Tätigkeit im Praktikum ergab sich ein weiteres Schlüsselerlebnis. Im Rahmen einer Umgestaltung des Praktikumsablaufes wurde ein Praktikumstag dem wichtigen Themenkreis "Trennverfahren" gewidmet. Für die neunzig Minuten des Seminars mußte ich mir ein einfaches Konzept überlegen, wie das große Gebiet der Trennverfahren systematisch den Studenten nahe gebracht werden kann. Meine Lehrbücher¹⁵ ließen dieses Problem offen, so daß damit der Anreiz gegeben war, selbst eine umfassende Systematik zu entwickeln. Die Erfahrungen, die ich dabei während des Praktikums sammeln konnte, sind in dieser Arbeit bei dem Notationsschema für die Trennverfahren mit berücksichtigt worden¹⁶.

Bevor ich mit dem Zusammenschreiben meiner ursprünglich geplanten Dissertation begann, hatte ich mein letztes Schlüsselerlebnis. Dieses führte letztendlich von dem ursprünglichen Thema meiner Dissertation weg und hin zu der hier vorliegenden Arbeit über die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung. Damals suchte ich für die qualitative Überprüfung einer Idee in der Literatur nach Strukturbeschreibungen, bei welchen in der Publikation neben den Röntgenstrukturdaten auch die jeweiligen IR-Spektren angegeben worden waren. Damals war ich nicht bei bester Laune. Die Tatsache, daß eine solche Kombination nur selten zu finden sein würde, hatte ich erwartet. Verärgert hat mich jedoch, daß ich jeden einzelnen Artikel relativ genau durchsehen mußte, ohne eine Gewähr dafür zu haben, in der Publikation neben den Röntgenstrukturdaten auch eine Beschreibung des IR-Spektrums zu finden. Schon nach den ersten Frustrationserlebnissen schoß mir eine Idee durch den Kopf, wie man im Abstract einer Publikation mit Hilfe von Piktogrammen einfach und elegant auf die angegebenen Meßergebnisse hätte hinweisen können. Zum damaligen Zeitpunkt beschloß ich, die Idee auszuarbeiten und die Definition der piktographischen Notation der Charakterisierungs- und Identifizierungsverfahren als Nebenthema in der Dissertation zu berücksichtigen.

Entwicklung vom Nebenthema zum Dissertationsthema. Da ich mich mit der piktographischen Notation gerade intensiv beschäftigt hatte, begann ich das Zusammenschreiben der Dissertation mit diesem sogenannten Nebenthema¹⁷. Angesichts der Eleganz des piktographischen Notationsschemas für die Identifizierungs- und Charakterisierungsverfahren

¹⁵ In einigen Lehrbüchern werden zwar zum Teil die gebräuchlichen Trennverfahren teilweise sehr detailliert erläutert, ohne dabei jedoch letztendlich die Gemeinsamkeit zwischen allen Trennverfahren direkt herauszuarbeiten. Einen ersten Ansatz zur Lösung des Problems lieferte mir erst die Beschäftigung mit dem lösbaeren Problem des theoretischen Aufbaus einer bei kontinuierlichem Gemischzufluß arbeitenden, fraktionierenden Säulenchromatographie, wobei lediglich eine einzelne Säule für die Trennung benötigt wird.

¹⁶ Auch das in dieser Arbeit präsentierte Notationsschema bedarf auf Grund seiner fehlenden Eleganz noch einer weitergehenden Überarbeitung, auch wenn alle im Labor gebräuchlichen Trennverfahren durch das systematische Notationsschema benannt, klassifiziert und eindeutig beschrieben werden können.

¹⁷ Das aber war der erste (Fehler-)Streich, / doch der zweite folgt sogleich. (frei nach Wilhelm Busch)

glaubte ich voller Optimismus, daß sich auch für die Trennverfahren ein einfaches piktographisches Schema finden lassen sollte. (Während dieser Zeit war ich weiterhin als Assistent im anorganisch-chemischen Praktikum für Biologen tätig und ich gedachte, das Schema im Rahmen des Seminars zu verwenden.) Zum damaligen Zeitpunkt wollte ich in der Dissertation auch das Notationsschemata¹⁸ für die Trennverfahren als ein Nebenthema berücksichtigen, da beide Schemata zusammengehören. Das eine Schema beschreibt, wie ein Stoff isoliert wird; und das andere Schema beschreibt, wie ein isolierter Stoff identifiziert wird. Zum damaligen Zeitpunkt hatte ich jedoch noch nicht erkannt, daß beide Notationsschemata die fehlenden formalen Bestandteile für die kompakte Beschreibung eines Experiments durch die Reaktionsgleichung waren. Mir war damals lediglich bewußt, daß in der Literatur weder die Art der Produktisolierung noch die Art der Produktidentifizierung bisher besonders berücksichtigt bzw. herausgestellt wurden. Schon zum damaligen Zeitpunkt schwebte mir vor, daß mit Hilfe dieser beiden Schemata die Inhaltsverzeichnisse von Zeitschriften und die Abstracts von Publikationen wesentlich informationsreicher gestaltet werden könnten, ohne daß man dafür unnötig viel Platz auf dem Papier benötigen würde¹⁹.

Während des Zusammenschreibens nahm der Text zum piktographischen Notationschema der Charakterisierungs- und Identifizierungsverfahren immer größere Ausmaße an. Da es für mich absehbar war, daß auch das Notationsschema der Trennverfahren ähnliche Ausmaße (bzgl. der Größe des Textes) annehmen würde, waren aus den beiden Nebenskapiteln allein durch den Textumfang schon zwei Hauptkapitel geworden. Als Hauptkapitel hätten die beiden Notationsschemata inhaltlich nicht zum ursprünglichen Dissertationsthema gepaßt. Ich mußte mich also entscheiden, ob ich die Arbeiten an den Schemata abbrechen sollte, um mich wieder dem ursprünglichen Dissertationsthema zu widmen, oder ob ich alternativ die schon angefangenen Arbeiten fortführen wollte. Eingedenk dieses Entscheidungsproblems kam mir der Gedanke, daß mit diesen beiden Notationsschemata jede Reaktionsgleichung informativer gestaltet werden kann. Dieser Gedanke erschien mir so reizvoll, daß ich die Arbeiten zu den Notationsschemata fortsetzte²⁰.

Da ich die beiden Schemata in die Reaktionsgleichung integrieren wollte, mußte ich auch zwangsläufig festlegen, an welcher Stelle innerhalb der Reaktionsgleichung die jeweiligen Angaben zu machen sind. Die Positionsdefinition mußte natürlich für jede beliebige Reaktionsgleichung gelten. Damit stand ich wieder vor dem Problem, die Ähnlichkeit zwischen den verschiedenen Formen der Reaktionsgleichungen herausarbeiten zu müssen, um beide Systematiken in die Sprache der Reaktionsgleichung integrieren zu können. Bedingt

¹⁸ Dabei hätte ich zum damaligen Zeitpunkt das Notationsschema für die Trennverfahren noch entwickeln und ausarbeiten müssen.

¹⁹ Dieser Anspruch läßt sich auch mit dieser Arbeit noch nicht erfüllen, da das Notationsschema der Trennverfahren bisher noch zu viel (Schreib-)Platz beansprucht.

²⁰ Das aber war der zweite (Fehler-)Streich, / doch der dritte folgt sogleich.

durch die Entwicklungsarbeiten zu den Notationsschemata, näherte ich mich diesmal dem Problem der Systematisierung der Reaktionsgleichung von der Informations-theoretischen Seite. Unter dieser Sichtweise war es naheliegend zu prüfen, ob die Form der Reaktionsgleichung nicht ähnlich wie die Syntax²¹ einer Programmiersprache interpretiert werden kann. Da ich mich neben dem Chemiestudium auch einige Zeit intensiv mit der Informatik beschäftigt hatte, wußte ich um die Existenz der Backus-Naur-Form. Mit der Backus-Naur-Form ließ sich die Syntax der Reaktionsgleichung wie die Syntax einer Programmiersprache formal beschreiben.

Die Backus-Naur-Form erwies sich als ein geeignetes Hilfsmittel, um die unterschiedlichen Formen der Reaktionsgleichung in einem Schema zu erfassen. Gleichzeitig wurde ich durch die Verwendung der Backus-Naur-Form zur Beschreibung der Syntax einer Reaktionsgleichung gezwungen, streng zwischen der inhaltlichen Bedeutung und der äußeren Form einer Reaktionsgleichung zu unterscheiden. Erst zu diesem relativ späten Zeitpunkt fiel mir auf, daß die Reaktionsgleichung durch die Schemata²² der Identifizierungsverfahren und der Trennmethodik eine stärkere, Experiment-orientiertere Bedeutung erhält. Und erst diese Einsicht führte mich dann zur Untersuchung, inwieweit durch die Form der Reaktionsgleichung Aussagen über den Aufbau und die Durchführung des zugrundeliegenden Experiments gemacht werden. Mit der Backus-Naur-Form hatte ich ein methodisches Hilfsmittel in der Hand, um alle Elemente der Reaktionsgleichung systematisch auf ihren experimentellen Bezug hin untersuchen zu können. Daher setzte ich dann diese Hilfsmittel letztendlich auch²³ dafür bzw. für die Entwicklung der vorliegenden Arbeit ein.

Erst zu dem fortgeschrittenen Zeitpunkt, als die Entwicklung der Notationsschemata für die Trennverfahren und Identifizierungsmethoden vermeintlicherweise²⁴ schon fast abgeschlossen waren und als auch die "Neu"-Definition der Reaktionsgleichung sich dem Ende näherte, wurde mir die Tragweite dieser Neudefinition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung bewußt. Durch die Definition wird nicht nur die Aussagekraft der Reaktionsgleichung größer, sondern gleichzeitig macht der Zielanspruch auch deutlich, daß andere experimentelle Rahmenbedingungen, wie zum Beispiel die Art der Durchmischung, die Reihenfolge der Zusammengabe der Edukte oder gar die Verwendung eines Magnetfeldes, einen wesentlichen Einfluß auf die Ausprägung einer Reaktion haben können.

²¹ Der Unterschied zwischen der Syntax einer Programmiersprache und einer natürlichen Sprache besteht darin, daß die Syntax einer Programmiersprache keine Ausnahmeregeln und jeder beliebige syntaktisch korrekte Ausdruck einer Programmiersprache eindeutig definiert sein muß. Ein syntaktisch korrekter Ausdruck in einem Programm bedeutet aber nicht unbedingt zwangsläufig, daß die inhaltliche Definition des Ausdrucks einen Sinn macht. Deshalb lautet eine Programmiererkenntnis frei nach Murphy auch: Ein Programm tut nur das, was du schreibst, nicht immer aber das, was du willst!

²² Die Schemata waren auch zum damaligen Zeitpunkt teilweise noch nicht vollständig entwickelt.

²³ Das aber war der dritte (Fehler-)Streich, / doch der vierte folgt sogleich.

²⁴ Die Beschreibung des Notationsschemas der Trennverfahren wurde nach dem Schreiben dieser Einleitung wegen großer definitorischer Schwächen nochmals gründlich überarbeitet.

Durch die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung wird erstmals auch der Vergleich von ähnlichen Reaktionen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen bei verschiedenen Stoffgruppen möglich. Für die Chemie wird durch die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung ein neues zusätzliches Ordnungsschema für die Klassifizierung von Reaktionen eingeführt. Die physikalische Chemie, die bisher in der Reaktionsgleichung meist nur in Form von zusätzlich angegebenen physikalischen Meßgrößen (Bildungsenthalpien, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten) berücksichtigt wird, wird erstmals formal in der Reaktionsgleichung der anorganischen und organischen Chemie gleichgestellt, da der Einfluß der experimentellen, physikalischen Rahmenbedingungen (Identifizierung der Produkte, Reaktionsbedingungen, Isolierungsmethoden²⁵) auf die Ausprägung einer chemischen Reaktion standardisiert in der Reaktionsgleichung berücksichtigt wird. Die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung ist somit gleichzeitig auch ein Versuch einer Neuorientierung der Chemie²⁶, woraus sich der Titel dieser Arbeit erklärt.

1.3. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit läßt sich durch eine Frage umreißen:

Kann durch die Erweiterung der Definition der Reaktionsgleichung die experimentelle Realisation eines chemischen Vorgangs qualitativ beschrieben werden?

Aus der Beschreibung des persönlichen Entwicklungsweges zu diesem Thema ist deutlich geworden, daß das Thema nicht schon zu Beginn der Arbeiten bekannt war. Vielmehr hat sich das Ziel erst im Rahmen eines steten Entwicklungsprozesses ergeben. Danach sollte die Definition der Reaktionsgleichung dahingehend erweitert werden, so daß durch die Form und durch die Angaben in der Reaktionsgleichung das einer beschriebenen chemischen Reaktion zugrundeliegende Experiment kodiert werden kann.

In praktischer Hinsicht könnte die formalisierte Reaktionsgleichung dazu dienen, die Kommunikation zwischen den Forschern innerhalb der Chemie und sogar über die interdisziplinären Grenzen hinweg zu fördern. Insbesondere könnte durch die Verwendung der definierten Experiment-orientierten Reaktionsgleichung der Informationsgehalt von Inhaltsver-

²⁵ Dies gilt natürlich bisher nur bedingt, da das Notationsschema der Trennmethodik für die Verwendung in der Reaktionsgleichung noch ungeeignet ist.

²⁶ Das war der viert und letzte (Fehler-)Streich, / und das Erzählen endet gleich / mit der Moral von der Geschicht': / "geplante Forschung gibt es nicht".

zeichnissen in chemischen Fachzeitschriften stark erhöht werden. Aus diesem Anwendungsziel heraus ergibt sich damit das Problem, daß bei der Festlegung von Definitionen immer zwischen Übersichtlichkeit und Informationsfülle abgewogen werden mußte. Als methodisches wissenschaftliches Fundament für diese Abwägungen wurden die Erkenntnisse der kognitiven Psychologie zugrunde gelegt. Insbesondere sollten dabei die Ergebnisse über die menschliche Wahrnehmungsfähigkeit und über das menschliche Lernverhalten berücksichtigt werden.

Um die vielfältigen Aspekte der Chemie, die über das Experiment und über die experimentellen Restriktionen automatisch in die Reaktionsgleichung einfließen sollten, zumindest in einem formal einheitlichen Rahmen präsentieren zu können, sollte die Syntax der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung in der Backus-Naur-Form definiert werden. Die Backus-Naur-Form, die in der Informatik ursprünglich für die Definition der Syntax einer Programmiersprache entwickelt wurde, ermöglicht eine formale Trennung zwischen der Syntax (Aussehen) und der Semantik (inhaltliche Bedeutung der einzelnen syntaktischen Bestandteile) der Reaktionsgleichung.

Es bleibt an dieser Stelle anzumerken, daß sich aus der Verwendung der Backus-Naur-Form eine interessante Konsequenz ergibt. Durch die Festlegung der formalen Struktur der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung mit Hilfe der Backus-Naur-Form wird es möglich, einen Editor für Reaktionsgleichungen²⁷ zu programmieren. Dieser Editor könnte auch als Benutzeroberfläche für Reaktionsdatenbanken verwendet werden. Dabei muß die Funktion des Editors nicht auf die einfache Darstellung von bestimmten Reaktionen beschränkt bleiben, sondern der Editor kann gleichzeitig als formale Abfragestruktur (interaktive Abfragemaske bzw. Abfrageoberfläche) verwendet werden. Eine Reaktionsdatenbank ließe sich so sehr benutzerfreundlich nach dem WYSIWYG-Grundsatz²⁸ programmieren. Auf diesen praktischen Aspekt und die daraus resultierenden Ingenieursprobleme wird hier jedoch nicht eingegangen, da hier nur die inhaltliche und logische Konsistenz der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung im Vordergrund meines wissenschaftlichen Interesses stand.

²⁷ Mit dem Editor ist hier ein Computerprogramm zur Erleichterung und zur Vereinfachung des Schreibens von Reaktionsgleichungen gemeint.

²⁸ WYSIWYG steht als Abkürzung für die Marketing-Redewendung: "What You See Is What You Get".

2. Allgemeines zur Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung

2.1. Anspruch der Reaktionsgleichung in der Chemie

Mit Verwendung der Reaktionsgleichung werden in der Chemie folgende vier Axiome implizit als gültig vorausgesetzt:

1. die Erhaltung der Atome und Ladungen bei chemischen Reaktionen,
2. das Prinzip der konstanten Proportionen,
3. die Reproduzierbarkeit und Irreversibilität²⁹ von chemischen Vorgängen sowie
4. die atomistische Interpretation der Natur.

Dabei übernimmt die klassische chemische Reaktionsgleichung in der Chemie vier Funktionen:

1. sie ermöglicht die internationale, inter- bzw. intradisziplinäre Kommunikation;
2. sie erlaubt eine formale Abgrenzung der Chemie gegen andere Naturwissenschaften;
3. sie reduziert eine Reaktion auf molekulare Umwandlungen;
4. sie wirbt in der Flut der Veröffentlichungen für das Arbeitsgebiet des Forschers.

Seit Beginn dieses Jahrhunderts hat die Chemie präparativ, analytisch und auch theoretisch große Fortschritte gemacht. Mit der Vielzahl an neuen Reaktionen zeigte sich, daß neben den Edukten auch viele andere Faktoren Einfluß auf die Ausprägung einer Reaktion haben. Die klassische Reaktionsgleichung als einfache Stoffgleichung beinhaltet aber *keine* Informationen über derartige Randbedingungen im Reaktionssystem, *keine* Informationen über die Art der Isolierung der gebildeten Produkte und auch *keine* Informationen über den Nachweis des Reaktionsverlaufs und der Produkte. Für die Experiment-orientierte Beschreibung eines chemischen Vorgangs durch die Reaktionsgleichung sind gerade auch diese Angaben essentiell notwendig, denn die Chemie als Naturwissenschaft findet ihr Fundament im Experiment³⁰ und nicht in der molekularen theoretischen Beschreibung einer Reaktion.

Reaktionsgleichung und ihre Axiome. Chemie ist ohne Reaktionsgleichungen undenkbar, denn die Reaktionsgleichung beschreibt schematisch, was der Chemiker im Labor experimentell an Stoffumwandlungen erforscht und theoretisch zu erklären versucht. Trotz Ihrer fundamentalen Bedeutung ist die Funktion der Reaktionsgleichung kurz {114} definierbar³¹:

²⁹ Im allgemeinen Sprachgebrauch spricht man von einer reversiblen Reaktion, wenn ein bestimmter Systemzustand, wie z.B. der pH-Wert einer Lösung bei einer Säure-Base-Reaktion, beliebig oft wiederhergestellt werden kann. Im engeren, hier gemeinten Sinne sind aber auch diese Reaktionen irreversibel, da auch bei diesen reversiblen Reaktionen die Entropie im System zunimmt.

³⁰ Besser in Bezug auf das Thema dieser Arbeit wäre es zu sagen, daß die Chemie eines ihrer Fundamente in der Präparation von Verbindungen findet.

³¹ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Chemische Reaktionsgleichung"

Die chemische Reaktionsgleichung dient zur Darstellung von chemischen Vorgängen mit Hilfe von Brutto-, Konstitutions- oder Strukturformeln von Reaktanten und Produkten im stöchiometrisch richtigen Verhältnis.

{1}

In dieser Definition spiegeln sich die vier wichtigsten Axiome der Chemie wieder. Die Forderung nach Einhaltung des stöchiometrisch korrekten Verhältnisses impliziert nicht nur die Erhaltung der Masse, sondern auch die Erhaltung der Nuklide. Die Forderung nach Reproduzierbarkeit eines chemischen Vorgangs impliziert den Anspruch der Chemie, eine experimentelle Naturwissenschaft zu sein. In der Unterscheidung zwischen den Reaktanten (Edukten) und den Produkten kommt die Erfahrung von der Irreversibilität der Reaktionen zum Ausdruck. Das theoretische Fundament für die Irreversibilität bilden die (physikalischen) Hauptsätze der Thermodynamik. Nach obiger Definition {1₁₄} kann für die zeichnerische Abbildung der Verbindungen zwischen verschiedenen Darstellungsformeln gewählt werden. In der Bruttoformel kommt das allgegenwärtige stöchiometrische Prinzip der konstanten Proportionen zum Ausdruck. Bei den ionischen Reaktionsgleichungen, z.B. bei Säure-Base-Reaktionen, wird zusätzlich die Ladungserhaltung gefordert. Bei Konstitutions- und Strukturformeln sind bei der Skizzierung einer Molekülformel neben der Stöchiometrie zusätzlich geometrische, kristallographische und/oder elektronische Moleküleigenschaften zu berücksichtigen. Insbesondere impliziert die Formeldarstellung eines Moleküls das chemische Axiom vom atomistischen (bzw. molekularen) Aufbau der Materie. In diesen Darstellungsformeln manifestiert sich – überspitzt gesagt – der "Glaube" der Chemie, daß sich im Modell jede stoffliche Umwandlung immer eindeutig auf räumliche und/oder diskrete Einheiten wie z.B. Elektronen, Atome, Moleküle oder Kolloide reduzieren läßt.

Reaktionsgleichung als Schnittstelle zwischen Theorie und Experiment. Unter einem chemischem Vorgang kann in der Chemie vielerlei verstanden werden. Zum Beispiel kann darunter eine präparative Reaktion, ein theoretisch formulierter Reaktionsmechanismus, ein biologischer Stoffwechselvorgang oder auch "nur" die Vermischung von Ethanol mit Wasser verstanden werden. Der Begriff des chemischen Vorgangs umfaßt eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Zielsetzungen innerhalb der Chemie. Die Reaktionsgleichung, die einen chemischen Vorgang international sowie intra- bzw. interdisziplinär verständlich beschreibt, ist damit das Charakteristikum der Chemie. Die Wichtigkeit des chemischen Vorgangs für das Forschungsziel der Chemie spiegelt sich z.B. in der bildhaften und sehr schönen Definition {2₁₄} von August Kekulé³² (1859) wieder:

"Chemie ist die Lehre von den stofflichen Metamorphosen der Materie. Ihr wesentlicher Gegenstand ist nicht die existierende Substanz, sondern vielmehr ihre Vergangenheit und ihre Zukunft. Die Beziehung eines Körpers zu dem, was er früher war, und zu dem, was er werden kann, bilden den eigentlichen Gegenstand der Chemie."

{2}

³² A. Kekulé, "Lehrbuch der organischen Chemie", Erlangen 1859, S. 3; Zitat gefunden bei H. Primas, Chem. Unserer Zeit **19** (1985) 109-119

Auch in neueren Definitionen gehören das Auffinden von Reaktionen und die Aufklärung von Umwandlungsprozessen zu den wichtigsten Zielen der Chemie, wie die Zitate der Definition {3₁₅} aus einem Lexikon der Chemie³³ und der Definition {4₁₅} der American Chemical Society³⁴ zeigen:

"Chemie, die Wissenschaft von den Stoffen, ihren Eigenschaften, ihrem Aufbau, ihrer Zusammensetzung und Herstellung, ihren Umwandlungen und Wechselwirkungen sowie den damit in Verbindung stehenden Gesetzmäßigkeiten." {3}

"Nach einer Definition der American Chemical Society von 1963 ist die Chemie diejenige Wissenschaft, die sich mit folgendem beschäftigt: 1. den chemischen Elementen im freien und gebundenen Zustand; 2. den Reaktionen, Umsetzungen, Umwandlungen und Wechselwirkungen der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen; 3. der Bestimmung, Steuerung und Voraussage, Deutung und Auswertung (durch direkte und indirekte Methoden), Anwendung und den Mechanismen der unter 2 aufgeführten Prozesse; 4. den Grunderscheinungen und Kräften der Natur hinsichtlich ihrer Anwendung auf Reaktionen, Extraktionen, Kombinationen, Prozesse, Additionen, Synthesen, Zersetzungen, Kennzeichnungen und Analysen." {4}

Im Gegensatz zur Definition der Chemie von Kekulé rücken in den neueren Definitionen als Aufgabengebiete der Chemie explizit der Aufbau von Molekülen, die Herstellung von Verbindungen sowie die Wechselwirkungen von Stoffen in den Vordergrund. Für die Formel-darstellungen der Moleküle hat sich in der Chemie die systematische IUPAC-Nomenklatur³⁵ etabliert. Damit ist eine international einheitliche und eindeutige (manchmal aber auch sehr unhandliche und schwer lesbare) Strukturbenennung aller Verbindungen möglich. Aber schon für die systematische Beschreibung der Herstellung und Charakterisierung einer Verbindung gibt es in der Chemie keine systematische Nomenklatur mehr. Unter der Herstellung verstehe ich hier einen chemischen Vorgang, bei welchem unter Ausnutzung einer bestimmten Bildungsweise mit anschließender Reinigung und/oder³⁶ Charakterisierung eine bestimmte Verbindung erhalten wird. Unter der Charakterisierung verstehe ich die Anwendung der Gesamtheit aller spektroskopischen und anderen physikalischen Gesetzmäßigkeiten zur Bestimmung von Stoff-spezifischen Meßgrößen. Sowohl die Herstellung als auch die Charakterisierung bedingen sich gegenseitig bei der Formulierung einer Reaktionsgleichung und deren experimentellen Begründung, denn erst nach der Isolierung eines Reinstoffes kann dieser in der Regel identifiziert werden. Für die Identifizierung eines Stoffes nach physikalischen

³³ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Chemie"

³⁴ RÖMPP, S. 636-637

³⁵ IUPAC steht als Abkürzung für *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

³⁶ Der Begriff "und/oder" verknüpft zwei beliebige Fälle derart, so daß entweder nur der erste Fall oder nur der zweite Fall erfüllt ist oder aber daß beide Fälle gleichzeitig erfüllt sind.

Größen müssen – für die Ableitung von Korrelationen – viele ähnliche Verbindungen bekannt sein, die schon isoliert wurden. Es ist Ziel dieser Arbeit, die Beziehungen zwischen der experimentellen Fundierung und der theoretischen Formulierung einer Reaktionsgleichung durch die Entwicklung der Notation der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung offenzulegen.

In der Definition {2₁₄} von Kekulé wird noch das Verständnis des chemischen Vorgangs als wichtigstes Untersuchungsobjekt der Chemie herausgestellt. Nach den neueren Definitionen {3₁₅} und {4₁₅} zur Chemie soll sich ein Verständnis des chemischen Vorgangs fast zwangsläufig aus der molekularen Sicht der Reaktion ergeben, wenn nur die Beziehungen zwischen Molekül und Stoffeigenschaften gut genug erkannt worden sind. Im Idealfall sollten sich nicht nur die molekularen Produkte einer chemischen Reaktion, sondern auch die makroskopischen Eigenschaften der Produkte voraussagen lassen. Unter diesem Blickwinkel hat die systematische IUPAC-Nomenklatur für Verbindungen einen unschätzbaren Wert, denn nach obiger Voraussetzung werden mit der Struktur gleichzeitig Reaktivität und makroskopische Eigenschaften einer Verbindung beschrieben. Diesem molekularistischen³⁷ Bild der Chemie kann ich mich aber nicht anschließen, denn die Realität des Moleküls für den chemischen Vorgang wird dadurch zu sehr überschätzt. Eigentlich ist das Molekül lediglich ein Hilfsmittel für Modelle, mit denen ein chemischer Vorgang beschrieben wird. Diese Einsicht führt zu der folgenden Definition der Chemie³⁸ meinerseits:

Chemie ist die Lehre vom molekularen Bild der Materie. Ihr wesentlicher Gegenstand ist nicht das Molekül als solches, sondern die Suche nach Beziehungen zwischen dem Modell des molekularen Genotyps und dem makroskopischen Phänotyp der Materie. Die gezielte Änderung des Phänotyps durch eine chemische Reaktion stellt das eigentliche Ziel der chemischen Forschung dar. Mit der Reaktionsgleichung als Schnittstelle zwischen Phänotyp und Genotyp hat die Chemie eigenständig eine effektive Darstellungsform entwickelt, um ihr eigentliches Ziel auf heuristischem Wege erreichen zu können. {5}

In diesem Definitionsversuch {5₁₆} spiegelt sich ein neues "altes" Bild von der Chemie wieder. Im Vordergrund steht nicht die molekulare Deutung, sondern die experimentelle Realisation einer bestimmten Reaktion. Unter dieser empirischen Sicht erhält die Reaktionsgleichung ein neues Gewicht. Sie muß nicht nur beschreiben, welche Edukte zu welchen Produkten reagieren, sondern sie muß gleichzeitig festlegen, in welchem Kontext die Reaktions-

³⁷ An dieser Stelle kann ein vermeintlicher Widerspruch festgestellt werden. Unter molekularistisch wird hier verstanden, daß die Stoffeigenschaften notwendig und hinreichend mit dem Modell "Molekül" verknüpft sind. Nach meinem Verständnis ist für das Verstehen der Stoffeigenschaften die Kenntnis des Moleküls notwendig. Die Umkehrung gilt jedoch nicht, d.h. für ein bekanntes Molekül lassen sich nicht notwendig alle Stoffeigenschaften voraussagen.

³⁸ Man beachte, daß nicht die logische Konsistenz eines Modells zur gesamten Chemie gefordert wird, sondern daß lediglich die logische Konsistenz zwischen einer Theorie und einem Experiment gefordert wird. Die Definition läßt also innerhalb der Chemie durchaus widersprüchliche Modellvorstellungen als gleichwertig zu, sofern sie jeweils mit einem Experiment und mit einer Reaktionsgleichung im Einklang stehen.

gleichung überhaupt gültig ist. Zum Beispiel kann mit der Spektroskopie sowie mit anderen physikalischen und/oder chemischen Charakterisierungsmethoden der Reaktionsverlauf bzw. ein bestimmtes Produkt charakterisiert werden. Die Identifizierungsverfahren gehören also, wie zum Beispiel auch die Aggregatzustände, als wesentliche experimentelle Daten in die Reaktionsgleichung. Aus dieser experimentellen Ausrichtung heraus muß konsequenterweise auch die angewandte Trennmethodik aus der Reaktionsgleichung ersichtlich sein, denn möglicherweise ist das nachgewiesene Produkt erst beim Isolieren und/oder Identifizieren des Produkts gebildet worden. Wenn also – wie in dieser Arbeit – unter einem chemischen Vorgang der gesamte experimentelle Aufbau verstanden wird, so sind in einer Reaktionsgleichung neben der Angabe der molekularen Struktur zum Beispiel auch Angaben zu den Reaktionsbedingungen und zur Art der Durchführung einer Synthese notwendig, denn in der Synthese wird zum Beispiel Einfluß auf die Durchmischung oder auf die Konzentration der Edukte und Produkte genommen. Die Angabe solcher Randbedingungen ist zum Beispiel für die Interpretation der Reaktionen in biologischen Systemen wichtig, da beispielsweise die Aktivität eines Enzyms meist auf ein sehr enges Temperaturintervall beschränkt ist.

Reaktionsgleichung und Werbung. Neben der Funktion, die experimentelle Realisation einer untersuchten Reaktion in kompakter und übersichtlicher Form mit hohem Informationsgehalt darzustellen, erfüllt die Reaktionsgleichung noch eine weitere Funktion. Sie soll für die Arbeit eines Forschers werben. Indem sie nämlich den Leser beim Durchblättern von Zeitschriften auf sich aufmerksam macht, wird der Leser zur weiteren Durchsicht und Bearbeitung der entsprechenden Arbeit verleitet. Gegen diese Funktion einer Reaktionsgleichung mag vielleicht eingewandt werden, daß die Werbewirksamkeit von Reaktionsgleichungen wissenschaftlich unerheblich sei. Damit wäre die Werbewirksamkeit als sekundäre Funktion der Reaktionsgleichung bedeutungslos. Angesichts der Flut der Veröffentlichungen in der Chemie und auch unter dem Blickwinkel der Wissenschaftstheorie ist dieser Einwand meines Erachtens jedoch nicht stichhaltig.

Werbung in der Wissenschaftstheorie. Nach dem Übersichtsartikel von Löw³⁹ kann in der Wissenschaftstheorie zwischen vier Grundhaltungen unterschieden werden: den Positivisten, den kritischen Rationalisten, den Anhängern des Kuhnschen Paradigmenwechsels⁴⁰ sowie den Anhängern der dadaistischen Wissenschaftstheorie von Feyerabend⁴¹. Unter dem Blickwinkel des Positivisten, der an die Existenz und Beweisbarkeit einer absoluten Wahrheit glaubt, ist die Werbefunktion der Reaktionsgleichung irrelevant. Auch für den kritischen Rationalisten, der die absolute Wahrheit immer nur für näherungsweise beschreibbar hält, ist die Werbewirksamkeit unwichtig. Für die Anhänger der Kuhnschen Paradigmentheorie, die

³⁹ R. Löw, Chem. Unserer Zeit **13** (1979) 82-86

⁴⁰ Literaturverweis für Kuhn siehe: R. Löw, Chem. Unserer Zeit **13** (1979) 82-86

⁴¹ Literaturverweis für Feyerabend siehe: R. Löw, Chem. Unserer Zeit **13** (1979) 82-86

den Begriff der Wahrheit durch den Begriff des Paradigmas ersetzen, ist die Werbewirksamkeit einer Reaktionsgleichung eher unwichtig. Der Begriff des Paradigmas umschreibt eine neue, in der wissenschaftlichen Gemeinschaft akzeptierte Sichtweise von Naturphänomenen. Eine gute Werbung kann zwar einer beliebigen Arbeit, die ein neues Paradigma voraussetzt, eher zum Durchbruch verhelfen, aber selbst bei schlechter Werbung liegt das neue Paradigma "in der Luft" und taucht dementsprechend schon in vielen Arbeiten implizit auf. Die jeweilige Person, die das neue Paradigma begründet hat, ist im historischen Sinne beliebig austauschbar. Die für den Einzelnen wichtige Werbung spielt für die Aussage der Paradigmentheorie in Bezug auf den wissenschaftlichen Fortschritt kaum eine Rolle.

Allen drei bisher betrachteten wissenschaftstheoretischen Ansätzen ist gemeinsam, daß sie die Entwicklung der empirisch begründeten (Natur-)Wissenschaft auf der Grundlage des Forschungsgegenstands zu begreifen versuchen. Eine gegensätzliche Position nimmt Feyerabend mit seiner dadaistischen Wissenschaftstheorie ein, indem er den Determinismus der Paradigmentheorie in Frage stellt. In seiner Theorie steht nicht mehr nur der Forschungsgegenstand und die Suche nach Wahrheit im Vordergrund, sondern er betrachtet die Entwicklung der Forschung unter dem Aspekt des Strebens des Forschers nach Anerkennung. Die Werbefunktion ist vielleicht nicht für die Zunahme der Erkenntnis wesentlich, wohl aber für die Anerkennung des Forschers. Wenn man davon ausgeht, daß die Menge aller möglichen Erkenntnisse unendlich groß ist, so wird mit der Anerkennung des Forschers gleichzeitig die Richtung für weitergehende Forschungen in anderen Forschergruppen, die auch nach Anerkennung streben, vorbestimmt. Die Werbung kann also Einfluß auf das nehmen, was von den Anhängern der Paradigmentheorie später historisch als deterministischer Paradigmenwechsel charakterisiert werden kann. Die dadaistische Wissenschaftstheorie von Feyerabend stellt die Unvorhersagbarkeit eines solchen Paradigmenwechsels in den Vordergrund. Für die Erkenntnis ergibt sich daraus, daß ein einzelner Forscher durch gute Werbung oder andere "unwissenschaftliche" Maßnahmen einen solchen Paradigmenwechsel in der Wissenschaft erzeugen oder (ungewollt) auch verhindern⁴² kann, denn ein Paradigma ist weder eine falsche noch eine wahre Aussage, sondern lediglich ein aktuell akzeptierter, nicht belegbarer Glaube an die Korrektheit von grundsätzlichen Sichtweisen und Aussagen in einer Wissenschaft.

Als aktuelles Beispiel für den Einfluß von "Werbung" auf die Forschung könnte vielleicht die (modische?) Erforschung des C₆₀-Moleküls dienen. Durch die Einfachheit der Struktur (Fußballstruktur) und durch die Einfachheit der Benennung (Fulleren) erscheint das Molekül vielen Forscher als einfach verstehbar, so daß das Arbeitsgebiet mit seiner Einfachheit für sich selbst wirbt. Ein Fulleren-Forscher erreicht mit seiner Arbeit eine Vielzahl von "unbeteiligten" Forschern. Das Ansehen des Forschers steigt innerhalb der Wissenschaftsgemeinschaft, da er von vielen beachtet und anscheinend verstanden wird. Diese

⁴² P. Gölitiz, Angew. Chem. **106** (1994) 1525; G. Zadel, C. Eisenbraun, G.-J. Wolf, E. Breitmaier, Angew. Chem. **106** (1994) 460-463

Option auf Anerkennung verleitet viele weitere Forscher zur weitergehenden Erforschung des Fulleren. Eine Modeströmung in der Forschung ist geboren. Unabhängig von den Ergebnissen, die diese Forschungen vielleicht zu Tage fördern, zeigt sich, daß die Werbung auch in der Wissenschaft nicht ohne Wirkung auf die wissenschaftliche Erkenntnis bleibt.

2.2. Kontextabhängigkeit der Form von Reaktionsgleichungen

Das Ziel der Forschung (bzw. der Kontext) bestimmen das Aussehen einer Reaktionsgleichung, wobei hier diffus zwischen fünf Kontexten unterschieden wird:

- die thermodynamische Sicht eines Systems,
- die kinetische Sicht eines Reaktionssystems,
- die mechanistische bzw. theoretische Sicht einer Reaktion,
- die emergente Sicht eines Reaktionssystems und/oder
- die präparative Sicht einer chemischen Reaktion.

Aber auch die Aussagekraft einer Forschungsarbeit und ihre wissenschaftliche Detailliertheit bestimmt die Form einer Reaktionsgleichung mit. Für die Reaktionsgleichungen ist daher zu fordern, daß Form, Kontext und Aussagekraft in einem eindeutigen Zusammenhang zueinander stehen.

Kontext und Form der Reaktionsgleichung. Nach der Definition {1₁₄} wird durch eine Reaktionsgleichung ein chemischer Vorgang dargestellt. Die Informationen, die in eine Reaktionsgleichung einfließen können, sind abhängig von dem jeweils bearbeiteten Kontext. Ohne wesentliche Änderung der äußeren Form kann eine Reaktionsgleichung thermodynamische, kinetische, mechanistische, theoretische, emergente oder präparative Kontexte herausstellen. Dadurch bedingt unterscheiden sich Reaktionsgleichungen höchstens in einigen zusätzlichen Details. In Abbildung 620 wird dargestellt, welche speziellen Zusatzinformationen in Abhängigkeit von den Kontexten angebracht wären. Die Zuordnung ist sicher nicht in sich widerspruchsfrei. Jedoch ist das Schema zumindest dahingehend hilfreich, die verschiedenen Ansprüche an die Reaktionsgleichung erkennen zu können. Bei der Entwicklung einer Nomenklatur⁴³ muß auf diese Ansprüche Rücksicht genommen werden, wenn die Nomenklatur von "allen" Chemikern benutzt und verstanden werden soll.

⁴³ Die Neudefinition der Reaktionsgleichung weist einige Funktionsmerkmale einer Nomenklatur auf.

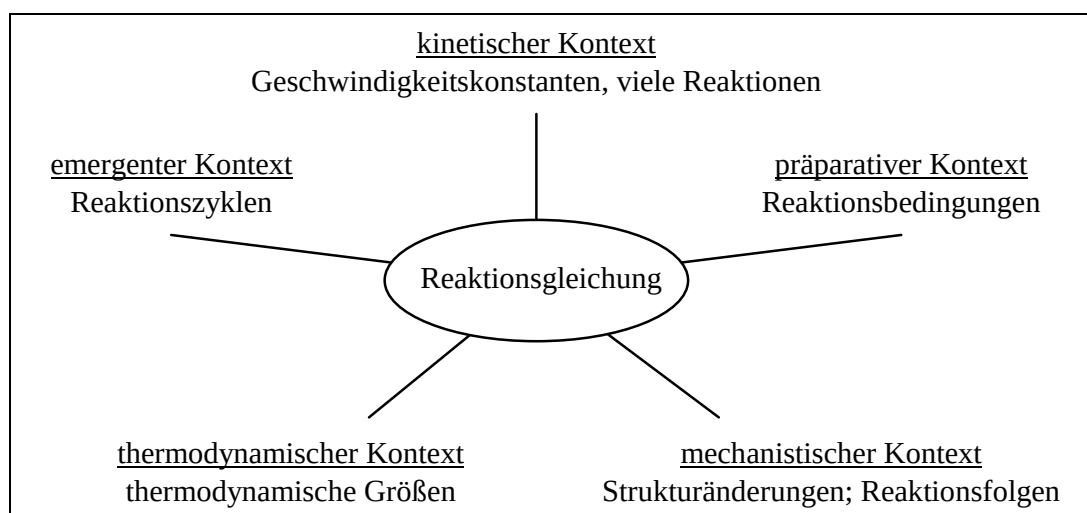


Abbildung 6. Zusätzliche Angaben in Arbeiten mit Reaktionsgleichungen je nach Kontext.

Wenn thermodynamische Aspekte einer Reaktion im Interesse der Forschung stehen, so werden meist Bruttoreaktionsgleichungen oder Ionengleichungen verwendet. Dabei werden die thermodynamischen Parameter zusätzlich zur eigentlichen Reaktionsgleichung angegeben.

Wenn kinetische Eigenschaften einer Reaktion – also die Geschwindigkeitskonstante, die Molekularität, die Reaktionsordnung etc. – untersucht werden, so werden statt der thermodynamischen die kinetischen Parameter angegeben.

In mechanistisch geprägten Reaktionsgleichungen verwendet man für die zeichnerische Darstellung der Edukte und Produkte statt Bruttoformeln zumeist Konstitutions- oder Strukturformeln. Durch geeignete graphische Hilfsmittel, wie z.B. Pfeile, werden in den einzelnen Reaktionsschritten bei den Strukturformeln die elektronischen, geometrischen und/oder energetischen Änderungen angedeutet. Zusätzlich kann durch die Einklammerung bestimmter Formeln die Postulierung von hypothetischen Zwischenstufen bzw. Übergangszuständen verdeutlicht werden.

Die herausragende Eigenschaft von biochemischen Reaktionen liegt in der Tatsache, daß innerhalb des Beobachtungssystems viele verschiedene, komplex voneinander abhängige Reaktionen ablaufen. Solche Reaktionssysteme findet man nicht nur *in vivo* bei biologischen Systemen, sondern auch die oszillierende Belousov-Zabotinski-Reaktion ist als *in vitro* Reaktion dafür ein gutes Beispiel. Wie bei vielen biochemischen Reaktionssystemen auch, so wird diese "echte" chemische Reaktion durch kinetische Rückkopplungen bestimmt. Auf Grund des hohen Komplexitätsgrades der Elementarreaktionen und der Rückkopplungen ist für dieses Forschungsgebiet der im nachfolgenden erläuterte Begriff des "emergenten Kontextes" wohl am treffendsten. Typisch für Untersuchungen im emergenten Kontext ist dabei die Tatsache, daß die Vielfalt der Reaktionen unter bestimmten Randbedingungen auf wenige "Wesensreaktionen" reduziert werden kann. Das komplexe System der Reaktionen hat

emergente Eigenschaften⁴⁴, d.h. das Reaktionssystem zeigt einfache logische Kausaleigenschaften, die sich aus den echt elementaren Einzelreaktionen nicht einfach und logisch direkt ableiten lassen.

Aussagekraft und Form der Reaktionsgleichung Alle Reaktionsgleichungen, die zumindest Angaben über experimentelle Reaktionsbedingungen enthalten, beschreiben zumeist präparative Reaktionen bzw. technische Darstellungen. Zu den Reaktionsbedingungen zählen insbesondere die Reaktionstemperatur, der Druck im Reaktionssystem, das Lösungsmittel, der Überschuß eines Reaktionspartners und gegebenenfalls der Katalysator, um nur einige zu nennen. Häufig wird in der Reaktionsgleichung bei Reaktionen im präparativen Kontext aber auf die Angabe der Reaktionsbedingungen verzichtet, da diese der Beschreibung des Experiments entnommen werden können. Diese mögliche Werbewirksamkeit der Reaktionsgleichung wird arrogant unterschätzt, denn ohne Informationsgehalt sinkt für den Leser die Aussagekraft der Reaktionsgleichung, da diese wegen der starken Abhängigkeit der Reaktion von den Reaktionsbedingungen oft einfach nur noch *nichts-sagend* ist⁴⁵.

In vielen Fällen wird unabhängig vom Forschungskontext auf die Angabe zusätzlicher Informationen aber auch bewußt verzichtet, weil diese "zusätzlichen" Informationen die Allgemeinheit einer Erkenntnis sehr stark einschränken würden. In manchen Fällen kann den Autoren die Wichtigkeit eines bestimmten Parameters unangenehmerweise auch entgangen sein. In diesem Falle ist die vom Autor postulierte Allgemeinheit seiner Erkenntnis fragwürdig. Da "glücklicherweise" andere Forscher es mit der Aussagekraft ihrer Reaktionsgleichungen aber auch nicht so genau nehmen, fällt diese Fragwürdigkeit nicht so schnell auf. Umgekehrt kann ein Autor aber auch *alle* experimentellen Informationen in der Reaktionsgleichung mit angeben. Dieser Autor überläßt dem Leser die Entscheidung, welche Angaben für wichtig zu halten sind. Die Detailtreue kann in diesem Fall einerseits darauf zurückzuführen sein, daß die beschriebene Reaktion (bzw. das Experiment) wirklich nur unter den angegebenen, ganz speziellen Bedingungen stattfindet. Andererseits könnte der Autor aber auch mit den detaillierten Angaben seine (vielleicht unbegründete) Unsicherheit bezüglich der Verallgemeinerung seines Experiments zu einer allgemeineren Erkenntnis verbergen wollen.

Mit den angedeuteten hypothetischen Verhaltensweisen zeigt sich, daß es immer schwer sein wird, für die Darstellung einer Erkenntnis den richtigen Mittelweg zwischen Spekulation und berechtigter Unsicherheit zu wählen. Bei der jetzigen Handhabung der Formulierung der Reaktionsgleichung sind jedoch die Spekulanten etwas im Vorteil, da auf die Aussagekraft der Reaktionsgleichung nicht so viel Wert gelegt wird. Die in dieser Arbeit vorgestellte Definition

⁴⁴ H. Primas, Chem. Unserer Zeit **19** (1985) 109-119

⁴⁵ Mit anderen Worten meint dies, daß eine Reaktionsgleichung ohne Angabe der Reaktionsbedingungen und ohne den begleitenden Text keine wissenschaftliche Aussage ermöglicht.

erhebt den Anspruch, daß alle wesentlichen Randbedingungen eines chemischen Experiments in der Reaktionsgleichung erfaßt werden. Alle Angaben, die in einer Reaktionsgleichung fehlen, dürfen als Verallgemeinerung des Experiments beliebig variiert werden, ohne daß die Korrektheit einer Reaktionsgleichung durch diese Änderungen berührt wird.⁴⁶

⁴⁶ Die Aussage ist nicht ganz korrekt. In der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung sind fehlende Angaben in der Regel als experimentell unbestimmte Angaben zu interpretieren.

2.3. Aufbau und Form einer allgemeinen Reaktionsgleichung

In der Informatik wird die "extended Backus-Naur-Form"⁴⁷ zur kompakten Beschreibung der Syntaxregeln einer formalen Sprache verwendet. Die Reaktionsgleichung ist eine formale Sprache. Die Syntax der Reaktionsgleichung beschreibt dabei, wie die Informationen zu

- den Reaktionspfeilen (und der Art der Reaktion),
- den Reaktionsbedingungen,
- den Phasenangaben (Aggregatzustand des Gemisches, in dem eine Verbindung gelöst ist),
- der Thermodynamik,
- der Kinetik,
- der Ausbeute,
- den (stöchiometrischen) Koeffizienten und
- den Molekülformeln

in die Reaktionsgleichung eingeordnet werden.

Um mit der Reaktionsgleichung auch die experimentellen Details eines chemischen Vorgangs beschreiben zu können, werden durch die in dieser Arbeit vorgestellte Syntax zusätzlich

- die qualitative Beschreibung des Synthesegangs,
- die Trennmethodik und
- die Methodik der Nachweisverfahren

als optionale Informationsbestandteile in die Reaktionsgleichung aufgenommen und integriert.⁴⁸

2.3.1. Konventionen für die Beschreibung der syntaktischen Regeln einer formalen Sprache

Zur Definition einer formalen sequentiellen Sprache ist in der Informatik die extended Backus-Naur-Form entwickelt worden. Mit der extended Backus-Naur-Form wird ein Alphabet definiert, welches aus Terminalzeichen (eigentliches Alphabet der Sprache) und Nicht-Terminalworten besteht. Die Nicht-Terminalworte sind Repräsentanten für die Syntaxregeln. Die Syntaxregeln geben an, wie in der formalen Sprache syntaktisch korrekt Worte gebildet werden. Die "extended-Backus-Naur-Form" unterstützt dabei die Beschreibung der Wortbildungsprinzipien Aufzählung, Generierung und Konstruktion.

Da eine Reaktionsgleichung keinen sequentiellen Aufbau besitzt, wie zum Beispiel ein normaler Text ihn hat, wird in dieser Arbeit die Definition der extended Backus-Naur-Form leicht erweitert. Die Erweiterung ermöglicht es, im Rahmen der Syntaxregeln die relative graphische (bzw. vektorielle) Position von zwei Worten bzw. Elementen zueinander festzulegen. Zur Abgrenzung gegen die extended Backus-Naur-Form wird diese erweiterte Definition in dieser Arbeit als verallgemeinerte Backus-Naur-Form bezeichnet.

Reaktionsgleichung gleich formale Sprache. Die Reaktionsgleichung kann nicht nur im übertragenen Sinne als Sprache der Chemie bezeichnet werden, sondern sie erfüllt alle

⁴⁷ "Backus-Naur-Form, Beschreibungsmittel zur Definition der Syntax einer Programmiersprache; 1959 von J. W. Backus und P. Naur eingeführt; erstmals zur Definition der Programmiersprache "Algol60" verwendet." GABLER, S. 524

⁴⁸ Im folgenden wird lediglich auf den formalen, syntaktisch korrekten Aufbau der Reaktionsgleichung eingegangen. Die Beschreibung und Definition der einzelnen Informationsbestandteile wird erst später in den nachfolgenden Kapiteln detailliert vorgestellt werden.

Kriterien einer formalen Sprache. Die Reaktionsgleichung hat als formale Sprache die gleichen Eigenschaften wie zum Beispiel eine Programmiersprache. In der theoretischen Informatik wird eine formale Sprache $\{8_{24}\}$ über den freien Monoiden $###^*$ $\{7_{24}\}$ definiert^{49,50,51}:

Sei $###$ eine beliebige Menge. Das freie Monoid $###^*$ über $###$ besteht aus allen endlichen Folgen $(a_1, \dots, a_n)$, $n \in \mathbb{N}$, von Elementen $a_i \in ###$ und einem zusätzlichem Element ϵ , das neutral ist bzgl. folgender Verknüpfung $\cdot$: Sind $u = (a_1, \dots, a_j)$ und $v = (b_1, \dots, b_k)$, $j, k \in \mathbb{N}$, zwei solche endlichen Folgen, dann ist $u \cdot v$ (kürzer uv) definiert als $uv = (a_1, \dots, a_j, b_1, \dots, b_k)$. {7}

Eine formale Sprache L über einem Alphabet $###$ ist eine Teilmenge von $###^*$. {8}

Die Grundlage für eine formale Sprache ist das endliche Alphabet. Diese Bedingung erfüllt auch die Reaktionsgleichung. Für den Aufbau sind nur endlich viele Objekte zu berücksichtigen, wie zum Beispiel die Molekülformeln⁵², die Phasenangaben oder der Reaktionspfeil. Ein Element aus dem Alphabet wird als Buchstabe und ein Element aus dem Monoiden $###^*$ wird als Wort bezeichnet. Das Wort wird dabei aus einer Folge von Buchstaben aufgebaut. In der Informatik, die unter anderem nach einem tieferen Verständnis für Programmiersprachen sucht, ist eine Folge meist intuitiv "nur" als das sequentielle Aneinanderreihen von Buchstaben definiert. Der erste Buchstabe im Wort hat nur maximal einen Nachfolger. Der letzte Buchstabe in einem Wort hat nur maximal einen Vorgänger. Jeder andere Buchstabe in einem Wort hat genau einen Vorgänger und einen Nachfolger. Bei Programmiersprachen kann die Syntax relativ einfach dargestellt werden, da die Ausdrücke in der Sprache graphisch immer als einfache Zeichenfolgen definiert sind. Für die Reaktionsgleichungen muß dagegen in der Syntax zusätzlich die relative graphische Position der einzelnen Worte bzw. Elemente zueinander berücksichtigt werden. Die logische Reihenfolge ist also von der graphischen Reihenfolge abgekoppelt, denn es ist, wie das folgende konstruierte Beispiel zeigt, chemisch etwas Verschiedenes, ob man in einer Reaktionsgleichung Na_4C_5 oder Na_4Cs meint. Gleichzeitig macht das Beispiel in Vorgriff auf

⁴⁹ BUCHER - MAURER, S. 15, 24.

⁵⁰ Am Beispiel der Rechtschreibung läßt sich der Unterschied zwischen Monoid und Sprache leicht exemplarisch zeigen. Das Alphabet Σ ist das normale Alphabet. Im Monoiden ist sowohl der Ausdruck "Sauerstofffalle" als auch der Ausdruck "Sauerstoffalle" (aber auch der Ausdruck "Sauerstoffffalle") zulässig; in der Rechtschreibung als formaler Sprache ist wegen des nachfolgenden Vokals nur die Folge "ff" erlaubt. Dies Beispiel illustriert die Eigenschaft des Monoiden, daß jeder syntaktisch korrekte Ausdruck im Monoiden enthalten ist.

⁵¹ Das Zeichen "###" in Definition $\{7_{24}\}$ dient als Operatorsymbol für die Aneinanderreihung von Sequenzen.

⁵² Die Tatsache, daß man im Prinzip unendlich viele Molekülformeln formal konstruieren kann, ist für die Definition der Syntax der Reaktionsgleichungen unerheblich, da man hier lediglich voraussetzen muß, daß eine Molekülformel eindeutig definiert ist.

Abbildung 031 aber auch deutlich, wie durch Kombination der Buchstaben *Molekülformel* und *Phase* das Wort Na_4C_5 gebildet werden kann.

Von einer formalen Sprache fordert man die Verknüpfbarkeit der Worte zu einem neuen Wort. In der Reaktionsgleichung bezeichnet zum Beispiel auch die Aufzählung der Edukte eine solche Verknüpfung von Worten bzw. Buchstaben. Der Unterschied zwischen einer formalen Sprache und einem Monoiden besteht darin, daß in der formalen Sprache das Regelwerk einschränkend festlegt, welche der möglichen Verknüpfungen zulässig ist. Dieses Regelwerk besteht oftmals aus vielen Teilregeln und wird als die Syntax der formalen Sprache bezeichnet.

Allgemeines zur Backus-Naur-Form. Für die Beschreibung einer Syntax ist in der Informatik die extended Backus-Naur-Form⁵³ entwickelt worden. Da man bei Programmiersprachen meist nur "echte" Worte, bestehend aus Buchstabenfolgen, berücksichtigen muß, kennt man in der Backus-Naur-Form nicht die Unterscheidung zwischen der graphischen Anordnung und der logischen Verknüpfung der Worte. Das obige Beispiel des Na_4C_5 zeigt, daß bei Reaktionsgleichungen auch die relative graphische (vektorielle) Position der Buchstaben zueinander zu berücksichtigen ist. Durch die leichte Erweiterung der Definition der extended-Backus-Naur-Form kann dieses graphische Problem – zumindest für Reaktionsgleichungen – gelöst werden.

Die Definition der Backus-Naur-Form basiert auf der Voraussetzung, daß sich die formale Sprache aus einem endlichen terminalen Alphabet aufbaut. Die terminalen Zeichen sind also, bildhaft gesprochen, die Atome der formalen Sprache. Jeder endlich große, syntaktisch korrekte Ausdruck in der Sprache wird – bildhaft gesprochen: jedes Molekül der formalen Sprache – als Terminalwort bezeichnet. So wie ein Molekül nur aus endlich vielen Atomen besteht, so setzt sich jedes Terminalwort nur aus endlich vielen Zeichen des Alphabets zusammen.

Für die Definition der extended Backus-Naur-Form wird, um die Syntax beschreiben zu können, zusätzlich ein endliches nicht-terminales Alphabet definiert. Die Elemente des nicht-terminalen Alphabets repräsentieren als Variablen die syntaktischen Regeln. Diese Buchstaben bezeichnet man auf Grund ihrer Zerlegungseigenschaft auch als Nicht-Terminalworte. Die Nicht-Terminalworte beschreiben dabei, wie und in welcher Reihenfolge die Buchstaben des terminalen und/oder des nicht-terminalen Alphabets zu einem syntaktisch korrekten Ausdruck zusammengesetzt werden dürfen. Da jedes Terminalwort endlich sein muß, darf ein Nicht-Terminalwort sich nur endlich oft aus sich selbst heraus ableiten und es darf nur aus einer endlichen Folge von Terminalworten und/oder Nicht-Terminalworten bestehen. Innerhalb des Gesamtalphabets der extended Backus-Naur-Form besteht somit zwischen den Buchstaben eine Rangordnung, wobei die Buchstaben des terminalen Alphabets den nied-

⁵³ SCHABACK, S. 131-133

rigsten Rang besitzen. Weiter darf sich ein Buchstabe mit bestimmten Rang nur aus endlich vielen Buchstaben mit niedrigerem Rang zusammensetzen.

Definition der Backus-Naur-Form. Allgemein kann für die Erstellung von Terminalworten zwischen vier Verfahren unterschieden werden: die Aufzählung, die Generierung, die Konstruktion und die Erkennung. Die extended Backus-Naur-Form unterstützt durch ihre Notationsdefinition nur die ersten drei Verfahren. Bei der Beschreibung der Syntax von Reaktionsgleichungen ist zusätzlich ihr graphischer Aufbau zu berücksichtigen. Dies Problem wird durch die Erweiterung der Definition der "extended-Backus-Naur-Form" {926} mit der neuen Definition eines zusätzlichen Notationssymbols gelöst. Mit dieser Verallgemeinerung kann die graphische Form eines Terminalwortes komplexer als bisher üblich gestaltet und definiert werden. Zur Abgrenzung gegen die "extended Backus-Naur-Form" wird im folgenden deshalb von der verallgemeinerten Backus-Naur-Form gesprochen werden.

Die verallgemeinerte Backus-Naur-Form definiert eine Konvention zur Beschreibung der Syntax einer formalen Sprache. Die Nicht-Terminalworte, denen Umwandlungsregeln zugeordnet sind, werden in normaler Schrift geschrieben. Die Terminalworte werden in der Sprachdefinition kursiv geschrieben. Einzelne terminale Zeichen (Ausdrücke) werden dagegen durch Doppelapostrophe eingeklammert. Für die Darstellung der Syntax stehen neben dem Leerzeichen als Verknüpfungselement zur Beschreibung der Syntaxregeln folgende Anweisungszeichen zur Verfügung:

Zuordnung einer Produktionsregel zu einem Nicht-Terminalwort

Markierung für das Ende einer Produktionsregel

Zeichen für Alternativen ("oder"-Symbol)

höchstens einmal auftretende Ausdrücke

endlich oft wiederholbarer aber mindestens einmal auftretender Ausdruck

Zusammenfassung mehrerer Ausdrücke zum Ausdruck höherer Priorität

Für die Darstellung von Reaktionsgleichungen müssen in den Regeln zusätzlich Informationen über die relativen graphischen (bzw. vektoriellen) Positionen der einzelnen Elemente verfügbar gemacht werden können. Dazu verwendet man die spitzen Klammern:

Vektorangabe der relativen Position des nachfolgenden Wortes

Innerhalb der spitzen Klammer ist sowohl die Referenzposition (Ursprung) als auch die relative Richtung (bzw. der Vektor) anzugeben. In der Produktionsregel eines Nicht-Terminalworts bezieht sich die spitze Klammer immer nur auf das direkt nachfolgende Wort in der Regel.

{9}

Das einfachste Verfahren für die Erzeugung eines syntaktisch korrekten Wortes ist die Folgenbildung. Dabei werden einfach einige Buchstaben des terminalen Alphabets in einer bestimmten Reihenfolge aneinandergereiht. In der verallgemeinerten Backus-Naur-Form ist die Folgenbildung dadurch dargestellt, daß die einzelnen Terminalworte getrennt durch ein Leerzeichen hintereinander aufgeschrieben werden. Die Aufzählung "W" "o" "r" "t" beschreibt also das Wort "Wort". Die Folgenbildung ist eine Form der Aufzählung. Ein

zweites Verfahren ist die alternative Aufzählung von einer endlichen Anzahl von Buchstaben, d.h. wie bei einem Multiple Choice Test kann man zwischen verschiedenen Buchstaben wählen. Die alternativ aufgezählten Worte werden in der Backus-Naur-Form im Gegensatz zur Aneinanderreihung durch einen senkrechten Strich voneinander getrennt.

Die Generierung bezeichnet dagegen die endlich oft wiederholbare Aneinanderreihung von immer den gleichen Worten. Die iterative Aneinanderreihung von Worten oder Aufzählungen ist die eine Form der Generierung und wird durch die geschweifte Klammer gekennzeichnet. Zum Beispiel kann aus $\{da\}$ entweder "da" (= dort) oder "dada" (Dadaismus) oder aber auch "dadada" (Refrain in einem Lied der Gruppe *Trio*) gebildet werden. Bei der optionalen Generierung ist dagegen ein Wort höchstens einmal oder gar nicht Bestandteil des syntaktisch korrekt erzeugten Worts. Die Möglichkeit, ein Element optional in einem syntaktisch korrektem Wort an einer bestimmten Stelle einzufügen, wird in der Backus-Naur-Form durch eckige Klammern gekennzeichnet. Aus dem Ausdruck "da" ["da"] "da" beispielsweise läßt sich also "dada" oder aber "dadada" ableiten.

Die Konstruktion unterscheidet sich prinzipiell nicht von der Aufzählung oder von der Generierung. Die Unterscheidung besteht lediglich formal darin, daß man immer dann von einer Aufzählung oder Generierung spricht, wenn nur Terminalworte berücksichtigt werden. Sobald Nicht-Terminalworte aufgezählt oder generiert werden, spricht man schon von einer Konstruktion. In der verallgemeinerten Backus-Naur-Form muß man auch schon dann von einer Konstruktion sprechen, wenn mit Hilfe der spitzen Klammern die relative graphische Position von zwei Terminalworten zueinander festgelegt wird. Die relative graphische Position wird wie ein Vektor beschrieben. Es muß der Ursprung des Positionsvektors (Ort des Bezugselements) und die Vektorrichtung (relative Position zum Bezugselement) angegeben werden. Wenn in der verallgemeinerten Backus-Naur-Form keine Angabe zur relativen Position von einzelnen Buchstaben⁵⁴ gemacht wird, so werden die Buchstaben – getrennt durch einen Leerraum – sequentiell in einer Zeile nacheinander angegeben.

Um die Darstellung der Syntaxregeln in der Backus-Naur-Form übersichtlich zu halten, werden die Regeln in semantisch vernünftige Teilregeln zerlegt. Die Teilregeln können durch ein Gleichheitszeichen einem Nicht-Terminalwort zugeordnet werden, so daß eine übergeordnete Syntaxregel sich oft aus mehreren Nicht-Terminalworten zusammensetzt. Aus der Forderung nach der Endlichkeit von beliebigen sprachlichen Ausdrücken ergibt sich natürlich, daß das Nicht-Terminalwort einer Syntaxregel immer nur Nicht-Terminalworte enthalten darf, die eine niedrigere Priorität aufweisen als das Nicht-Terminalwort der Syntaxregel selbst. Bei kleineren Syntaxdiagrammen kann diese semantische Rangordnung zusätzlich graphisch durch die Einrückung der einzelnen Produktionsregeln der Nicht-Terminalworte verdeutlicht werden. Das Ende einer Syntaxregel wird mit einem Punkt am Ende der Zeile

⁵⁴ Mit dem Buchstaben ist hier entweder ein Buchstabe aus dem Alphabet der formalen Sprache und/oder ein Buchstabe aus dem Alphabet der Backus-Naur-Form gemeint.

gekennzeichnet⁵⁵. In manchen Fällen kann es aus Gründen der Übersichtlichkeit notwendig sein, in einer Regel eine Teilregel zu verschachteln. Zur Kennzeichnung der Verschachtelungsstruktur verwendet man die runde Klammer als Präzedenz-regulierendes Element. Bei der Auswertung einer Regel muß wegen der Präzedenz immer erst der Ausdruck innerhalb der runden Klammern ausgewertet werden, bevor man mit die Ausdrücke außerhalb der runden Klammern auswertet. Diese Präzedenz-regulierende Eigenschaft haben selbstverständlich auch die anderen Klammerarten.

2.3.2. Definition des formalen Aufbaus von Reaktionsgleichungen

Die Reaktionsgleichung ist eine formale Sprache. Der grundsätzliche Aufbau der Reaktionsgleichung wird über die verallgemeinerte Backus-Naur-Form definiert. Unverzichtbare Elemente der Reaktionsgleichung sind dabei die Molekülformeln, das Pluszeichen (als Verknüpfungssymbol), die Koeffizienten sowie der Reaktionspfeil. Optionale Elemente einer Reaktionsgleichung, die man bei Bedarf einfügen kann, sind die Informationen zu den Reaktionsbedingungen, zu den thermodynamischen oder kinetischen Parametern und zur Phase. Als neue Elemente, die in dieser Arbeit für die Reaktionsgleichung definiert werden, sind zusätzlich die Notation der Abtrennmethodik und der Identifizierungsverfahren in die Reaktionsgleichung integriert.

Die notwendigen, die optionalen und die neu definierten Bestandteile repräsentieren das terminale Alphabet einer Reaktionsgleichung. Mit Hilfe der verallgemeinerten Backus-Naur-Form wird der syntaktisch korrekte Aufbau einer jeden Reaktionsgleichung definiert und an einem einfachen Beispiel wird schematisch die Anwendung der Definition illustriert.

Aufbausyntax der Reaktionsgleichung. Nach meiner Definition {516} zum Wesen der Chemie grenzt die Reaktionsgleichung die Chemie gegenüber allen anderen Naturwissenschaften als eigenständige Naturwissenschaft ab. Unter Verwendung der verallgemeinerten Backus-Naur-Form wird in Abbildung 1031 der formale Aufbau der Reaktionsgleichung definiert. Zum terminalen Alphabet gehören folgende Elemente: Form des Reaktions-*Pfeils*, Reaktions-*Bedingungen*, *Nachweis* von Verbindungen oder des Ablaufs von Reaktionen, *Phase* (Aggregatzustand der Lösung, die die Verbindung enthält), *Trennmethodik* zur Isolierung von bestimmten Verbindungen, *Thermodynamik* (bzw. die thermodynamischen Kenngrößen), *Kinetik* (bzw. die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen), die Verknüpfungszeichen zwischen den Verbindungen, die (stöchiometrischen) *Koeffizienten* und die Art der *Molekülformeln*. Die hier genannten Einzelelemente können zum Teil in der Reaktionsgleichung in unterschiedlicher Form dargestellt werden. Da die jeweilige Form der Darstellung lediglich das Aussehen nicht aber den strukturellen Aufbau der Reaktions-

⁵⁵ Wenn die Produktionsregel nicht in einer Zeile auf dem Blatt Papier dargestellt werden kann, so ist diese Zeile an sinnvoller Stelle umzubrechen.

gleichung bestimmt, wird erst später auf die Syntax der Form der Einzelelemente und auf ihre semantische Bedeutung eingegangen⁵⁶.

Anwendungsbeispiel. Wie aus Abbildung 103₁ zu sehen ist, ermöglicht die verallgemeinerte Backus-Naur-Form einen kompakten, aber dennoch variablen Aufbau von Reaktionsgleichungen. In der Abbildung 103₁ ist die Syntax des Aufbaus der Reaktionsgleichung beschrieben; in Abbildung 113₂ wird am Beispiel der Fällungsreaktion von Silberchlorid gezeigt, wie sich die Form der Reaktionsgleichung durch das sukzessive Anwenden der einzelnen Syntaxregeln letztendlich ergibt. Zur Vereinfachung wurden in Abbildung 113₂ die graphischen Positionsanweisungen in den spitzen Klammern nicht mit angeführt.

⁵⁶ Für die Terminalworte, wie zum Beispiel "Bedingungen" werden später noch detailliertere Syntaxdiagramme angegeben werden. In der Aufbausyntax der Reaktionsgleichung werden die "Bedingungen" quasi wie ein Terminalwort definiert.

```

Gleichung   ###   ###zyklisch#####"""""""" Reaktanden ###Reaktion ###[" """"""""
Reaktanden##### ###Zyklus#####

          #####sequentiell#####"""""""" Reaktanden ###Reaktion ###[" """"""""
Reaktanden##### ###

Zyklus ### ###Pfeil zurück zu Zyklenstart###Pfeiltyp ###

Reaktion   ### Pfeiltyp #####"""""""" Reaktanden "]"### Reaktanden #####Abstand###
Eigenschaft### ###

Reaktanden ###   ###Substanz###"Mix"### #####+"###"###"### Thermodynamik###

          #####Substanz###"Mix"### #####+"###"###"### Reaktanden###

          ###{" ""###Substanz###"Mix"### #####+"###"###"### Reaktanden### "}" ###

Pfeiltyp   ###   Pfeiltyp_1###Pfeiltyp_2 ###

Pfeiltyp_1 ###   Pfeil #####unter oder über dem Pfeil###("(" Bedingungen "####"#####
          #####unter dem Pfeil###(Zahl "." Produktbilanz#####
          #####über dem Pfeil###(Zahl "." Eduktbilanz##### ###

Pfeiltyp_2 ###   Pfeil #####unter oder über dem Pfeil###("(" Bedingungen "####"#####
          #####Liste hinter dem Pfeil###(Zahl "." Produktbilanz "+ ####"#####
          #####Liste vor dem Pfeil###("+ ####" Zahl "." Eduktbilanz##### ###

Substanz   ### Verbindung #####Index der Molekülformel###Phase###

          #####unterhalb der isolierten Verbindung#####(" Trennmethodik "####"#####
          #####oberhalb der identifizierten Verbindung###Nachweis### ###

Produktbilanz   ### #####-"###"+"###"###"### ###Verbindung###"Mix"#####

          #####Zeilenumbruch#####/" Trennmethodik##### ###

Eduktbilanz   ###   #####+"###"###"### ###Verbindung###"Mix"#####

          #####Zeilenumbruch###Bedingungen### ###

Eigenschaft   ###   ###Thermodynamik### ###Kinetik### ###Nachweis### ###

          Verbindung   ###   Koeffizient Molekülformel####"""" Koeffizient Molekülformel "####"
###
  
```

Abbildung 10. Der formale Aufbau von Reaktionsgleichungen durch Einrückungen nach der jeweiligen Priorität geordnet und dargestellt in der verallgemeinerten Backus-Naur-Form, wobei das terminale Alphabet nur die Terminalworte *Pfeil*, *Bedingungen*, *Nachweis*, *Phase*, *Trennmethodik*, *Thermodynamik*, *Kinetik*, *Koeffizient* und *Molekülformel* sowie die Zeichen "###", "###", "]", "#", "(", "###", "{", "}", "–", "###" und "+" umfaßt; alle Elemente in einer Zeile sind durch Leerräume voneinander getrennt⁵⁷.

⁵⁷ Im Kapitel über die Reaktionspfeile bzw. im Kapitel über die Edukt- und Produktbilanzen wird für die Form der Reaktionsgleichung zusätzlich zur hier präsentierten Definition noch eine Ausnahmeregel als Erweiterung definiert.

Gleichung				
Reaktanden			Reaktion	
Reaktanden			Pfeil	Reaktanden
Reaktanden			Pfeil	Substanz
Substanz	"+"	Reaktanden	Pfeil	Substanz
Substanz	"+"	Substanz	Pfeil	Substanz
Koeff. Molekülformel Phase "+"		Koeff. Molekülformel Phase	Pfeil	Koeff. Molekülformel Phase
1 Ag ⁺ aq	+	1 Cl ⁻ aq	→	1 AgCl _s
Ag ⁺ aq	+	Cl ⁻ aq	→	AgCl _s

Abbildung 11. Abfolge der Anwendung der Syntaxregeln aus Abbildung 1031, um für die einfache Fällungsreaktion von Silberchlorid eine Reaktionsgleichung zu erzeugen.

Eindeutigkeit der Syntaxdefinition der Reaktionsgleichung. Mit dem Beispiel aus Abbildung 032 kann nicht gezeigt werden, daß durch die Syntax immer nur endlich große Reaktionsgleichungen definiert werden. Der Beweis von der Endlichkeit der Ausdrücke ist jedoch trivial, denn jeder rechtsseitige Ausdruck eines Nicht-Terminalwortes in Abbildung 1031 besteht nur aus Nicht-Terminalworten niedrigerer Ordnung und/oder aus Terminalworten. Somit könnte man bei der Ableitung der Reaktionsgleichung nur dann eine unendlich große Reaktionsgleichung erzeugt werden, wenn mindestens ein Wort in einer Regel unendlich oft aufgezählt wird. Dies ist nach der Definition der Backus-Naur-Form nicht möglich. Somit lassen sich mit Hilfe der Syntax aus Abbildung 1031 nur endlich viele Darstellungsformen für die Reaktionsgleichung erzeugen.

Es läßt sich weiter zeigen, daß sich für jede korrekte Reaktionsgleichung nur genau ein Weg für die Ableitung aus der Syntax angeben läßt, sofern sich alle Terminalworte nicht überlappen und unterschiedliches Aussehen besitzen⁵⁸. Da nach der Legende zu Abbildung 1031 alle Worte innerhalb einer Regel immer durch ein Leerzeichen voneinander getrennt sind, sofern keine Angabe zur relativen graphischen Position gemacht wird, könnten höchstens bei der Zuordnung des Terminalwortes *Bedingungen* Probleme auftreten. Im Prinzip könnte man die Bedingungen entweder der Eduktbilanz oder dem Reaktionspfeil zuordnen. Durch die Klammerung von *Bedingungen* beim "Pfeiltyp_1" bzw. durch den vorangestellten Schrägstrich bei der "Eduktbilanz" lassen sich in diesem Fall die beiden Worte immer eindeutig zuordnen.

⁵⁸ Dies bedeutet, daß jede darstellbare Reaktionsgleichung sich eineindeutig in das angegebene Syntaxschema (inklusive der Ausnahmeregel im Kapitel der Reaktionspfeile) zurückführen läßt. Dies ist insofern wichtig, als damit die Computer unterstützte Bearbeitung von Reaktionsgleichungen erleichtert wird, da man prinzipiell immer eindeutig auf jedes beliebige Element der Reaktionsgleichung zurückgreifen kann. Wichtig ist diese Eigenschaft zum Beispiel für die Programmierung eines Reaktionsgleichungseditors oder einer Abfragemaske für eine Datenbank von Reaktionsgleichungen.

3. Syntax und Semantik der funktionalen Elemente in der Reaktionsgleichung

3.1. Reaktionspfeile

In Reaktionsgleichungen wird üblicherweise eines der folgenden Pfeilsymbole verwendet: " $\longrightarrow$ " für eine "normale" Reaktion (oder " $\xlongequal{\hspace{0.5cm}}$ " in der älteren Literatur), " $\rightleftharpoons$ " für eine Gleichgewichtsreaktion, " $\nrightarrow$ " oder " $\dashrightarrow$ " für eine "verbotene" Reaktion, " $\xrightarrow{\text{O}}$ " für eine intramolekulare Umlagerungsreaktion oder " $\xrightarrow{\text{h}\nu}$ " für eine durch Strahlung induzierte Reaktion.

Bei enzymatischen Reaktionen muß man, ähnlich wie bei Redoxreaktionen, manchmal eine Verkopplung von zwei "unabhängigen" Reaktionen annehmen. Auch bei oszillierenden Reaktionen wird eine Verkopplung von mindestens zwei Reaktionen durch die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt. In dieser Arbeit wird daher für verkoppelte Reaktionen der Koppelpfeil als neuer Reaktionspfeil vorgeschlagen: $\longleftrightarrow$. Im nachfolgenden Unterkapitel wird der Koppelpfeil eingehender diskutiert werden. Um Uneindeutigkeiten in Bezug auf die Notation der Edukt- und Produktbilanzen zu vermeiden, sollte der Koppelpfeil nur in Verbindung mit dem Nicht-Terminalwort "Pfeiltyp_2" (= Edukt- und Produktbilanzen vor und hinter dem Reaktionspfeil) aus dem Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung (siehe Abbildung 031) verwendet werden.

Aufzählung der Pfeilsymbole. Ein unverzichtbarer Bestandteil der chemischen Reaktionsgleichung ist der Reaktionspfeil. In Abbildung 034 wird die Syntax der Reaktionspfeile in der verallgemeinerten Backus-Naur-Form dargestellt, und die semantische Bedeutung der einzelnen Reaktionspfeile wird stichwortartig in Tabelle 034 umrissen.

Pfeil ### "→" "==" "⇌" "≡" "≠" "↗" "↘" "↙" "↚" "↛" "↞" "↠" "↡" "↢" "↣" "↤" "↥" "↦" "↧" "↨" "↩" "↪" "↫" "↬" "↭" "↮" "↯" "↰" "↱" "↲" "↳" "↴" "↵" "↶" "↷" "↸" "↹" "↺" "↻"

Koppelreaktion ###

Koppelreaktion ### "↓" ##### oberen rechter Pfeilquadrant###(Transfereinheit)

über Pfeil##### Reaktanden### unter Pfeil##### Reaktanden

#####

Transfereinheit ### Verbindung### Molekülfragment### Atome### Elektronen### Energie

###

Abbildung 12. Syntax der Reaktionspfeile der Reaktionsgleichung, wobei der Koppelpfeil innerhalb der Syntax der Reaktionsgleichung eine Sonderstellung einnimmt, weil er nur unter dem übergeordneten Nicht-Terminalwort "Pfeiltyp_2" (nicht aber "Pfeiltyp_1") zur Anwendung kommen sollte, da ansonsten die oberhalb und unterhalb des Koppelpfeils angegebenen Molekülformeln für Irritationen sorgen können.

Tabelle 13. Stichwortartige Beschreibung der Bedeutung der verschiedenen Reaktionspfeile.

Pfeil	Bedeutung	Pfeil	Bedeutung
$\longrightarrow$	einfache, "normale" Reaktion	$\Longrightarrow$	Reaktionspfeil in älterer Literatur
$\rightleftharpoons$	Gleichgewichtsreaktion	$\xrightarrow{\circ}$	Umlagerungsreaktion
$\nrightarrow$	"verbotene" Reaktion	$\nrightarrow$	"verbotene" Reaktion
$\xrightarrow{\gamma}$	Strahlungs-induzierte Reaktion	$\xrightarrow{\downarrow}$	Koppelreaktion

Der einfache Reaktionspfeil " $\longrightarrow$ " beschreibt die irreversible und/oder vollständige Umwandlung der Edukte in die Produkte. (In der älteren Literatur wird statt eines Pfeils auch das Gleichheitszeichen " $\equiv$ " verwendet.) Dagegen ist die Anwendung des Doppelpfeils " $\rightleftharpoons$ " nur für reversible Gleichgewichtsreaktionen reserviert. Die Reversibilität muß dabei (z.B. über das Prinzip von Le Chatelier) experimentell nachweisbar sein. Aus theoretischen Überlegungen heraus kann in manchen Fällen für einen chemischen Vorgang ein bestimmtes Produkt erwartet werden. Wenn statt dessen ein unerwartetes Produkt isoliert und nachgewiesen wird, so deutet man die "unerwartete" Nichtreaktion durch einen der beiden "verbotenen" Reaktionspfeile " $\nrightarrow$ " oder " $\nrightarrow$ " an. Zu den selteneren Symbolen gehört der Pfeil " $\xrightarrow{\circ}$ " für die Beschreibung intramolekularer Umlagerungsreaktionen. Der geschlängelte Pfeil " $\rightsquigarrow$ " wird manchmal für photochemische bzw. für durch Radioaktivität induzierte Reaktionen verwendet.

Für die Darstellung von Redoxreaktionen schlage ich den Reaktionspfeil für Koppelreaktionen " $\xrightarrow{\quad}$ " vor. Das eine "Edukt-Produkt-Paar" beschreibt dabei die Oxidationsreaktion, das andere Paar die Reduktionsreaktion. Als Transfereinheit treten Elektronen auf, deren

Zahl am Reaktionspfeil (rechts oben) angegeben wird. Auch für die Reaktionsgleichung einer biochemischen oder einer oszillierenden Reaktion kann der Koppelpfeil in manchen Fällen verwendet werden. In Lehrbüchern wird die Verkopplung von biochemischen Reaktionen bisher meist mit zwei gebogenen Reaktionspfeilen, die sich in der Mitte der Pfeilestriche berühren, kenntlich gemacht. Durch die einheitliche Verwendung des Koppelpfeils bei Redoxreaktionen, oszillierenden Reaktionen und biochemischen Stoffwechselvorgängen wird die Analogie zwischen diesen Reaktionsformen deutlicher hervorgehoben. Für den Koppelpfeil gilt zur Vermeidung der Verwechslung von Edukten und Produkten in der Reaktionsgleichung und in den Bilanzen⁵⁹ die formale syntaktische Beschränkung, daß er nur in Verbindung mit dem übergeordneten Nicht-Terminalwort "Pfeiltyp_2" (= Edukt- und Produktbilanzen vor und hinter dem Reaktionspfeil; siehe dazu das Syntaxdiagramm für die Reaktionsgleichung in Abbildung 031) verwendet werden darf, weil die Form der Edukt- und Produktbilanzen sich beim Koppelpfeil von der bisher üblichen Form unterscheidet⁶⁰. Auf die Edukt- und Produktbilanzen wird in einem späteren Kapitel noch eingegangen werden.

Anmerkung: Der Resonanzpfeil ist kein Reaktionspfeil. Anzumerken bleibt, daß der Doppelpfeil für Gleichgewichtsreaktionen " $\rightleftharpoons$ " nicht mit dem Resonanzpfeil " $\longleftrightarrow$ " zwischen zwei mesomeren Grenzstrukturen verwechselt werden darf. Im Gegensatz zu den Pfeilen in einer Reaktionsgleichung, die eine Umwandlungsreaktion von nachweisbaren Edukten zu nachweisbaren Produkten formuliert, fordert der Resonanzpfeil (manchmal zur Verwirrung des Studenten auch als Doppelpfeil bezeichnet) die quantenmechanische Identität der so verbundenen Grenzstrukturen, denn die einzelnen Grenzstrukturen einer Verbindung beschreiben trotz ihres unterschiedlichen Aussehens immer dasselbe Molekül.

3.1.1. Beispiel für die Anwendung des Koppelpfeils

Das neue Pfeilsymbol $\rightarrow\leftarrow$ kann für die Beschreibung von Redoxreaktionen, von biochemischen und von oszillierenden Reaktionen⁶¹ verwendet werden. Es soll die Analogie dieser drei Reaktionstypen hervorheben.

Durch den Koppelpfeil " $\rightarrow\leftarrow$ " werden zwei verschiedene Reaktionszentren in einer Reaktion miteinander verknüpft und die Reaktion wird als Koppelreaktion bezeichnet. Die von links nach

⁵⁹ Formal ist die Unterscheidung zwischen Verbindungen aus der Koppelreaktion und der Edukt- und Produktbilanz durchaus definiert, denn die oberhalb und direkt unterhalb des Pfeilsymbols stehenden Verbindungen sind dem Koppelpfeil als Edukte bzw. Produkte zugeordnet. Alle Aufzählungen von Verbindungen oberhalb der Edukte der Koppelreaktion und unterhalb der Produkte der Koppelreaktion werden den entsprechenden Edukt- und Produktbilanzen zugeordnet. Aber um grundsätzlich mögliche Verwirrungen zu vermeiden, sollte man den Koppelpfeil nur in Verbindung mit dem Nicht-Terminalwort "Pfeiltyp_2" verwenden.

⁶⁰ Diese Aussage ist unsinnig, da man bei den Edukt- und Produktbilanzen sowohl unter- und oberhalb sowie rechts und links des Pfeils die Bilanzen angibt, wobei die Edukt- und Produktbilanzen im Falle des Koppelpfeils durch eckige Klammern von den Edukten und Produkten abgetrennt sind. Eingehender wird dies im Kapitel über die Edukt- und Produktbilanzen erläutert.

⁶¹ Die Analogie zur oszillierenden Reaktion ist allerdings sehr konstruiert.

rechts verlaufende Reaktion heißt Hauptreaktion, während die von oben nach unten verlaufende Reaktion als verkoppelte Reaktion bezeichnet wird. Zwischen den beiden Reaktionen können Molekülfragmente, Atome, Elektronen oder auch nur Energieeinheiten transferiert werden, wobei diese Objekte dann allgemein als Transfereinheiten bezeichnet werden.

Im folgenden wird an einigen Beispielen aufgezeigt, wie der Koppelpfeil " $\downarrow\rightarrow$ " beispielsweise bei Redoxreaktionen, bei biochemischen Reaktionen und bei kinetisch verkoppelten Reaktionen zu verwenden ist.

Koppelpfeil bei Redoxreaktionen. In Abbildung 12₃₄ wurde die Syntax des Koppelpfeils " $\downarrow\rightarrow$ " definiert. Die Abbildung 14₃₆ zeigt am Beispiel von zwei Redoxreaktionen, wie mit dem Koppelpfeil die Oxidationsreaktion und die Reduktionsreaktion separat dargestellt werden können. Die Position der Angabe der Zahl der Elektronen pro stöchiometrischem Formelumsatz, die sogenannten Transfereinheiten, werden oberhalb des Pfeils der Hauptreaktion und rechts des Pfeils der verkoppelten Reaktion angegeben. Wenn die Hauptreaktion – sie verläuft von links nach rechts – als Oxidationsreaktion Elektronen an die verkoppelte Reduktion – sie verläuft von oben nach unten – abgibt, so wird vor die Zahl der übertragenen Elektronen ein Minuszeichen "–" gesetzt. Entsprechend wird bei einer Reduktion als Hauptreaktion ein Pluszeichen "+" (bzw. kein Vorzeichen) verwendet, da in diesem Fall die Hauptreaktion die Elektronen als "Quasi"-Edukte aufnimmt.

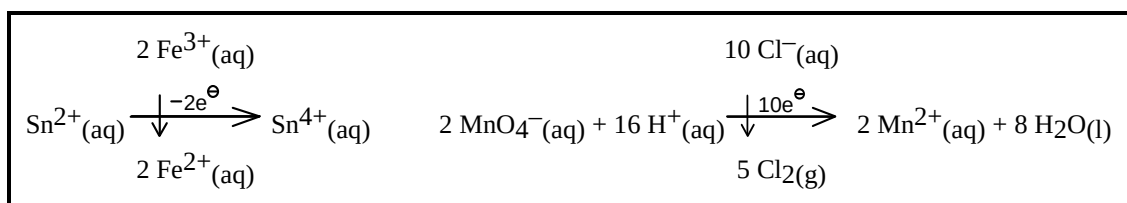


Abbildung 14. Aussehen der Reaktionsgleichung bei zwei Redoxreaktionen in wässriger Lösung, die mit Hilfe des Koppelpfeils notiert wurden. Die Hauptreaktion in der Zeile bestimmt das Vorzeichen der transferierten Elektronen in der stöchiometrisch ausgeglichenen Koppelreaktion.

Koppelpfeil bei Enzymreaktionen. Die Enzyme nehmen im biologischen Stoffwechselkreislauf eine Vielfalt von Aufgaben wahr, die man nach ihrer Spezifität in sechs Hauptgruppen (Klassen) einordnen kann⁶². Die *Oxidoreduktasen* katalysieren selektiv oder spezifisch nach dem Schlüssel-Schloß-Prinzip die Redoxreaktion bei bestimmten Substratpaaren oder bei bestimmten funktionellen Gruppen. Formal unterscheiden sich die Bruttoreaktionen nicht von den einfachen Redoxreaktionen. Die *Transferasen* katalysieren die intermolekulare Übertragung von Molekülfragmenten. Die *Hydrolasen* katalysieren die Hydrolyse von bestimmten Bindungen, wie z.B. von Etherbindungen oder Peptidbindungen. Die *Lyasen* katalysieren eine Eliminierungsreaktion oder eine Additionsreaktion an eine Doppelbindung (letztere werden manchmal auch als *Synthasen* bezeichnet). Die *Isomerasen* katalysieren die

⁶² ABC-CHEMIE, Stichwort: "Enzyme"

Isomerisierung von Verbindungen bzw. die Racematisierung von Enantiomeren. Die *Ligasen* (auch *Synthetasen* genannt) schließlich katalysieren unter ATP-Verbrauch (ATP = Adenosin-triphosphat) eine endergonische Hauptreaktion.

In der Beschreibung der einzelnen Enzymklassen ist der Begriff des Enzyms immer synonym mit dem Begriff des Katalysators verknüpft. Wenn die Katalyse nur empirisch über die Kinetik definiert wird, so ist diese Begriffsgleichheit nicht zu beanstanden, denn ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne daß er in der Reaktionsgleichung der stöchiometrisch ausgeglichenen Bruttoreaktion aufgeführt wird. Wenn man sich dem Enzymbegriff jedoch von der chemischen Seite her nähert, so kann diese enge Beziehung zwischen Katalyse und enzymatischer Reaktion Verwirrung stiften – zumindest war dies bei mir⁶³ der Fall.

Die Verwirrung erklärt sich aus der Art, wie das menschliche Gehirn denkt. Die Bedeutung einer Definition wird nämlich nicht nur durch die wörtliche Beschreibung erfaßt, sondern die Definition erhält erst durch einige Beispiele ihre eigentliche Bedeutung. In der Sprache der kognitiven Psychologie ist dieser Vorgang vielleicht am treffendsten als bedeutungshaltige Elaboration⁶⁴ der Definition zu bezeichnen. Als Beispiele für Katalysatoren lernte ich im Studium unter anderem die protische Katalyse, den Friedel-Crafts-Katalysator oder den heterogenen Ziegler-Natta-Katalysator kennen. Diesen Katalysatoren ist gemeinsam, daß sich zuerst ein Edukt mit dem Katalysator zu einer Zwischenstufe verbindet. Diese Zwischenstufe reagiert dann mit dem zweiten Stoff zum Zielprodukt. Durch diese Beispiele wird der Begriff des Katalysators implizit auf die Beschleunigung von exergonischen Reaktionen beschränkt. Dieses "Funktionsprinzip" zeigen auch die Enzymklassen der *Hydrolasen*, *Lyasen*, *Transferasen* oder *Isomerasen*. Für die *Ligasen* sind mir jedoch aus der klassischen *in-vitro* Chemie keine gängigen analogen Beispiele bekannt. Damit war meine kognitiv bedingte Verwirrung über die enzymatische Katalyse vorprogrammiert, weil bei mir die wörtliche Definition der Katalyse durch die elaborierten Beispiele zusätzlich eingeschränkt wurde. Die Katalyse von endergonischen Reaktionen durch die *Ligasen* führt mit den elaborierten Beispielen zu Widersprüchen, da ich nicht beachtet habe, daß die notwendige Reaktionsenergie durch den verkoppelten ATP-Abbau zur Verfügung gestellt wird.

Enzyme: Mehr als Katalysatoren. Erst nach längerem Nachdenken fiel mir der oben genannte Denkfehler auf. Die klassischen *in-vitro* Katalysatoren beschleunigen lediglich die stoffliche Umsetzung von exergonischen Reaktionen – also von Reaktionen, die auch ohne Einsatz eines Katalysators ablaufen. Erst nachdem ich mit Hilfe des Koppelpfeils erkannt habe, daß eine herausragende Eigenschaft der Enzyme in der Verkopplung von zwei formal

⁶³ Die Ich-Form ist in naturwissenschaftlichen Schriften sicherlich unüblich. Als Wissenschaftler sollte man aber nicht nur zu seinen "Erfolgen", sondern auch zu seinen eigenen dummen "Fehlern" stehen.

⁶⁴ ANDERSON, S. 157-185

unabhängigen Reaktionen zu suchen ist, fiel mir der direkte Bezug zu den anorganischen Redoxreaktionen auf. (Bei den mit den Ligasen vergleichbaren Redoxreaktionen handelt es sich aber nicht um katalytische Reaktionen⁶⁵.) Mit der Entwicklung des Koppelpfeils konnte ich mir dann auch erklären, wie die Ligasen prinzipiell funktionieren, und warum manche biochemischen Vorgänge sich nicht an die thermodynamischen Hauptsätze zu halten scheinen, denn durch den Koppelpfeil ist jede endergonische Hauptreaktion im Organismus immer mit einer stärkeren exergonischen Reaktion verkoppelt.

Ein zweiter Grund für die Einführung des neuen Reaktionspfeils in dieser Arbeit ergibt sich aus der Möglichkeit, die verschiedenen Wirkungsweisen eines Enzyms übersichtlich und systematisch darzustellen. Ein Beispiel für eine Enzymreaktion ist die Schardinger-Reaktion in Abbildung 039. Die Beobachtung von Schardinger (1902)⁶⁶, daß Methylenblau durch Formaldehyd in Gegenwart von ungekochter Milch entfärbt wird, läßt mit den neuen Reaktionspfeil für die Wirkungsweise des Enzyms zwei Möglichkeiten plausibel erscheinen. Beide in Abbildung 1539 formulierten Mechanismen (Übertragung von Elektronen oder Übertragung von Wasserstoffatomen) sind dabei durch den Koppelpfeil einfach zu unterscheiden. Auf den ersten Blick scheint der Unterschied zwischen den beiden Reaktionsgleichungen lediglich formaler Natur zu sein. Wenn jedoch die Reaktion irreversibel⁶⁷ verläuft und die Konzentration der Produkte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, so sollte bei einem Wasserstofftransfer die Änderung des pH-Werts auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluß haben. In diesem Falle wäre das Schardinger-Enzym den *Transferasen* oder den *Ligasen* zuzuordnen. Wenn das Enzym jedoch zur Klasse der *Oxidoreduktasen* zu zählen ist, so sollte sich im Geschwindigkeitsgesetz eine pH-Abhängigkeit der Enzym-katalysierten Reaktion beobachten lassen.

⁶⁵ Diese Bemerkung ist in ihrer Allgemeinheit nicht haltbar.

⁶⁶ BEYER, S. 838

⁶⁷ Es ist also keine Gleichgewichtsreaktion.

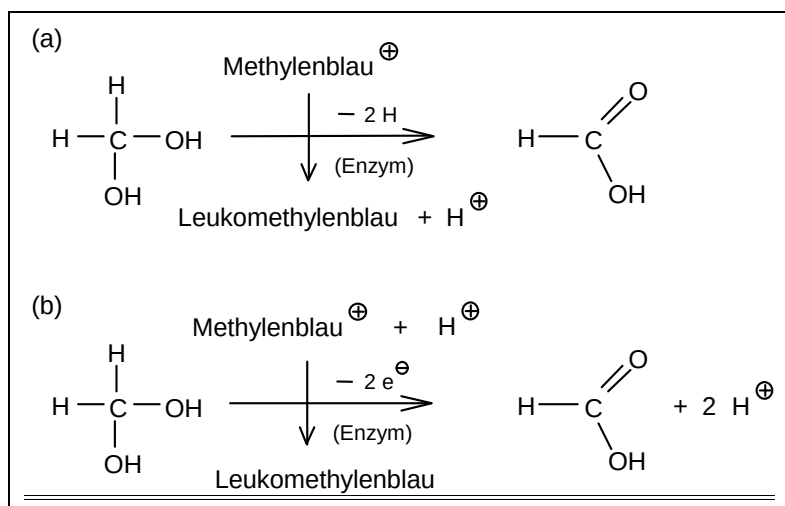


Abbildung 15. Darstellung der Schardinger-Reaktion unter Verwendung des Koppelpfeils, wobei das Enzym die Reaktion entweder als Ligase oder aber als Oxidoreduktase katalysieren könnte.

Oszillative Verkopplung⁶⁸. Neben der enzymatischen Verkopplung findet man bei Organismen auch die kinetisch-oszillative Verkopplung von Reaktionen (beispielsweise muß, abgesehen von kurzzeitigen Extremsituationen, jeder Mensch einige Stunden am Tag schlafen). Ein solches zyklisches, als Oszillation bezeichnetes Verhalten von Systemen läßt sich auch experimentell mit der gut untersuchten Belousov-Zabotinski-Reaktion als *in-vitro* Reaktion⁶⁹ nachbilden. Theoretisch am einfachsten läßt sich der Oszillationsvorgang der Belousov-Zabotinski-Reaktion durch das Lotka-Modell verstehen⁷⁰. Die Verkopplung der Reaktionen wird in diesem Fall durch die kinetische Verkopplung⁷¹ einer Reaktionsfolge über die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die einzelnen Reaktionen erreicht.

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Länge des Pfeils der Hauptreaktion im Koppelpfeil ausgedrückt wird, so eignet sich der Koppelpfeil zur schematischen Darstellung des Oszillationsprozesses. Nach dem Lotka-Modell untergliedert sich, wie in Abbildung 16⁴⁰ gezeigt wird, eine Oszillationsreaktion schematisch in vier Phasen. In der ersten Phase sind für beide Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeiten klein. In der zweiten Phase ist auf Grund autokatalytischer Vorgänge die erste Reaktion der Reaktionsfolge schneller als die zweite Reaktion. In der dritten Phase verlaufen beiden Reaktionen mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ab. In der vierten Phase ist, da durch die zweite Reaktion der Katalysator der

⁶⁸ Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß die Analogie zwischen der chemischen Koppelreaktion und der hier behandelten kinetischen Koppelreaktion lediglich formaler Natur ist.

⁶⁹ H. C. Mishra, C. M. Singh, J. Chem. Educ. **54** (1977) 377

⁷⁰ ABC-CHEMIE, Stichwort: "oszillierende Reaktion"

⁷¹ Kinetische Verkopplung meint hier, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Reaktion von der Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Reaktion direkt abhängig ist, wie es das Lotka-Modell schematisch darstellt.

ersten Reaktion schneller abgebaut wird als er durch die erste Reaktion gebildet werden kann, die Geschwindigkeit der ersten Reaktion wieder erniedrigt worden, während die zweite Reaktion noch mit hoher Geschwindigkeit abläuft. Die nächste Phase entspricht dann wieder der ersten Phase, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit für beiden Reaktionen niedrig ist. Die realen Abläufe bei oszillierenden Reaktionen sind, wie die Untersuchungen zur Belousov-Zabotinski-Reaktion zeigen, wesentlich komplexer aufgebaut und damit auch wesentlich schwieriger zu verstehen⁷². Mit dem Koppelpfeil sollte es jedoch prinzipiell möglich sein, solche oszillativen Prozesse einfacher und überschaubarer darzustellen.

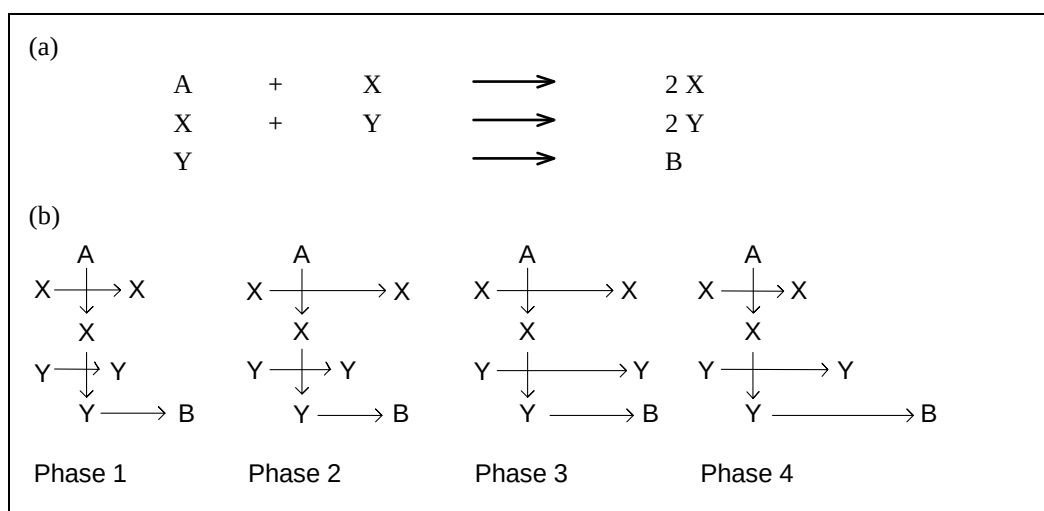


Abbildung 16. (a) Darstellung des Lotka-Modells als Reaktionsfolge; (b) schematische Darstellung eines Oszillationsprozesses nach dem Lotka-Modell, wobei die vier Phasen nacheinander immer wieder durchlaufen werden.

⁷² R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 8649-8664; R. J. Field, H.-D. Försterling, J. Phys. Chem. **90** (1986) 5400-5407; J. Tyson, J. Phys. Chem. **86** (1982) 3006-3012

3.2. Stöchiometrische Koeffizienten

Die (ganzzahligen) stöchiometrischen Koeffizienten dienen zur Bilanzierung der Reaktionsgleichung, so daß das Prinzip der konstanten Proportionen unter Berücksichtigung der Nuklid-erhaltung erfüllt wird. Durch die Möglichkeit zur Darstellung von Reaktionsfolgen und -zyklen, durch die Edukt- und Produktbilanzen und durch den Koppelpfeil kann sich die Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten in manchen Fällen etwas aufwendiger gestalten.

Um die Angabe von Katalysatoren, von Lösungsmitteln oder von anderen nicht direkt an der Reaktion beteiligten Stoffe auf der Eduktseite machen zu können, wird an dieser Stelle auf den stöchiometrischen Koeffizienten Null hingewiesen. Mit dem Koeffizienten Null ist es auch möglich, ohne große Probleme in Reaktionsfolgen und in Reaktionsgleichungen auf bestimmte Reaktionsnebenprodukte hinzuweisen.

Bei vielen Experimenten im präparativen Kontext wird im Gegensatz zur theoretischen Beschreibung meist mit nicht-stöchiometrischen Eduktmengen gearbeitet (Anwendung eines Reaktionspartners im Überschuß). Daher wird die Einführung des relativen empirischen Koeffizienten vorgeschlagen. Er wird als tiefgestellter Index an den stöchiometrischen Koeffizienten geschrieben und ermöglicht so auch die Angabe von Ausbeuten. Der relative empirische Koeffizient eignet sich aber auch zur Kodierung von empirischen Geschwindigkeitsgesetzen⁷³. Diese beiden Eigenschaften werden erst im nachfolgenden Unterkapitel diskutiert.

Zweck der Stöchiometrie. In der Reaktionsgleichung werden die stöchiometrischen Koeffizienten den einzelnen Molekülformeln vorangestellt. Sie dienen zur Bilanzierung einer Reaktionsgleichung, wobei das Prinzip der konstanten Proportionen und die Erhaltung der Nuklide als Axiome zu berücksichtigen sind. Aus dem Prinzip der konstanten Proportionen folgt, daß jeder Molekülformel ein ganzzahliger stöchiometrischer Koeffizient zuzuordnen ist. Dabei muß der größte gemeinsame Teiler zwischen allen Koeffizienten immer gleich eins sein. Aus praktischen Gründen, um z.B. ein Isomerengemisch zu beschreiben, sollte man auch den stöchiometrischen Koeffizienten Null (0) als korrekten Koeffizienten gelten lassen. Damit lassen sich auf der Seite der Edukte zum Beispiel ein eingesetzter Katalysator oder das Lösungsmittel angeben, ohne daß diese Verbindungen bei der Berechnung der Stöchiometrie zu berücksichtigen sind. Analoges gilt auch, wenn auf der Seite der Produkte wichtige Nebenprodukte einer Reaktion angeführt werden sollen.

In Abbildung 17₄₂ wird die Syntax des stöchiometrischen und des in dieser Arbeit definierten relativen empirischen Koeffizienten in der verallgemeinerten Backus-Naur-Form beschrieben. Auf die in bestimmten Fällen aufwendige, explizite Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Der relative empirische Koeffizient "emp.Koeff." wird erst im nachfolgenden Unterkapitel näher diskutiert. Bei Reaktionen im präparativen Kontext können mit dem relativen empirischen Koeffizienten Aussagen über die im Experiment eingesetzten relativen Molmengen und die erhaltenen

⁷³ Die angedeutete Form der Kodierung ist nicht in sich konsistent. Auch ermöglicht die Kodierung der Reaktionsgeschwindigkeiten es nicht, die Geschwindigkeiten von einzelnen Reaktionen in komplexen Reaktionssystemen darzustellen, obwohl eine einfache Darstellungsform sich wohl entwickeln ließe.

Ausbeuten gemacht werden. Im kinetischen Kontext kann mit dem relativen empirischen Koeffizienten das empirische Geschwindigkeitsgesetz der Reaktionsgleichung in der Form einer Differentialgleichung kodiert werden.

Koeffizient ### (stöch.Koeff.) ##### Index zum stöch.Koeff.###(emp.Koeff.)### ###

stöch.Koeff. ### Zahl ###

emp.Koeff. ### (Zahl###"?")##### "###"### Zahl##### "###"### Zahl ###

Abbildung 17. Darstellung der Syntax der Koeffizienten in der Reaktionsgleichung mit Hilfe der verallgemeinerten Backus-Naur-Form, wobei der hier neu vorgeschlagene relative empirische Koeffizient als optionales Element in die Syntax aufgenommen wurde.

Stöchiometrie in komplex aufgebauten Reaktionsgleichungen. Nach der Syntax der Reaktionsgleichung in Abbildung 03₁ muß eine Reaktionsgleichung nicht unbedingt einfach nach dem Schema [Edukte, Reaktionspfeil, Produkte] aufgebaut sein. Durch den Koppelpfeil, durch Reaktionsfolgen, durch Reaktionszyklen und/oder durch die Edukt- und Produktbilanzen kann eine Reaktionsgleichung ein sehr komplexes Aussehen erhalten, welches sicherlich gewöhnungsbedürftig ist. Das Vorgehen für die Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten bleibt aber in jedem Falle – zumindest prinzipiell – einfach.

Stöchiometrie bei der Koppelreaktion. Bei den Koppelreaktionen bestimmen sich die stöchiometrischen Koeffizienten analog wie bei den Redoxgleichungen. Im ersten Schritt werden für jede der beiden Einzelreaktionen separat die stöchiometrischen Koeffizienten so ausgeglichen, daß der Transfereinheit ein ganzzahliger stöchiometrischer Koeffizient zukommt. Im zweiten Schritt multipliziert man dann beide Gleichungen mit einem bestimmten Faktor so, daß bei beiden Gleichungen die gleiche Anzahl an Transfereinheiten entsteht bzw. verbraucht wird. Dabei muß natürlich gelten, daß der größte gemeinsame Teiler zwischen allen ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten gleich Eins ist.

Stöchiometrie in Edukt- und Produktbilanzen sowie in Reaktionsfolgen. Die Edukt- und Produktbilanzen dienen zur kompakteren Darstellung von Reaktionsgleichungen. Grundsätzlich werden dabei in den Edukt- und Produktbilanzen mehrstufige Synthesen (Abfolge von zwei oder mehr Reaktionen mit oder ohne Isolierung der Zwischenprodukte) zusammengefaßt. Wenn man bei einem Reaktionsschritt die Ausbeute und/oder Struktur des isolierten Zwischenproduktes nicht kennt, so wird diesem Zwischenprodukt immer der stöchiometrische Koeffizient Null zugeordnet. In jedem Fall formuliert man die Reaktionsgleichung immer mit möglichst kleinen stöchiometrischen Koeffizienten⁷⁴.

⁷⁴ Es ist denkbar, daß die Verbindungen A, B und C zum unbekannten Zwischenprodukt A₂B₂C₂ reagieren. Im Aufarbeitungsschritt wird nach dem Zusatz einer weiteren Verbindung D dann das Produkt ABC isoliert. In diesem Fall macht das Zwischenprodukt eigentlich den stöchiometrischen Koeffizienten zwei notwendig. Da das

Wenn aber die Zwischenprodukte bekannt sind, so läßt sich die mit den Edukt- und Produktbilanzen kompakt dargestellte Reaktionsgleichung immer eindeutig in Einzelreaktionen aufschlüsseln. Für die Berechnung der gemeinsamen stöchiometrischen Koeffizienten (über alle Einzelreaktionen) bestimmt man im ersten Schritt individuell für jede Einzelreaktion die stöchiometrischen Koeffizienten. Im zweiten Schritt bestimmt man für die ersten beiden Reaktionen bzw. ihre Reaktionsgleichungen die Transfereinheiten; also jene Zwischenprodukte, welche in der ersten Reaktion gebildet und in der zweiten Reaktion wieder verbraucht werden. Die stöchiometrischen Koeffizienten für die beiden Reaktionen sind dabei so zu bestimmen, daß die Bilanz (wie bei Redoxreaktionen oder Koppelreaktionen) für die Transfereinheit bzw. für das Zwischenprodukt bei beiden Reaktionsgleichungen ausgeglichen ist. Wenn man die stöchiometrischen Koeffizienten für die erste und die zweite Teilreaktion bestimmt hat, so wendet man sich (unter Berücksichtigung der neuen Koeffizienten für die zweite Teilreaktion) im nächsten Schritt dem stöchiometrischen Ausgleich zwischen der zweiten und dritten Teilreaktion zu. Wenn nach diesem Ausgleich die stöchiometrischen Koeffizienten der zweiten Teilreaktion um einen bestimmten Faktor erweitert werden müssen, so ist dieser Faktor natürlich auch rückwirkend bei der ersten Teilreaktion zu berücksichtigen. Den obigen Vorgang wiederholt man solange, bis für die gesamte Reaktionsfolge ein einheitlicher Satz von stöchiometrischen Koeffizienten bestimmt wurde.

Der größte gemeinsame Teiler zwischen allen stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsfolge muß auf Grund des Prinzips der konstanten Proportionen Eins sein. In Abbildung 18₄₄ wird am Beispiel einer dreistufigen Synthese aufgezeigt, wie für eine Reaktionsfolge die stöchiometrischen Koeffizienten aus den stöchiometrisch ausgeglichenen Einzelreaktionen zu bestimmen sind. Weiterhin ist aus der Abbildung das Aussehen der Reaktionsgleichung zu ersehen, wie die Einzelreaktionen als Reaktionsfolge oder als Reaktionsgleichung mit Edukt- und Produktbilanzen kompakt dargestellt werden⁷⁵.

Stöchiometrie in Reaktionsfolgen. Aus Abbildung 18₄₄ ist exemplarisch zu ersehen, daß im Prinzip jede Reaktionsgleichung mit Edukt- und Produktbilanzen auch als Reaktionsfolge dargestellt werden kann. Der Unterschied zwischen beiden Reaktionsgleichungstypen besteht lediglich in der Form der Darstellung. Daher gilt für die Berechnung der

Zwischenprodukt unbekannt ist, wird man wegen des unbekannten Zwischenprodukts den Verbindungen A, B, C und ABC den stöchiometrischen Koeffizienten Eins und der Verbindung D den stöchiometrischen Koeffizienten Null zuordnen.

⁷⁵ In der Abbildung 18₄₄ wird für die Bezeichnung der Molekülfragmente zwischen Großbuchstaben und Kleinbuchstaben unterschieden. Die großbuchstabigen Fragmente sollen dabei jene Produkte hervorheben, die in der jeweiligen Einzelreaktion isoliert wurden; die kleinbuchstabigen Fragmente sollen jene Bestandteile hervorheben, die im letztlich produzierten Zielprodukt nicht angeführt werden. Die Tatsache, daß die Produkte, die jeweils ein großbuchstabiges Fragment enthalten, jeweils als Einzelstoffe isoliert wurden, ist an späterer Stelle für das Beispiel einer formal korrekten Erstellung einer Reaktionsfolge bzw. für die Erstellung einer bilanzierten Reaktionsgleichung wichtig. An dieser Stelle reichte es aus, wenn man die groß- und kleinbuchstabigen Molekülfragmente innerhalb des angegebenen Algorithmusses zur Berechnung der Stöchiometrie einer dreistufigen Gesamtreaktionsgleichung als gleichwertig betrachtet.

stöchiometrischen Koeffizienten in Reaktionsfolgen die gleiche Vorgehensweise, die schon weiter oben für die Reaktionsgleichungen mit Edukt- und Produktbilanzen beschrieben wurde.

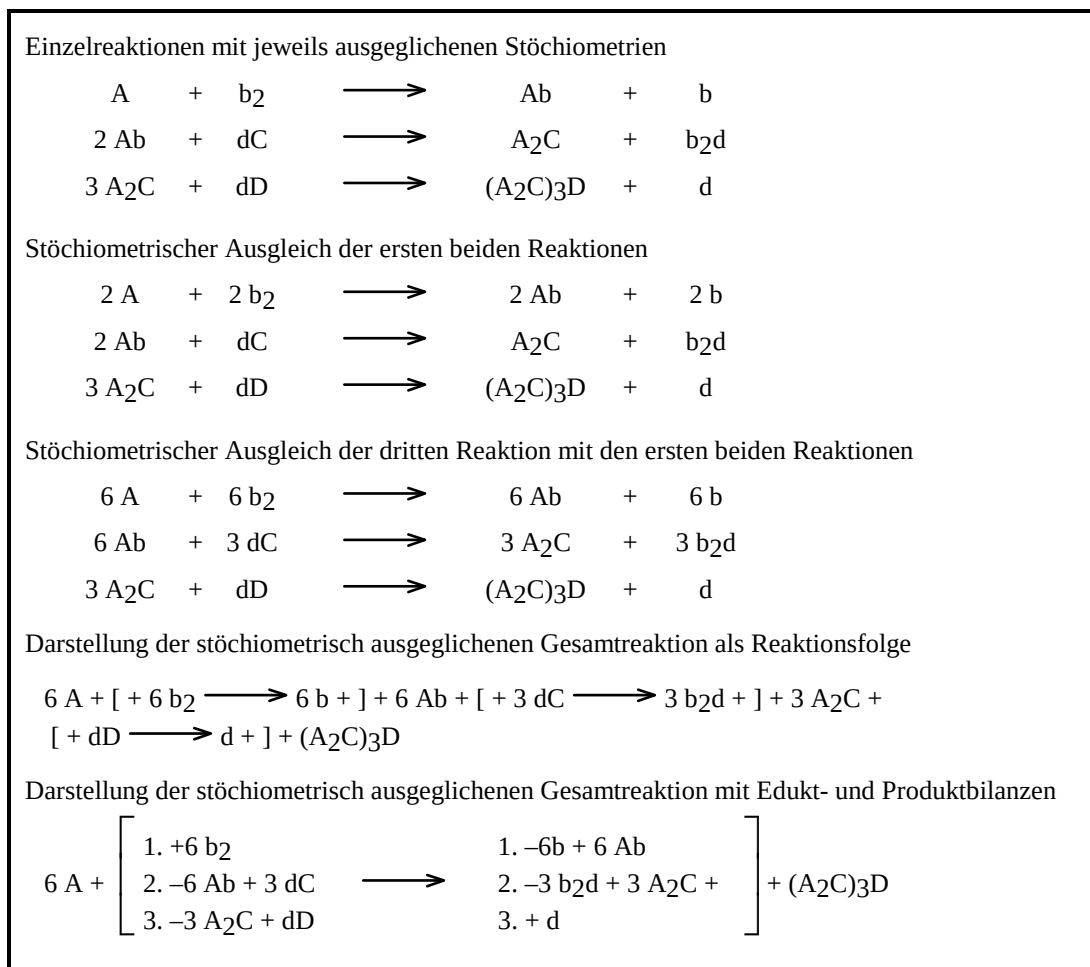


Abbildung 18. Darstellung des Ablaufs einer Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten für eine dreistufige Synthese, wobei die Synthese kompakt entweder als Reaktionsfolge oder aber als bilanzierte Reaktionsgleichung (mit Edukt- und Produktbilanzen) dargestellt werden kann.

Der neue Begriff der Unstöchiometrie. Manchmal lassen sich auf Grund präparativer und analytischer Schwierigkeiten nicht alle Hauptprodukte einer Reaktion angeben. Für solche Reaktionen kann keine stöchiometrisch aussagekräftige Reaktionsgleichung angegeben werden, da von einer formal korrekten Reaktionsgleichung zumindest gefordert werden kann, daß alle Produkte zumindest qualitativ nachgewiesen wurden. Durch den in dieser Arbeit vertretenen Anspruch, daß eine Reaktionsgleichung grundsätzlich die Darstellung eines experimentellen Vorgangs erlauben soll, muß auch in solchen Fällen eine Reaktionsgleichung formulierbar sein. Unter anderem auch für diesen Fall ist der stöchiometrische Koeffizient Null vorgesehen. Durch die Null als stöchiometrischen Koeffizienten bei den Produkten (und damit auch bei den Edukten) wird die Gleichung eindeutig als unstöchiometrische bzw. als stöchiometrisch nicht aufgeklärte Reaktionsgleichung gekennzeichnet. Als unstöchiometrisch ist eine Reaktion also immer dann zu bezeichnen, wenn nicht alle wichtigen Produkte isoliert und/oder charakterisiert wurden. Im Extremfall hat man bei einer unstöchiometrischen Reaktion außer

den Edukten und einem Produkt, welches glücklicherweise isoliert und identifiziert werden konnte, keinerlei Informationen über die zugrundeliegende Reaktion.

Der Begriff der Nicht-Stöchiometrie muß vom Begriff der Unstöchiometrie klar getrennt werden⁷⁶. Unter nicht-stöchiometrischen Verbindungen versteht man zum Beispiel Festkörperverbindungen wie FeO_{1-x} , bei welchen sich aus der Elementaranalyse kein sinnvolles ganzzahliges stöchiometrisches Elementverhältnis ermitteln läßt. Nicht-stöchiometrische Verbindungen sind aber durch bestimmte Charakterisierungsmethoden genau definiert, so daß die Verbindung trotz der "gebrochenen" Stöchiometrie in der Reaktionsgleichung wie ein Quasi-Molekül betrachtet werden kann. Wenn bei Reaktionen solche Quasi-Moleküle verwendet werden, so führt dies nicht automatisch zu unstöchiometrischen Reaktionen, denn wenn alle wichtigen Produkte charakterisiert werden, so ist die jeweilige Reaktion wegen der nicht-stöchiometrischen Verbindung als nicht-stöchiometrisch zu bezeichnen. Auf die Konventionen, die bei der Charakterisierung nicht-stöchiometrischer Reaktionen üblich sind, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

3.2.1. *Vorschlag: Der relative empirische Koeffizient*

Der relative empirische Koeffizient kann zwei verschiedene (streng voneinander zu unterscheidende) Funktionen haben. Entweder beschreibt er die experimentell realisierten molaren Verhältnisse in einer Reaktion oder er kodiert das empirische Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion als Differentialgleichung⁷⁷. In beiden Fällen ist der relative empirische Koeffizient untrennbar mit dem stöchiometrischen Koeffizienten multiplikativ verknüpft, wobei bei der Multiplikation der stöchiometrische Koeffizient Null formal wie ein Faktor vom Betrag Eins interpretiert wird.

Im präparativen Kontext gibt der relative empirische Koeffizient an, in welchem molaren Verhältnis die eingesetzten Verbindungen in Bezug auf den Formelumsatz pro Reaktionsschritt zueinander stehen. Die Edukte haben also immer einen Koeffizienten größer gleich Eins, während bei den Produkten der Betrag des relativen empirischen Koeffizienten (= Ausbeute) stets kleiner als eins ist. Die Bestimmung der Molmengen der Edukte und Produkte hängt von dem Aufbau des Reaktionssystems ab. In einem geschlossenen System bezieht sich der Koeffizient auf die absoluten Molmengen, die als Edukte zugegeben oder als Produkte isoliert werden. In offenen System ist dagegen der Stoffmengenfluß die experimentelle Bezugsgröße für die Molmengen.

Im kinetischen Kontext eröffnen die relativen empirischen Koeffizienten die Möglichkeit, formal kompakt mit Hilfe der Reaktionsgleichung das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion als Differentialgleichung zu kodieren. Dabei bezeichnen die relativen empirischen Koeffizienten die Abweichungen vom "natürlichen Geschwindigkeitsgesetz" (Annahme: Die Reaktionsgleichung ist Elementarreaktion), d.h. das Produkt von relativem empirischen und stöchiometrischem Koeffizienten.

⁷⁶ Die Vorsilben "Un" und "Nicht" sollen hier einen inhaltlichen Unterschied kennzeichnen. Während das "Nicht" sich immer auf eine sinnvolle Definition bezieht, die ausschließlich nicht erfüllt wird, macht das "Un" auf die Unsinnigkeit einer Definition aufmerksam. Beispielsweise ist eine Lüge immer eine nicht-wahre Aussage, während eine unwahre Aussage auch auf Mißverständnissen zwischen dem Fragenden und dem Antwortenden resultieren kann. Wer die Unwahrheit sagt, muß also noch lange nicht lügen.

⁷⁷ Die Kodierung der Differentialgleichung des Geschwindigkeitsgesetzes durch die hier vorgestellte Notationsform ist noch in sich inkonsistent und widersprüchlich.

fizienten gibt den Exponenten im Geschwindigkeitsgesetz an. Durch ein "####" als Präfix des relativen empirischen Koeffizienten wird gekennzeichnet, welche Stoffkonzentration als Variable im Geschwindigkeitsgesetz betrachtet wird. Ein "####" als Präfix gibt an, daß die Stoffkonzentration von weiteren Reaktionen im System abhängig ist. Bei geeigneter Wahl der Darstellungsform der Reaktionsgleichung kann das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion als Differentialgleichung kodiert werden.

Präparativer Kontext. Bei präparativen Reaktionen wird zur Erhöhung des Umsatzes und der Reaktionsgeschwindigkeit häufig mit nicht-stöchiometrischen Stoffmengen gearbeitet. Bei Gleichgewichtsreaktionen kann der Einfluß der "Überschußmengen" durch das Massenwirkungsgesetz quantitativ erfaßt werden. Auch wenn durch die Überschußmengen meist nur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, so muß es nicht immer bei diesem erwünschten Einfluß bleiben. Denkbar wäre zum Beispiel, daß durch den Eduktüberschuß⁷⁸ die Bildung von unerwarteten Zwischenprodukten in merklichen Ausbeuten erfolgt. Wenn diese Zwischenprodukte weiter reagieren, dann ist die Bildung von Produkten denkbar, die unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen nicht aufgetreten wären.

Als zweite hypothetische Möglichkeit könnten durch den Eduktüberschuß die Eigenschaften des Lösungsmittels so verändert werden, daß vielleicht, bedingt durch Änderung der Lösungsmittleigenschaften, ein anderer Reaktionsweg erzwungen wird. Ein ideales Beispiel für diese hypothetische Überlegung wäre der Nachweis, daß das Bildungsverhältnis von zwei Isomeren durch die realen stöchiometrischen Verhältnisse kontrollierbar ist. Am *hypothetischen* Beispiel der Bromierung einer Doppelbindung (radikalisch oder elektrophil) ist diese Idee als *hypothetische* Reaktionsgleichung in Abbildung 19⁷⁹ formuliert worden. Die Annahme, daß das molare Verhältnis der Edukte keinen wesentlichen Einfluß auf die Bildung der Produkte hat, ist also ohne experimentelle Überprüfung nicht gerechtfertigt. Durch die alleinige Angabe der stöchiometrischen Koeffizienten wird aber gerade dieser möglicherweise falsche Eindruck erweckt bzw. dem unbedarften Leser nahegelegt.

Nach Definition {0₁₄} dient eine Reaktionsgleichung zur Darstellung eines chemischen Vorgangs. Aus empirischer Sicht müssen daher in einer Reaktionsgleichung alle wesentlichen experimentellen Rahmenbedingungen erfaßt werden. Wie es oben schon angedeutet wurde, ist das reale Molverhältnis der Edukte zumindest solange als ein wesentlicher Reaktions-bestimmender Parameter anzusehen, wie der experimentelle Gegenbeweis noch nicht geführt worden ist. In der klassischen Form der Reaktionsgleichung kann das experimentelle Molverhältnis an

⁷⁸ Als hypothetisches Beispiel kann die vollständig Bromierung von Cyclopentadien betrachtet werden. Bei großen Überschußmengen an Cyclopentadien (und hoher Konzentration) wird wahrscheinlich bevorzugt die Diels-Alder-Reaktion ablaufen, so daß das gebildete Dimer des Cyclopentadiens bromiert wird. Bei großen Überschußmengen an Brom und geringer Konzentration an Cyclopentadien sollte dagegen die Bromierung gegenüber der Diels-Alder-Reaktion bevorzugt sein, so daß wahrscheinlich die Monomeren in größeren Ausbeuten bromiert werden.

⁷⁹ In dieser Abbildung bezeichnet der tiefgestellte Index des stöchiometrischen Koeffizienten den relativen empirischen Koeffizienten und beschreibt die experimentellen Molverhältnisse während der Reaktion.

keiner Stelle in die Reaktionsgleichung eingefügt werden, so daß hierfür der relative empirische Koeffizient als neuer, tiefgestellter Index vorgeschlagen wird.

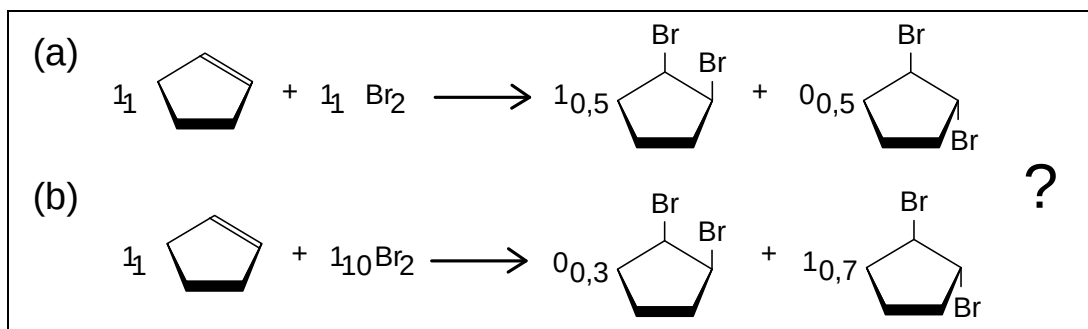


Abbildung 19. Ist es denkbar, daß durch den zehnfachen Bromüberschuß ein Wechsel von der radikalischen Additionsreaktion (a) zur elektrophilen Additionsreaktion (b) stattfinden kann, die sich dann in der Verschiebung der Produktverhältnisse bemerkbar machen sollte, so wie es hier am *hypothetischen Beispiel* von Cyclopenten formuliert wurde?

Definition im präparativen Kontext. Für den relativen empirischen Koeffizienten benötigt man Angaben über die umgesetzten Stoffmengen bei der Reaktion. Bei geschlossenen Systemen bestimmen sich die Molzahlen der Edukte aus den absolut zugegebenen Stoffmengen. Die Molzahlen der Produkte berechnen sich aus den Massen der als Reinstoff isolierten Verbindungen. Für offene Systeme berechnet man die Molzahlen aus dem kontinuierlichen Eduktzufluß bzw. dem kontinuierlichen Produktabfluß, indem man den Fluß mit einer willkürlich gewählten Zeiteinheit multipliziert. Für den Produktabfluß sind wiederum nur die Molzahlen der als Reinstoff isolierten Verbindungen zu berücksichtigen. Für die Berechnung des relativen empirischen Koeffizienten werden die Molzahlen n_i durch die stöchiometrischen Koeffizienten v_i der jeweiligen Moleküle i dividiert. Das Verhältnis gibt in Verbindung mit der Loschmidtschen Zahl an, wie oft man für die jeweilige Verbindung i die angegebene Reaktion durchführen kann. Nun sucht man unter den Edukten diejenige Verbindung x mit dem kleinsten Molverhältnis und dividiert alle Molverhältnisse durch diesen Wert. Nach Formel (2047) berechnet sich für die Verbindung i der relative empirische Koeffizient ξ_i als

$$\xi_i = \begin{cases} \frac{1}{n_i} \cdot \min \left\{ \frac{n_x}{v_x} \right\} & \text{für } v_i \neq 0 \\ \frac{1}{n_i} \cdot \min \left\{ \frac{n_x}{v_x} \right\} & \text{für } v_i = 0 \end{cases} \quad (20)$$

Für die Berechnung des relativen empirischen Koeffizienten von Verbindungen, welchen in der Reaktionsgleichung der stöchiometrische Koeffizient Null zugeordnet ist, wird so verfahren, als ob diese Verbindungen einen stöchiometrischen Koeffizienten Eins aufweisen. Bei der Suche nach dem kleinsten Molverhältnis bleiben diese Verbindungen in der Regel unberücksichtigt. Wenn die Molzahl einiger qualitativ nachgewiesener Produkte unbekannt ist, so

wird dies beim relativen empirischen Koeffizienten durch ein Fragezeichen "?" gekennzeichnet.

Diese Definition des relativen empirischen Koeffizienten bedingt es, daß für jedes Edukt der relative empirische Koeffizient immer größer oder gleich Eins sein muß, während die relativen empirischen Koeffizienten der Produkte in der Regel Werte zwischen null und eins annehmen. Das Konzept der relativen empirischen Koeffizienten wurde schon in Abbildung 19⁴⁷ ohne weitergehende Erläuterungen für ein *hypothetisches* Beispiel verwendet. In der Abbildung 21⁴⁸ wird am Beispiel von zwei experimentell untersuchten Diels-Alder-Reaktionen von cis-Butadien mit Maleinsäureanhydrid⁸⁰ die Anwendung des relativen empirischen Koeffizienten gezeigt⁸¹. Ein Vorteil der relativen empirischen Koeffizienten ist dabei, daß man aus der Reaktionsgleichung sowohl den relativen Überschuß der Edukte als auch die Ausbeute entnehmen kann, ohne daß das Bild der Reaktionsgleichung wesentlich gestört wird.

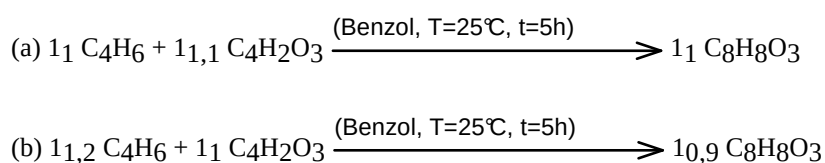


Abbildung 21. Angabe der relativen empirischen Koeffizienten bei verschiedenen Beschreibungen einer Diels-Alder-Reaktion von cis-Butadien (C_4H_6) mit Maleinsäureanhydrid ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$).

Kinetischer Kontext. Das empirische Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion wird in der Regel als Differentialgleichung formuliert⁸². Wenn als Differentialterm das Produkt von polynominalen Konzentrationsvariablen mit einer individuellen Geschwindigkeitskonstante bezeichnet wird, dann läßt sich meist eine Differentialgleichung in mehrere additiv verknüpfte Differentialterme zerlegen. Die einzelnen Differentialterme lassen sich, wie noch gezeigt wird, mit dem relativen empirischen Koeffizienten mit der Reaktionsgleichung als Abweichung von natürlichen Differentialterm kodieren. Vorab ist in Tabelle 22⁵⁰ jedoch der Bezug zwischen der Form der Differentialgleichung und der Form der jeweiligen Reaktionsgleichungen schematisch an Reaktionsgleichungstypen dargestellt worden⁸³.

⁸⁰ M. C. Kloetzel, Org. React. **4** (1948) 1-59 (Tabelle III)

⁸¹ Die Reaktionen legen auf den ersten Blick nahe, daß ein Beispiel für die Abhängigkeit der Ausbeute von den Ausgangskonzentrationen gefunden wurde. Angesichts der Fehlerquellen, die bei präparativen Reaktionen auftreten können (Reinheit, etc.), sollte der Unterschied zwischen den Ausbeuten nicht überbewertet werden.

⁸² LAIDLER; WEDLER, S. 153-171

⁸³ Die Edukt- und Produktbilanzen werden in der Tabelle nicht berücksichtigt, da für diese bisher keine eindeutige Beziehung zwischen der Form der Reaktionsgleichung und der Form der Differentialgleichung definiert werden konnte.

Kodierung der Differentialgleichungen. Die Differentialgleichung eines Geschwindigkeitsgesetzes beschreibt die Änderung der Konzentration eines Stoffes im zeitlichen Verlauf einer Reaktion. In der Reaktionsgleichung wird der in seiner Konzentrationsänderung beobachtete Stoff X durch ein Kappa ### gekennzeichnet. Der stöchiometrische Koeffizient wird dabei dem Differentialausdruck als Vorfaktor vorangestellt. Wird der stöchiometrische Koeffizient der Verbindung X^{84} mit Null angegeben, so wird dieser wie der Faktor Eins dekodiert.

⁸⁴ Die Verbindung mit dem stöchiometrischen Koeffizienten Null muß in diesem Fall zwar in der Brutto-Reaktionsgleichung nicht berücksichtigt werden, aber die Verbindung kann einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Tabelle 22. Die Beziehung zwischen den relativen empirischen Koeffizienten, der Gestalt der Reaktionsgleichung und der Differentialgleichungsform des Geschwindigkeitsgesetzes bei der Kodierung des Geschwindigkeitsgesetzes durch die Reaktionsgleichung⁸⁵.

schematische Reaktionsgleichungen	Typ der Differentialgleichung
natürlicher Differentialterm	
$1_1 A + 2_1 B \longrightarrow 1_{###} C$	$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A]^1 \cdot [B]^2$
einfacher Differentialterm	
$1_{0,5} A + 2_4 B \longrightarrow 1_{###} C$	$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A]^{0,5} \cdot [B]^8$
additive Verknüpfung von Differentialtermen durch Gleichgewichtsreaktion etc. kodiert	
$1_{0,5} A + 2_4 B \rightleftharpoons 2_{###0,5} C$	$2 \cdot \frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A]^{0,5} \cdot [B]^8 - k_{-1} \cdot [C]^1$
$1_{0,5} A + 2_4 B \rightleftharpoons 2_{###0,5} C$ $2_{###1} C \longrightarrow 1_F$	$2 \cdot \frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A]^{0,5} \cdot [B]^8 - k_{-1} \cdot [C]^1 - k_2 \cdot [C]^2$
multiplikative Verknüpfung von Differentialtermen durch Koppelpfeil kodiert	
$1_{0,5} A + 2_4 B \xrightarrow[1_E]{1_3 D} 2_{###} C$	$2 \cdot \frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A]^{0,5} \cdot [B]^8 \cdot \frac{[D]^3}{k'_1}$
$1_{0,5} A + 2_4 B \xrightarrow[1_3 E]{1_D} 2_{###} C$	$2 \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [A]^{0,5} \cdot [B]^8}{k'_{-1} \cdot [E]^3}$
$1_{0,5} A + 2_4 B \xrightarrow[1_3 E]{2_1 D} 2_{###} C$	$2 \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [A]^{0,5} \cdot [B]^8 \cdot [D]^2}{k'_{-1} \cdot [E]^3 \cdot k'_1}$
komplexe Verknüpfung (Differentialgleichung nicht genau und eindeutig kodierbar)	
$1_{###0,5} A + 2_{###4} B \xrightarrow[\text{###} C]{\begin{matrix} D + E \longrightarrow A \\ E + F \longrightarrow B \end{matrix}} 2$	$2 \cdot \frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A(D, E, t)]^{0,5} \cdot [B(E, F, t)]^8$

Im einfachsten Fall besteht die Differentialgleichung des Geschwindigkeitsgesetzes nur aus einem Differentialterm. Dieser wird durch die Konzentrationsvariablen der Edukte bestimmt. Wenn alle relativen empirischen Koeffizienten mit Eins angegeben sind, so beschreiben die stöchiometrischen Koeffizienten als Exponenten ihrer Konzentrationsvariablen in Verbindung mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante das "natürliche Ge-

⁸⁵ An dieser Stelle sei angemerkt, daß insbesondere die formale multiplikative Verknüpfung der Differentialterme noch *nicht* in sich konsistent ist.

schwindigkeitsgesetz" bzw. das Geschwindigkeitsgesetz einer Elementarreaktion⁸⁶. Mit Hilfe der relativen empirischen Koeffizienten lassen sich die Abweichungen des Differentialterms von dem natürlichen Differentialterm angeben. Der Wert des Exponenten der Konzentrationsvariablen im Differentialterm ergibt sich – analog zum präparativen Kontext – durch Multiplikation des stöchiometrischen Koeffizienten mit dem relativen empirischen Koeffizienten. Die Formel (23₅₁) gibt an, wie sich formal für die Konzentrationsvariable der Verbindung i der relative empirische Koeffizient ξ_i aus stöchiometrischen Koeffizienten ν_i und Exponenten ε_i berechnen läßt.

$$\xi_i = \begin{cases} \frac{\varepsilon_i}{\nu_i} & \text{für } \nu_i \neq 0 \\ 0 & \text{für } \nu_i = 0 \end{cases} \quad (23)$$

Die einfachste Verknüpfung von Differentialtermen ist die Addition bzw. die Subtraktion. In der Praxis tritt diese Art der Verknüpfung zum Beispiel bei Reaktionsfolgen oder bei Gleichgewichtsreaktionen auf. Wenn aus den Edukten die beobachtete Verbindung gebildet wird, so erhält der Differentialterm im Geschwindigkeitsgesetz ein positives Vorzeichen. Wenn die beobachtete Verbindung bei einer Reaktion abgebaut wird, so erhält der Differentialterm ein negatives Vorzeichen.

Eine Divisionsverknüpfung von Differentialtermen wird durch den Koppelpfeil kodiert. Der Differentialterm der Zeilen-orientierten Hauptreaktion steht im Zähler, während der Differentialterm der (senkrecht-verlaufenden) verkoppelten Reaktion im Nenner des Differentialgleichungsausdrucks angegeben wird. Die Hauptreaktion und die verkoppelte Reaktion können sich wiederum aus mehreren, additiv verknüpften Differentialtermen zusammensetzen. Für die additive Verknüpfung der Differentialterme gelten die gleichen Regeln, wie sie oben bei den exemplarischen Beispielen der Gleichgewichtsreaktionen genannt wurden.

Für alle weiteren Verknüpfungsarten, wie zum Beispiel eine Divisionsverknüpfung im Nenner einer Reaktion, wurde keine weitergehende Kodierungsvorschrift entwickelt. Prinzipiell wäre dies vielleicht möglich, aber das Aussehen der Reaktionsgleichung würde sich in diesem Fall stark komplizieren, da aus kognitiver Sicht die Anzahl der Chunks⁸⁷ (siehe dazu die Definition {174} im späteren Kapitel über die Koordinationspolyeder) zu groß werden würde. Die Aussagekraft der Reaktionsgleichung sinkt dann trotz des steigenden Infor-

⁸⁶ Der Umkehrschluß, daß es sich bei einem "natürlichen Geschwindigkeitsgesetz" immer um eine Elementarreaktion handeln muß, ist in der Regel nicht zulässig.

⁸⁷ Ein Chunk ist im Denkprozeß die kleinste Sinneinheit, die sich aus der Analyse eines Sachverhalts ergibt. Ein Chunk definiert dabei einen bestimmten Teilaspekt des analysierten Sachverhalts. Bei kognitiven Verstehensprozessen werden die Chunks im kapazitiv begrenzten Kurzzeitgedächtnis zwischengespeichert, so daß zu viele Chunks das Kurzzeitgedächtnis überlasten und somit den Verstehensprozeß verhindern.

mationsgehalts wieder. Eine Vielzahl von Geschwindigkeitsgesetzen läßt sich aber mit der hier vorgestellten Kodierungsform nicht in der Form einer Reaktionsgleichung darstellen, weil die Gesetzmäßigkeiten in der Regel komplexer sind. Als Beispiel sei an dieser Stelle nur auf die Kinetik der Belousov-Zabotinski-Reaktion verwiesen⁸⁸. Die Komplexität ergibt sich in der Regel daraus, daß die zeitliche Änderung der Konzentration der beobachteten Verbindung X durch weitere vorgelagerte und/oder nachgelagerte Reaktionen bestimmt wird. Für die entsprechenden Verbindungen wird dies in der Reaktionsgleichung durch das Präfix "ξ" (gesprochen als Xsi) vor den relativen empirischen Koeffizienten in der Reaktionsgleichung kenntlich gemacht. Wenn sich im kinetischen Kontext die Untersuchungsergebnisse mit Hilfe der hier vorgeschlagenen Kodierungsform nicht darstellen lassen, so ersetzt man die Zahlenwerte der relativen empirischen Koeffizienten durch ein Fragezeichen. Das Fragezeichen verweist den Leser auf den Text, in welchem die Kinetik der angegebenen Reaktion näher beschrieben und diskutiert sein sollte⁸⁹.

Die Numerierung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten erfolgt nach den üblichen Regeln⁹⁰. Bei Koppelreaktionen erhält die Geschwindigkeitskonstante der verkoppelten Reaktion die Nummer der Hauptreaktion. Wenn eine verkoppelte Reaktion mehreren Hauptreaktionen gleichzeitig zugeordnet ist, so erhält die Geschwindigkeitskonstante der verkoppelten die Nummer der Hauptreaktion, welche den kleinsten Wert aufweist. Zur Unterscheidung von der Hauptreaktion wird die Konstante der verkoppelten Reaktion durch einen Strich gekennzeichnet. Wenn mit einer Hauptreaktion mehrere Reaktionen verkoppelt sind, so erhalten die Geschwindigkeitskonstanten der verkoppelten Reaktionen bei gleichbleibender Indexnummer entsprechend ein, zwei, drei oder mehr Striche. Bei Hinreaktionen (Pfeil von links nach rechts bzw. von oben nach unten) vom Edukt zum Produkt ist die Indexnummer der Geschwindigkeitskonstanten ohne Vorzeichen positiv; bei Rückreaktionen (Pfeil von rechts nach links bzw. von unten nach oben) hat der Index entsprechend ein negatives Vorzeichen.

Die relativen empirischen Koeffizienten haben im kinetischen Kontext die Funktion, eine formale Beziehung zwischen der Differentialgleichung, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsgleichung herzustellen. Die Kodierungsform ist immer nur eine formale Beschreibung eines Geschwindigkeitsgesetzes. Mit der Form der Reaktionsgleichung werden keine Aussagen über den Mechanismus einer Reaktion gemacht. Diese Feststellung bezieht sich insbesondere auf den in dieser Arbeit eingeführten Koppelpfeil mit seiner speziellen chemischen Bedeutung, denn hier besteht sehr leicht die Gefahr eines unbegründeten

⁸⁸ R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8649-8664; R. J. Field, H.-D. Försterling, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 5400-5407; J. Tyson, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3006-3012

⁸⁹ Da die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung hauptsächlich die darstellende Beschreibung von präparativen Reaktionen unterstützt und vereinfacht, ist diese Einschränkung nebensächlich.

⁹⁰ *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 32-33

Analogieschlusses zwischen dem kodierten Geschwindigkeitsgesetz und der chemisch definierten Bedeutung des Koppelpfeils.

3.3. Molekülformeln

Es wird eine Übersicht über die gebräuchlichen Formeldarstellungen für Moleküle gegeben. Auf deren Erstellungsregeln und deren Semantik wird jedoch nur in Ansätzen eingegangen. Zu den einfachen Formeldarstellungen zählen die Bruttoformel, die Ionenformel und die "aufgelöste" Formel (z.B. Formeln von Komplexen). Zu den komplexeren Formeldarstellungen zählen in der organischen Chemie die Konstitutions- und die Konfigurationsformeln sowie die Konstitutions-Kurzformeln. Da die Definition der Restgruppen in den Konstitutions-Kurzformeln nach qualitativen Überlegungen zu allgemein ist, wird eine feinere Untergliederung für die Restgruppen vorgeschlagen. Diese Kurzformeln werden in dieser Arbeit als Lewis-Kurzformeln bezeichnet, wobei diese erst im nächsten Kapitel definiert werden.

In der anorganischen Chemie werden als komplexer Molekülformeln die an der Geometrie orientierten "ball-and-stick"-Formeln sowie die Polyederformeln verwendet. In den Unterkapiteln werden an Hand von Beispielen einige Hinweise gegeben, wie die Polyederdarstellungen relativ einfach mit Papier und Bleistift konstruiert werden können. In diesem Zusammenhang wird auch, um Metalloxide und Cluster in einer einheitlichen Formeldarstellung vergleichend darstellen zu können, das Konnektivitätspolyeder als neue perspektivische Darstellungsform für Molekülformeln definiert.

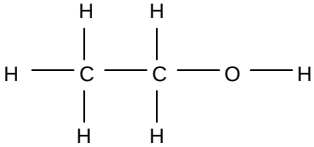
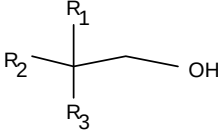
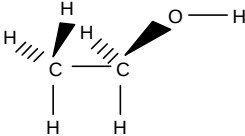
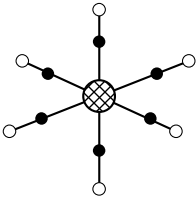
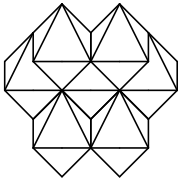
Der Grad der Kompliziertheit der Molekülformeln korreliert mit deren Informationsgehalt. Entsprechend ist für alle Formeldarstellungen der Nachweis der Zusammensetzung z.B. durch eine Elementaranalyse und eventuell auch durch den Nachweis einzelner funktioneller Gruppen zu fordern. Für Konstitutions- und Konfigurationsformeln ist zusätzlich der Nachweis der einzelnen Bindungen und ihrer Bindungsordnungen zu fordern. Bei Konfigurationsformeln, "ball-and-stick"-Formeln sowie bei Polyederformeln muß für eine semantisch korrekte Formel auch die relative geometrische Anordnung der einzelnen Atome im Molekül nachgewiesen worden sein.

Übersicht über gebräuchliche Formeldarstellungen. Für die Darstellung der Moleküle in der Reaktionsgleichung kann zwischen verschiedenen Formeldarstellungen gewählt werden. Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, alle Formeltypen vollständig zu beschreiben und zu definieren. Deshalb soll hier nur ein Überblick über die gebräuchlichen Molekülformeln gegeben werden, wobei nur kurz auf deren Erstellungsprinzipien eingegangen wird. Da die Chemie eine empirische Wissenschaft ist, und da die Molekülformeln unterschiedliche Informationsgehalte besitzen, wird auch auf die semantische Bedeutung und auf den Bezug der Molekülformeln zu bestimmten Experimenten eingegangen, d.h., es wird beschrieben, welche experimentellen Nachweise für eine zulässige Verwendung der Formeldarstellungen mindestens erbracht werden müssen.

In Reaktionsgleichungen der organischen Chemie werden die Moleküle meist als Bruttoformeln, als Ionen, als "aufgelöste" Formeln, als Konstitutionsformeln (Strukturformeln)

und/oder als Konfigurationsformeln dargestellt. Dagegen verwendet man in der anorganischen Chemie für die Darstellung von Molekülen meist Bruttoformeln, Ionen und/oder "aufgelöste" Formeln. Zusätzlich werden manchmal aber auch perspektivische Darstellungen der Molekülgeometrie in der Reaktionsgleichung verwendet, wobei man in der Regel zwischen der Darstellung als "ball-and-stick"-Formel oder der Darstellung als Polyederformel wählen kann. In Abbildung 25₅₆ macht das Nicht-Terminalwort "andere Formeln" im Syntaxdiagramm die Unvollständigkeit der Aufzählung deutlich.

Tabelle 24. Beispiele für die in Abbildung 2556 aufgezählten Molekülformeln (ohne die Lewis-Kurzformel und das Konnektivitätspolyeder; diese werden noch an späterer Stelle definiert).

Darstellung	Verbindungsname	Formel der Verbindung
Bruttoformel	Harnstoff	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$
	Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
	Kochsalz	NaCl
Ionenformel	Chloridion	Cl^-
	Sulfation	SO_4^{2-}
"aufgelöste" Formel ⁹¹	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
	Hexacyanoferrat(II)-Ion	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
	Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Konstitutionsformel	Ethanol	
Konstitutions-Kurzformel	Ethanol-ähnliche Verbindung	
Konfigurationsformel	Ethanol	
"Kugel-Stab" ("ball-and-stick")-Formel	Hexacyanoferrat(II)-Ion	
Clusterpolyeder	Ruthenium-Cluster ($[\text{Ru}_{10}\text{S}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ Struktur siehe ⁹²)	
Koordinationspolyeder	Heptamolybdaten ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$)	

⁹¹ RÖMPP, S. 673-676

⁹² C. Ciani, L. Garlaschelli, A. Sironi, S. Martinego, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1981) 563

Molekülformel ### Bruttoformel####Ionenformel####aufgelöste-Formel
####Konstitutionsformel####Kurzformel####Konfigurationsformel
####"ball-and-stick"-Formel####Polyederformel####andere-Formeln ###

Kurzformel ### Konstitutions-Kurzformel####Lewis-Kurzformel ###

Polyederformel ### Clusterpolyeder####Koordinationspolyeder####Konnektivitätspolyeder ###

Abbildung 25. Aufzählung der gebräuchlichen Formeldarstellungen von Verbindungen in Reaktionsgleichungen, wobei selten gebrauchte Formeln unter "andere Formeln" eingeordnet sind (die Lewis-Kurzformel und die unter Polyederformel genannten Typen werden an späterer Stelle noch detaillierter definiert und sind hier schon als Terminalworte angegeben).

In Tabelle 24⁵⁵ werden die in Abbildung 25⁵⁶ genannten Darstellungsformen bis auf die Lewis-Kurzformel und das Konnektivitätspolyeder an Beispielen vorgestellt. Nach dem Einteilungsschema dieser Arbeit unterscheidet man bei den Polyederformeln zwischen Clusterpolyedern, Koordinationspolyedern und Konnektivitätspolyedern. Diese Polyederformeln haben den Zweck, die perspektivische Darstellung der Molekülgeometrie übersichtlich zu halten, wobei ich in meinen Lehrbüchern aber nie eine Anleitung zur Skizzierung der Polyederformeln finden konnte. Zu diesem Problem werden in den nachfolgenden Unterkapiteln einige heuristische Hinweise erarbeitet. Auch soll dort detailliert auf die Definitionen der einzelnen Polyederformeln eingegangen werden. Im Gegensatz dazu wird wegen der Neudefinition der Restgruppennotation auf die Lewis-Kurzformeln erst im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Brutto- und Ionenformel. Bei der Angabe von Bruttoformeln wird für organische Verbindungen im allgemeinen das Hillsche System⁹³ verwendet. Dabei werden alle Atome nach der Nennung von C und H in alphabetischer Reihenfolge (bezogen auf das Elementsymbol) aufzählt. Bei binären anorganischen Verbindungen aus Nichtmetallen werden die Bestandteile in nachstehender Reihenfolge genannt:

– Rn, Xe, Kr, B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F.

Die ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten der einzelnen Nuklide werden als tiefgestellter Index nach dem chemischen Symbol angegeben. Bei den Bruttoformeln von anorganischen Verbindungen trennt man zusätzlich noch zwischen Kationen und Anionen, wobei im Deutsch- und Englischsprachigen Raum erst die Kationen und dann die Anionen aufgezählt werden.

Bei Reaktionen in wässrigen Medien sollte man sich in der Reaktionsgleichung meist auf die Angabe der reagierenden Ionen als Ionenformel beschränken. Die Ionenformel hat das gleiche Aussehen wie eine Bruttoformel, wobei aber zusätzlich noch die Ladung anzugeben ist. Dabei wird erst der Betrag der Ladung, gefolgt von dem Vorzeichen der Ladung, als hoch-

⁹³ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Formel"

gestellter Index direkt nach der eigentlichen Formel angegeben. Aus experimenteller Sicht ist die Bruttoformel nicht sehr anspruchsvoll, denn es wird lediglich die Bestätigung der Formel durch die Elementaranalyse gefordert. Bei Ionenformeln ist zusätzlich auch der Nachweis der diskreten Ionen und der Ladung zu erbringen. Dieser Nachweis kann zum Beispiel in wäßrigen Lösungen durch Leitfähigkeitsmessungen erfolgen.

Aufgelöste Formeln. Die Ionenformel einer neutralen Verbindung (bzw. eines Salzes) könnte schon als einfacher Typ der aufgelösten Formeln betrachtet werden, da die Verbindung in strukturelle Untereinheiten untergliedert ist. Aber erst die Formeln von Komplexverbindungen – mit ihren zusätzlichen syntaktischen Gliederungssymbolen "(..)" und "[..]" – bezeichnet man als aufgelöste Formel. Der Komplex wird dabei durch eckige Klammern eingeschlossen. Innerhalb dieser Klammern werden zuerst die positiv geladenen Zentralatome durch ihre Elementsymbole angegeben. Anschließend werden die Liganden – erst die anionischen, dann die neutralen – in der alphabetischen Reihenfolge ihrer Ligandennamen aufgezählt. Wenn ein Molekül oder ein mehratomiges Ion als Ligand im Komplex fungiert, so wird dieses Fragment durch runde Klammern von den anderen Liganden abgegrenzt. Wenn mehrere gleichartige Liganden mit dem Zentralatom verknüpft sind, so wird analog wie bei den Bruttoformeln die stöchiometrische Anzahl der Liganden als tiefgestellter Index nach der eingeklammerten Ligandenformel angegeben. Experimentell wird für die aufgelöste Formel eines Komplexes die Bestätigung durch die Elementaranalyse sowie der Nachweis der Zentralatome und der einzelnen Liganden gefordert.

In der organischen Chemie werden aufgelöste Formeln oft zur näherungsweisen Beschreibung der konstitutionellen Struktur verwandt. Dabei wird durch runde Klammern das Molekül in strukturelle Untereinheiten und funktionelle Gruppen untergliedert. Die Atome in den Untereinheiten werden gemäß der Regeln des Hillschen System notiert. Bei häufig auftretenden funktionellen Gruppen wie zum Beispiel der Nitro-Gruppe, der Methyl-Gruppe oder der Carbonyl-Gruppe kann meist auf die Klammerung verzichtet werden, da sich diese Gruppen schon über die Oktett-Regel und das Hillsche System eindeutig identifizieren lassen. Alle nacheinander aufgezählten Gruppen sind per Definition sequentiell (als lineare Kette) miteinander verbunden, sofern nicht in der linearen Kette durch entsprechende Klammerung und/oder entsprechende stöchiometrische Indizes eine Verzweigung vorgegeben ist. Experimentell wird für die Verwendung der aufgelösten Formeln bei organischen Molekülen die Bestätigung der Formel durch die Elementaranalyse sowie der Nachweis der einzelnen strukturellen bzw. funktionellen Untereinheiten gefordert.

Ein weiteres syntaktisches Symbol bei der Darstellung aufgelöster Formeln ist der Malpunkt "·". Dieser hat die Bedeutung von "und", wobei sich dieses "und" in der Regel nur auf eine Bruttoformel bezieht. Diese Form der aufgelösten Formel wird zum Beispiel in der Mineralogie zur Angabe von Kristallwasser oder zur systematischen Klassifizierung von Mineralen oder in der Chemie zur Beschreibung von Additionsverbindungen und Doppelsalzen verwen-

det. Im Gegensatz zu den bisherigen Typen der "aufgelösten" Formeln wird bei Verwendung des Mal-Punkts nur die Bestätigung der Bruttoformel und gegebenenfalls der Nachweis des Kristallwassergehalts und/oder der Additionsverbindungen gefordert.

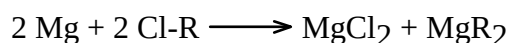
Konstitutionsformeln. In der organischen Chemie wird eine Molekülformel dann als Konstitutionsformel bezeichnet, wenn sie als Lewis-Struktur gezeichnet wurde. Neben den konnektiven Informationen (den Informationen über die Existenz bestimmter Bindungen im Molekül) beschreibt die Lewis-Struktur unter Zugrundelegung der Oktett-Regel die Bindungsordnung jeder einzelnen Bindung. Zeichnerisch kann jede Lewis-Struktur⁹⁴ als netz-ähnlicher Graph dargestellt werden. Die Atome, die durch ihr chemisches Elementsymbol spezifiziert werden, repräsentieren im Graphen die Knoten, und die Bindungen sind im Graphen als Kanten eingezeichnet. Einfachbindungen werden durch einen Strich und Doppelbindungen (bzw. Dreifachbindungen) durch zwei (bzw. drei) parallele Striche dargestellt. Ungepaarte Elektronen in Radikalen sind als Punkt immer einem Atom zugeordnet. Nichtbindende Elektronenpaare werden – zur Abgrenzung gegen Diradikale – nicht als zwei Punkte sondern als Strich bei dem entsprechenden Atom angegeben.

Für größere organische Moleküle wird die Konstitutionsformel sehr unübersichtlich. Für deren Zeichnung verwendet man deshalb die Konstitutions-Kurzformeln (reduzierte Konstitutionsformel), da diese auf Grund der einfacheren und abstrakteren Formeldarstellung schneller zu lesen und besser zu verstehen sind. Per Definition bleiben alle Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen in der Konstitutions-Kurzformel unberücksichtigt, sofern nicht der C-H-Bindung im Rahmen der Reaktion oder in Bezug auf die Geometrie eine besondere Bedeutung zukommt. Jeder Knoten im Graphen der reduzierten Konstitutionsformel repräsentiert ein Kohlenstoffatom⁹⁵. Während das Elementsymbol des Kohlenstoffatoms (und des Wasserstoffatoms) aus der Formel eliminiert wurde, werden alle anderen Elemente im Graphen der Konstitutions-Kurzformel mit ihren Elementsymbolen angegeben. In vielen Fällen werden auch nicht-bindende Elektronenpaare, zum Beispiel beim O-Atom, nicht mehr in die Formel eingezeichnet. Die weggelassenen C-H-Bindungen und die fehlenden Striche für die nicht-bindenden Elektronenpaare lassen sich mit der Oktettregel immer eindeutig aus der Konstitutions-Kurzformel rekonstruieren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zusätzlich oft alle an der Reaktion unbeteiligten Restgruppen verkürzend durch ein R dargestellt. Die Restgruppen sind grundsätzlich immer nur über eine Einfachbindung mit dem Reaktionszentrum verknüpft. Bei mehreren Restgruppen werden die einzelnen Gruppen durchnummeriert.

⁹⁴ Wegen der zugrundeliegenden Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms, die sich aus der Oktettregel ergibt, muß aus mathematischer Sicht jedes einzelne organische Molekül als überkreuzungsfreies Netzwerk darstellbar sein, da eine quadratische Parkettierung einer Ebene immer möglich ist.

⁹⁵ Ein einfacher Strich bezeichnet in der Form der Konstitutionskurzformeln somit das Ethanmolekül.

Von einer Konstitutionsformel wird der Beweis ihrer Zusammensetzung durch die Elementaranalyse gefordert. Im Gegensatz zur aufgelösten Formel müssen bei den Konstitutionsformeln nicht nur bestimmte Substrukturen experimentell nachgewiesen werden, sondern für jede Bindung muß auch die Bindungsordnung experimentell bestimmt werden – zum Beispiel durch spektroskopische Methoden oder durch andere spezifische Nachweisreaktionen. Bei der Angabe von Restgruppen in Konstitutions-Kurzformeln muß sichergestellt sein, daß die Restgruppen variiert werden können und daß sie unverändert aus der Reaktion hervorgehen. Als Beispiel sei an dieser Stelle auf die Grignard-Reaktionen verwiesen, bei welcher aus Magnesium und Chloralkanen Magnesiumalkyle gebildet werden. Die Bildung der Magnesiumalkyle ist relativ unabhängig von der Struktur des Alkylrestes. Man kann also mit Hilfe der Kurzformeln vereinfachend (und auch generalisierend) schreiben:



Im Kapitel über die Lewis-Kurzformeln wird ein Notationsvorschlag erarbeitet, wie man die Restgruppen bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften etwas genauer charakterisieren und damit notativ aussagekräftiger in der Reaktionsgleichung angeben kann. In Hochachtung vor dem genialen Generalisten Gilbert N. Lewis habe ich die aus der neuen Notation resultierenden Kurzformeln als Lewis-Kurzformeln bezeichnet.

Konfigurationsformeln. Unter der Konfiguration versteht man die relative räumliche Anordnung der Atome eines Moleküls, welches sich in einem bestimmten energetischen Zustand befindet. Die Konfiguration kann für die Interpretation von Reaktionen mit Stereoisomeren, bei der Deutung von Reaktionsmechanismen oder auch bei der Deutung von Regioselektivitäten von Bedeutung sein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Konfigurationsformeln immer ähnlich wie die Konstitutions-Kurzformeln dargestellt. Für die Darstellung der Konfiguration eines Moleküls sind verschiedene "perspektivische" Formeldarstellungen entwickelt worden:

- die topologisch orientierte Fischerprojektion,
- die am Prinzip der Fluchtpunkt-Perspektive angelehnte Sägebock-Darstellung,
- die Newman-Projektion oder
- die Keil-Strich-Projektion⁹⁶.

Allen Formeldarstellungen ist gemeinsam, daß sich die perspektivische Darstellung der Konfiguration auf kleine Bereiche im Molekül beschränkt. Am häufigsten von den genannten Darstellungsformen wird heute in der Literatur wohl die Keil-Strich-Notation verwandt. Daher wird hier nur auf diese näher eingegangen. Für die Beschreibung anderer bzw. weiterer Darstellungsformen sei auf die gängigen Lehrbücher⁹⁷ der organischen Chemie verwiesen.

⁹⁶ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Stereochemie"

⁹⁷ Dazu siehe zum Beispiel im BEYER oder im ORGANIKUM.

In der Keil-Strich-Notation gibt es für die Einfachbindungen zwei zusätzliche Symbole. Neben dem einfachen Bindungsstrich ist alternativ auch die Verwendung des volltonigen und des schraffierten Keils (bzw. eines gestrichelt gezeichneten Balkens) zulässig. Wenn eine Einfachbindung als volltoniger Keil gezeichnet ist, so ragt diese Bindung aus der Papierebene heraus. Ein Atom oder eine Restgruppe am dicken Ende des Keils liegt also oberhalb der Papierebene. Beim schraffierten Keil ragt die Bindung in die Papierebene hinein und das dicke Ende des Keils liegt unterhalb der Papierebene. Die Informationen über die einzelnen Bindungsordnungen gehen dabei nicht verloren, da mit den Keilen jeweils nur Einfachbindungen bezeichnet werden. Auf Grund der Oktettregel und Tetraeder-Geometrie des Kohlenstoffatoms kann sowohl die räumliche Anordnung der Atome als auch die elektronische Bindungsstruktur eindeutig aus der Konfigurationsformel heraus abgelesen werden. Die geometrischen Informationen zur räumlichen Struktur sind aber – wie schon gesagt – immer nur auf bestimmte lokale Molekülbereiche bezogen. Aus der Konfigurationsformel läßt sich also zumeist nicht die Gesamtgeometrie eines Moleküls ersehen.

Semantisch muß eine Konfigurationsformel den gleichen experimentellen Anforderungen wie eine Konstitutionsformel genügen: Übereinstimmung mit der Elementaranalyse und Nachweis aller Bindungen bzw. Bindungsordnungen. Weitergehend muß bei einer Konfigurationsformel aber auch die lokale "Koordinationsgeometrie" der lokalen Molekülbereiche experimentell nachgewiesen bzw. theoretisch sicher fundiert sein. Bei Enantiomeren, als einem speziellen Typ von Konfigurationsisomeren, muß zusätzlich der Nachweis erbracht werden, daß die Verbindungen polarisiertes Licht drehen. Die Enantiomeren werden heutzutage unter Verwendung der systematischen R,S-Nomenklatur eindeutig benannt⁹⁸.

Perspektivische Formeln in der anorganischen Chemie. In der anorganischen Chemie verliert die Oktettregel für viele Elemente ihre strenge Gültigkeit. Viele Elemente zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Zentralatom von mehr als vier Liganden im Molekül umgeben sind. Statt der Tetraeder-Geometrie weisen diese Atome oft eine oktaedrische Koordinationsgeometrie auf. In vielen anderen Fällen wird aber auch eine von der Tetraeder- und Oktaeder-Geometrie abweichende Koordinationsstruktur beobachtet. Bei größeren, vielatomigen Verbindungen, zum Beispiel Metallcarbonylclustern oder Polyoxometallaten, hat diese nicht-tetraedrische Koordinationsgeometrie häufig kompakte Molekülstrukturen zur Folge. Kompakt meint hier, daß jede beliebige Darstellung der Verknüpfungsstruktur des Moleküls als netz-ähnlicher Graph immer Verknüpfungen⁹⁹ enthält, die sich in der Zeichnung überkreuzen, obwohl die Verknüpfungen räumlich voneinander getrennt sind. Wegen der sich

⁹⁸ R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **78** (1966) 413-447

⁹⁹ Eine Verknüpfung bezeichnet die bindende Wechselwirkung zwischen zwei Atomen. Eine Wasserstoffbrückenbindung wird genauso wie eine kovalente C-C-Dreifachbindung als Verknüpfung bezeichnet.

überkreuzenden Verknüpfungen bietet sich für anorganische Verbindungen eine perspektivische Darstellungsformel geradezu an, denn das menschliche Gehirn erdenkt sich aus den sich überkreuzenden Verknüpfungen nach dem Prinzip der verdeckten Objekte "automatisch" einen räumlichen Eindruck.

Als perspektivische Formeldarstellungen kommen in der anorganischen Chemie bei Reaktionsgleichungen hauptsächlich die verschiedenen Typen der Polyederformeln und die "ball-and-stick"-Formeln zur Anwendung. Die "ball-and-stick"-Formel einer Verbindung erhält man im einfachsten Fall durch die Projektion der dreidimensionalen Verknüpfungsstruktur auf eine zweidimensionale Ebene. Der perspektivische Eindruck kommt durch die sich überkreuzenden Verknüpfungen zustande. Bei Polyederformeln wird in dieser Arbeit zwischen Clusterpolyedern, Koordinationspolyedern und Konnektivitätspolyedern unterschieden.

Die Clusterpolyeder stellen das Molekül als Gerüst der Verknüpfungsstruktur von Metallzentren über Metall-Metall-Bindungen dar. Der perspektivische Eindruck der Clusterpolyeder wird wie bei den "ball-and-stick"-Formeln wiederum durch die sich überkreuzenden Verknüpfungen erreicht.

Im Unterschied zu den Clusterpolyedern und den "ball-and-stick"-Formeln wird beim Koordinationspolyeder der perspektivische Eindruck durch das Prinzip der verdeckten Körper erreicht. Ein Koordinationspolyeder wird dabei so gezeichnet, als ob er sich wie eine Mauer aus vielen Bausteinen – den Bausteinpolyedern – zusammensetzt. Als Bausteinpolyeder werden dabei meist nur Oktaeder, Tetraeder, trigonale Bipyramiden oder quadratische Pyramiden verwendet. Wie bei der Skizzierung einer Mauer, so kann in der Zeichnung ein im Vordergrund liegender Bausteinpolyeder einen im Hintergrund liegenden Bausteinpolyeder vollständig oder aber auch nur teilweise überdecken. Die Bausteinpolyeder sind über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen miteinander verknüpft. Die Kanten der Bausteinpolyeder beschreiben jedoch nicht, wie es sonst bei Formeldarstellungen üblich ist, die Bindungsstruktur innerhalb der Verbindung, sondern sie beschreiben die Koordinationsstruktur von Liganden zu ihrem jeweiligen Zentralatom, welches sich unsichtbar im Innern des Bausteinpolyeders befindet und mit Liganden des Bausteinpolyeders bindend verknüpft ist.

Ein Vorteil der perspektivischen Formeln ist deren Übersichtlichkeit. Von Nachteil ist die schwierige Skizzierbarkeit. Eine allgemeine Lösung für dies Skizzierungsproblem kann in dieser Arbeit nicht angeboten werden, wohl aber werden in den nachfolgenden Unterkapiteln an Hand von Beispielen einige heuristische Skizzierungshinweise aufgezeigt werden. Mit diesen Hinweisen sollte die Erstellung von Polyederformeln "frei Hand" – also nur mit Papier und Bleistift – möglich sein. (Statt Papier kann auch ein einfaches Zeichenprogramm auf dem Computer verwendet werden.) Experimentell ist für alle perspektivischen Formeldarstellungen zu fordern, daß die Stöchiometrie, die Verknüpfungsstruktur sowie die

geometrische Anordnung der Atome experimentell nachgewiesen wurde. Der Nachweis einer Verknüpfung kann beispielsweise durch die röntgenographische Bestimmung des Abstands zwischen zwei Atomzentren oder durch eine Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Wenn dieser Abstand kleiner als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien ist, so wird dies in Regel auf den Einfluß einer Bindung zwischen den beiden Atomen zurückgeführt. Im Gegensatz zur Konstitutions- bzw. auch zur Konfigurationsformel ist die Bestimmung der Bindungsordnungen nicht notwendig, da entsprechende Informationen in den perspektivischen Formeln nicht gegeben werden.

Andere Formeldarstellungen. Die Liste der Formeldarstellungen ist sicher unvollständig. Zum Beispiel wurde nicht auf die Kalotten-Modelle, nicht auf Atomorbital-Darstellungen und auch nicht auf die nicht-stöchiometrischen Bruttoformeln eingegangen. In diesem Sinne ist das Nicht-Terminalwort "andere Formeln" im Syntaxdiagramm von Abbildung 25⁵⁶ zu verstehen.

3.4. Hinweise zur Konstruktion von Polyederformeln

"Anorganische" Moleküle werden in der Regel wegen ihrer Kompaktheit perspektivisch dargestellt. An Beispielen wird im Nachfolgenden illustriert, wie bei der "frei Hand"-Konstruktion von schematischen Polyederformeln heuristisch vorzugehen ist. In dieser Arbeit wird dabei das Prinzip der Bausteinpolyeder favorisiert, das heißt, jede Polyederformel läßt sich zeichnerisch aus einfachen Bausteinpolyedern zusammensetzen.

Nach einer Begründung, was die Hinweise zum perspektivischen Zeichnen noch mit Chemie zu tun haben, werden die Hinweise in vier weiteren Unterkapitel vorgestellt. Dabei werden im Detail folgende Fragestellungen behandelt:

- Wie kann man perspektivische Skizzen von einfachen Bausteinpolyedern konstruieren?
 - Wie erstellt man Polyederformeln für Cluster (räumliche Metall-Metall-Bindungsstruktur)?
 - Wie konstruiert man das Koordinationspolyeder eines Polyoxometallations?
 - Kann man die Darstellung von großen Koordinationspolyedern vereinfachen, so daß die Formeldarstellung genauso übersichtlich wie die des Clusterpolyeders wird, ohne daß dabei wesentliche Informationen über die Verknüpfungsstruktur der Liganden verloren gehen?
-

Perspektivisches Zeichnen – ein chemisches Problem? In vielen Fällen gestaltet sich die freihändige Skizzierung perspektivischer Molekülformeln sehr schwierig. Ein Grund dafür ist vielleicht, daß in den (gängigen) Lehrbüchern keine Hinweise gegeben werden, wie bzw. nach welchen heuristischen Regeln perspektivische Zeichnungen zu erstellen sind. Bei der Beachtung einiger Hinweise lassen sich erfahrungsgemäß¹⁰⁰ die Koordinationspolyeder von

¹⁰⁰ S. Fischer, Staatsexamensarbeit Göttingen 1994 (viele Skizzen in dieser Arbeit wurden nach der hier vorgestellten Heuristik angefertigt)

Polyoxometallationen einfach nach dem Bausteinprinzip konstruieren. Das heißt, die Polyederformeln werden zeichnerisch sukzessive aus einfachen Bausteinpolyedern aufgebaut.

Gegen dieses Kapitel könnte der Einwand angeführt werden, daß mit den Hinweisen zur Erstellung von perspektivischen Zeichnungen kein chemisches Problem gelöst wird. Damit hätte ein solches Kapitel in einer chemischen Arbeit nichts verloren. Als Entgegnung auf diesen Vorwurf sei aber auf die Erkenntnisse der kognitiven Psychologie verwiesen. Danach besteht beim "Problemlösen" oftmals der entscheidende Schritt darin, für ein Problem die richtige Darstellungsform zu finden¹⁰¹. Wenn ein Forscher zum Beispiel in der anorganischen Chemie den Einfluß der Molekülgeometrie auf einen Reaktionsmechanismus untersuchen möchte, so benötigt er für die Untersuchung eine perspektivische Formeldarstellung der untersuchten Moleküle. Wenn aber schon die Erstellung der perspektivischen Formeldarstellungen dem Forscher große Mühen abverlangt, so wird dieser wahrscheinlich nicht bis zur Untersuchung der Reaktionsmechanismen vordringen, da er auf Grund der zeichnerischen Schwierigkeiten schon bald die Lust an der Untersuchung des Problems und vielleicht auch die Übersicht verliert. Wenn die Skizzierung von perspektivischen Formeln durch heuristische Hinweise wesentlich vereinfacht wird, so wird der Forscher sich viel schneller an das eigentliche Problem – die Untersuchung eines Reaktionsmechanismus – herandenken können. Bestärkt durch erste Erfolgserlebnisse wird der Forscher seine Forschungen wahrscheinlich weiter vertiefen. Die in dieser Arbeit präsentierten Hinweise zur Skizzierung von perspektivischen Formeln können sich somit für die theoretische Forschung eventuell als nützlich erweisen¹⁰². Eingedenk dieses Aspektes wurde dieses "Chemie-fremde" Unterkapitel in diese Arbeit aufgenommen. Dabei beschränken sich die Hinweise nicht wie zum Beispiel bei Burdett¹⁰³ nur auf die Angabe der Definition der jeweiligen Polyederformeln, sondern es werden auch explizite Hinweise zur Skizzierung perspektivischer Molekülformeln gegeben.

Weiterer Aufbau der Unterkapitel. Um Mißverständnisse zu vermeiden, werden in dieser Arbeit die Polyederdarstellungen je nach Art der Formeldarstellung als Koordinationspolyeder, Clusterpolyeder oder Konnektivitätspolyeder bezeichnet. Die Polyeder, aus welchen sich die einzelnen Formeldarstellungen zusammensetzen, werden als Bausteinpolyeder bezeichnet. Bei der Konstruktion von schematischen Polyederdarstellungen hat sich die Heuristik, die perspektivische Molekülformel sukzessive aus einfach zu zeichnenden Bausteinpolyedern zusammenzusetzen, bisher bewährt.

Ein großes Problem bei der Konstruktion besteht darin, eine einfache Darstellungsform für die Bausteinpolyeder zu finden. Dieses Problem wird im nächsten Unterkapitel über die

¹⁰¹ ANDERSON, S. 188

¹⁰² Ob die Hinweise wirklich nützlich sind, daß kann nur die Zukunft zeigen.

¹⁰³ J. K. Burdett, Chem. Rev. **88** (1988) 3-30

Bausteinpolyeder behandelt. Im übernächsten Kapitel wird auf die Definition und die Konstruktion von Clusterpolyedern eingegangen. Im dritten nachfolgenden Kapitel wird schließlich auf die Konstruktion und Definition der Koordinationspolyeder eingegangen. Die Darstellung von "größeren" Polyoxometallaten in der Form der Koordinationspolyeder ist sehr schwierig und auch für den Betrachter sehr unübersichtlich. Daher wird im vierten und letzten Unterkapitel auf die vereinfachte Darstellung großer Moleküle mit Hilfe des neu¹⁰⁴ definierten und überschaubareren Konnektivitätspolyeders eingegangen werden. Das Konnektivitätspolyeder ähnelt vom Aussehen her dem Clusterpolyeder, er ist jedoch andersartig definiert, so daß mit dem Konnektivitätspolyeder formal ein Vergleich zwischen großen Cluster-Verbindungen (mit Metall-Metall-Bindungen) und großen Polyoxometallaten (ohne Metall-Metall-Bindungen) möglich ist. Damit ist es erstmals möglich, den diffus und nebelhaft begründeten Vorschlag von Pope und Müller¹⁰⁵, die Polyoxometallate als Metall-Oxid-Cluster zu bezeichnen, überhaupt formal zu diskutieren.

3.4.1. Konstruktion einfacher Bausteinpolyeder

Für die Darstellung der Geometrie eines Moleküls ist die Formel perspektivisch zu zeichnen. Die Skizzen vieler Moleküle lassen sich dabei so interpretieren, als ob sie aus einigen einfachen Polyedern aufgebaut wären. Für eine schematische perspektivische Zeichnung reicht es also oft aus, wenn man die wichtigsten Polyeder – Tetraeder, trigonale Bipyramiden, Oktaeder, Prismen, Pyramiden und Antiprismen – perspektivisch zeichnen kann. Im folgenden werden zwei unterschiedliche Wege aufgezeigt, wie man diese Bausteinpolyeder systematisch und ohne großes zeichnerisches Talent konstruieren kann.

Anlaß für die Idee. Beim Durcharbeiten des Lehrbuchs von J. E. Huheey¹⁰⁶ zur anorganischen Chemie fiel mir auf, daß das dort verwendete, idealisierte Oktaeder sich einfach und systematisch konstruieren läßt. Wenn man nur bestimmte Substrukturen des idealisierten Oktaeders darstellt, dann ermöglicht diese Darstellung des idealisierten Oktaeders auch die Konstruktion der anderen, für die Polyoxometallationen wichtigen Bausteinpolyeder, wie zum Beispiel das Tetraeder, die quadratische Pyramide und die trigonale Bipyramide. Weiterhin erlaubt dieses idealisierte Oktaeder bzw. dessen Substrukturen eine besonders einfache

¹⁰⁴ Neu meint hier, daß die Definition von mir p-kreativ entwickelt wurde. Angesichts der Trivialität der Definition ist es sehr wahrscheinlich, daß eine vergleichbare Definition schon von einem anderen Forscher vorgeschlagen wurde.

Der Begriff "p-kreativ" wird hier in der Definition von BODEN (S. 47ff) verwendet und steht als Abkürzung für "perönlich-kreativ". Dies meint nichts anderes, als daß jemand eigenständig – ohne die Kenntnis von eventuell schon veröffentlichtem Wissen – aufbauend auf den eigenen Wissensstand ein Problem gelöst hat. In dem hier genannten Kontext heißt dies für mich nichts anderes, als daß ich nicht weiß, ob nicht schon in früherer Zeit ein Forscher das Konnektivitätspolyeder definiert und publiziert hat, wobei mir jedoch diese Publikation nicht bewußt bekannt ist.

¹⁰⁵ M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **103** (1991) 56-70

¹⁰⁶ HUHEEY, S. 389 (Abb. 9.20)

Skizzierung der für die Polyoxometallate wichtigen Kantenverknüpfungen. Diese Beobachtung führte mich dann letztlich dazu, die Probleme bei der Konstruktion der perspektivischen Polyederdarstellungen etwas eingehender zu untersuchen.

Skizzierung der Bausteinpolyeder. Für die Konstruktion der Bausteinpolyeder ist kariertes Papier hilfreich. Es reicht aber auch ein gutes Augenmaß für gleich große Abstände und für den rechten Winkel aus. In Abbildung 26₆₅ wird ausgehend von einem quadratischen Hilfslinien-Raster gezeigt, wie Tetraeder, Oktaeder, quadratische Pyramide oder trigonale Bipyramide skizziert werden. Die Polyeder aus Abbildung 26.a.₆₅ leiten sich alle vom idealisierten Oktaeder ab. Alternativ können auch die Polyederformeln aus Abbildung 26.b.₆₅ für die einfache Skizzierung der Polyederformeln verwendet werden. In der oberen Zeile von Abbildung 26.b.₆₅ werden zwei Oktaeder-Darstellungen unterschieden. Im ersten Fall steht die vierzählige Drehachse senkrecht auf der Papierebene, während im zweiten Fall die vierzählige Drehachse schräg aus der Papierebene herausragt. Eine Vielzahl weiterer Darstellungsformen erhält man, wenn man die Bausteinpolyeder aus Abbildung 26₆₅ um einen beliebigen Winkel verdreht oder wenn man durch Spiegelung in der Ebene symmetrische Polyederdarstellungen erzeugt.

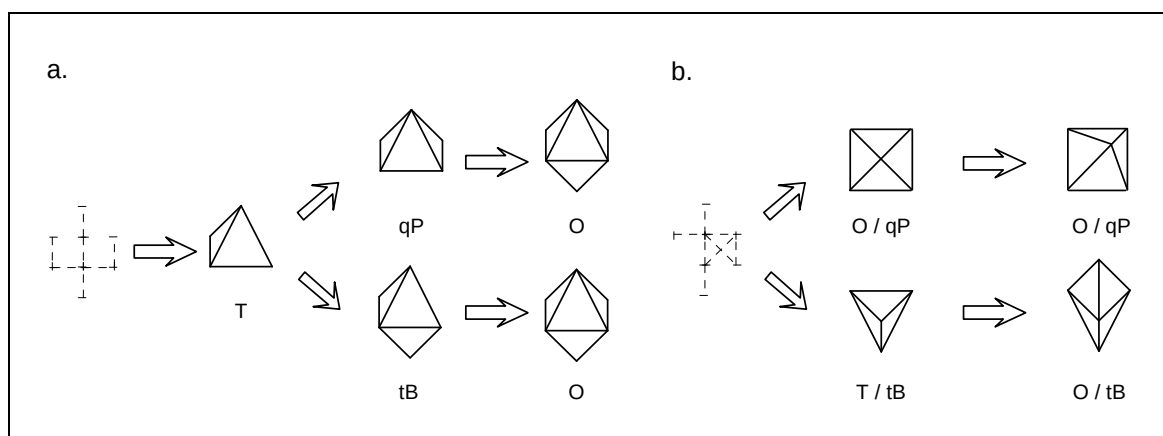


Abbildung 26. Zwei alternative Skizzierungswege a und b, nach welchen sich, ausgehend von einem quadratischen Hilfslinien-Raster, Tetraeder (T), quadratische Pyramiden (qP), trigonale Bipyramiden (tB) und Oktaeder (O) skizzieren lassen.

Im Unterschied zu den Isopolyoxometallaten, die mit Hilfe der Polyeder aus Abbildung 26₆₅ meist einfach konstruierbar sind, benötigt man für die Darstellung der – hier sogenannten – Clusterpolyeder (perspektivische Darstellung der Geometrie der Metall-Metall-Bindungsstruktur eines Clusters) noch eine Vielzahl weiterer Polyederformeln. Dazu zählen insbesondere Pyramiden mit mehr als vier Ecken, die daraus abgeleiteten Bipyramiden sowie die Prismen und Antiprismen. Für diese Polyeder kann ebenfalls ein einfaches Konstruktionsprinzip angegeben werden. Im ersten Schritt zeichnet man dazu die Grundfläche der Pyramide, des Prismas oder des Antiprismas. Sie wird dabei so gezeichnet, als ob sie

perspektivisch in die Papierebene hineinragt. Dieser Eindruck wird zum Beispiel dann erzielt, wenn – wie in Abbildung 27₆₆ gezeigt – die Grundfläche aus einer standardisierten dreieckigen Grundfläche zusammensetzt wird. Mit Hilfe von weiteren, gleich langen Hilfslinien wird in Abbildung 27₆₆ der Fortgang des systematischen Konstruktionswegs für Prismen und die anderen Polyeder schematisch aufgezeigt. Wiederum lässt sich, wie teilweise angedeutet ist, durch Drehung und Spiegelung eine Vielzahl weiterer symmetrischer Darstellungsformen erzeugen.

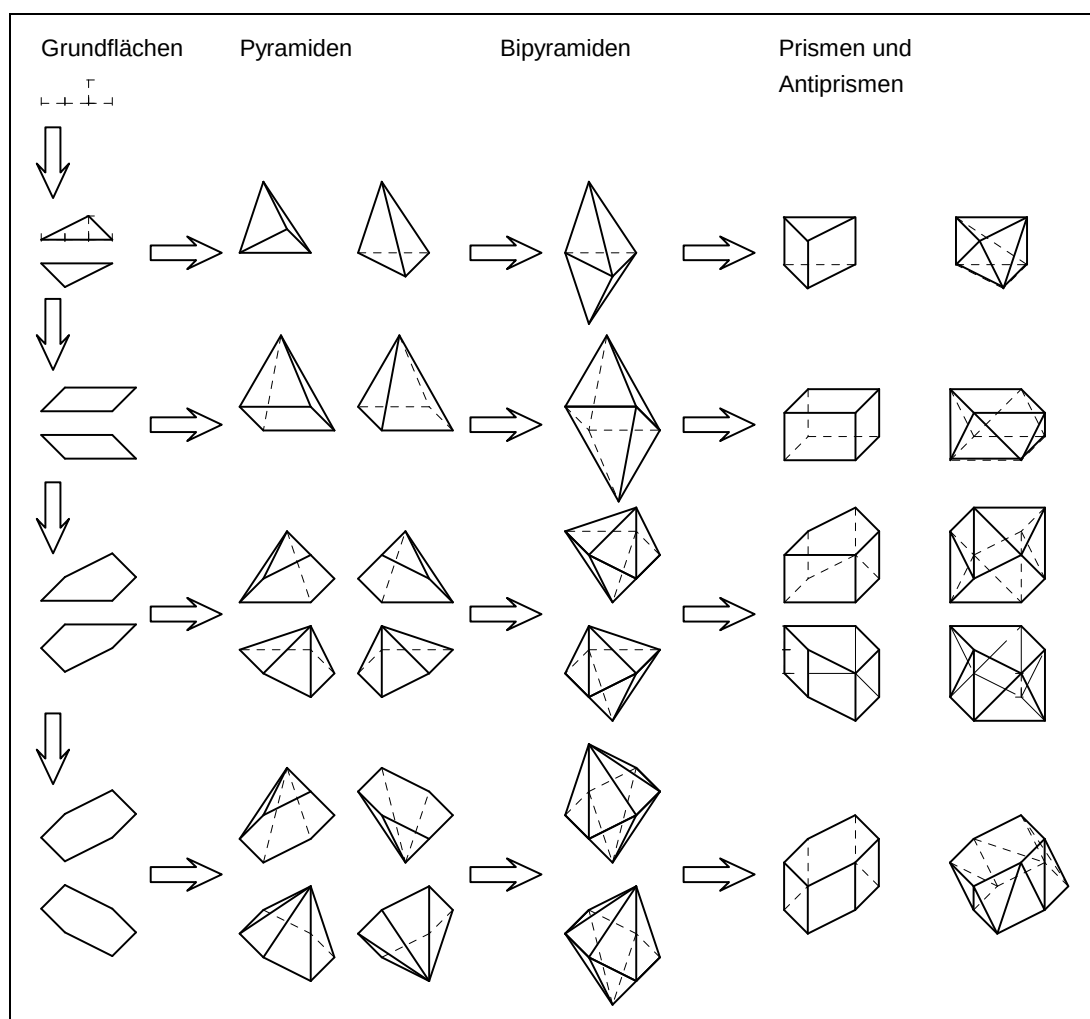


Abbildung 11. Exemplarische Skizzierung von Prismen, Antiprismen und Pyramiden bzw. Bipyramiden bei Vorgabe der perspektivisch dargestellten Grundfläche (die durch das Polyeder verdeckten Linien werden gestrichelt gezeichnet).

3.4.2. Konstruktion eines Clusterpolyeders

Nach gängiger Definition ist ein Cluster eine Komplexverbindung, in welcher Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Um größere Moleküle übersichtlich darstellen zu können, wird die Geome-

trie auf die Verknüpfungsstruktur der Metall-Metall-Bindungen reduziert. Zur Abgrenzung gegen die Polyederformeln, die man zum Beispiel zur Darstellung von Polyoxometallationen verwendet, werden die Formeldarstellungen der Cluster hier als Clusterpolyeder bezeichnet. Mit Hilfe der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Bausteinpolyeder läßt sich, wie exemplarisch gezeigt wird, ein Clusterpolyeder meist relativ einfach frei Hand skizzieren.

Theoretische Basis. Bei den Clustern wird die Molekülstruktur in der Formeldarstellung auf die geometrische Anordnung der Metall-Metall-Bindungen reduziert¹⁰⁷. Die Ecken in der Polyederdarstellung repräsentieren dabei die Metallatome des skizzierten Moleküls, während die Kanten in der Skizze die einzelnen Metall-Metall-Bindungen repräsentieren.

Die Geometrie eines Clusters (wie übrigens auch die Geometrie von Boranen¹⁰⁸) läßt sich theoretisch mit Hilfe der Wadeschen Regeln, der SEP-Theorie¹⁰⁹ (Skeletal-Elektron-Pair-Theory) oder alternativ der TEC-Theorie¹¹⁰ (Topological-Electron-Counting-Theory) durch einfaches Abzählen der Elektronen in den Metall-Metall-Bindungen voraussagen. Weiterhin lassen sich mit diesen Theorien die geometrischen Strukturen erwarteter Produkte voraussagen, sofern die Zahl der Elektronen, die Zahl der Metall-Metallbindungen und die Zahl der Metallzentren in den neuen Produkten qualitativ abgeschätzt werden kann¹¹¹.

Nach den Wadeschen Regeln oder nach der daraus abgeleiteten SEP-Theorie bilden sich je nach Anzahl der Metallzentren und Elektronen bestimmte Polyederstrukturen aus. Dabei kommen entweder closo-Deltaeder (ein nur durch Dreiecksflächen begrenzter Polyeder), nido-Deltaeder (closo-Deltaeder mit einer fehlende Ecke), arachno-Deltaeder (closo-Deltaeder mit zwei benachbarten fehlenden Ecken), Ringe, verbrückte Systeme (einzelne Metallbindungen) oder 3-bindige Polyeder (von jeder Polyederecke gehen wie beim Würfel genau drei Kanten aus) in Frage. Da nach den Wadeschen Regeln eine einfache Beziehung zwischen der Geometrie des Clusters, der Zahl der Elektronen und der Zahl der Metallzentren besteht, kann man bei Vorgabe der Elektronenanzahl und der Metallzentren die Geometrie des Clusters bestimmen.

Die TEC-Theorie interpretiert die Beziehung zwischen Geometrie, Anzahl der Elektronen sowie Anzahl der Metallatome auf einem anderen Weg. In der TEC-Theorie geht man nicht von vorgegebenen Strukturen aus, sondern läßt sich von der Vorstellung leiten, daß sich die Clustergeometrie aus einzelnen Bausteinpolyedern ergibt. Mit Hilfe von einigen

¹⁰⁷ Von einer Metall-Metall-Bindung spricht man meist dann, wenn der Abstand zwischen zwei Metallatomen im Molekül kleiner als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien der beiden Metallatome ist.

¹⁰⁸ Auch Borane können als Clusterpolyeder dargestellt werden. Die Protonen fungieren als Liganden, während die Bor-Atome den Metallatomen entsprechen.

¹⁰⁹ D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 311-319

¹¹⁰ Boon K. Teo, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1251-1257

¹¹¹ Die Wadeschen Regeln erlauben aber nicht die mechanistische Voraussage von Produkten, so wie dies in der organischen Chemie zumindest bei einfachen Reaktionen möglich ist.

einfachen Regeln kann für jede beliebige Polyederstruktur die Zahl der benötigten Elektronen vorausgesagt werden. Der Nachteil der TEC-Theorie gegenüber den Wadeschen Regeln besteht darin, daß man nicht direkt aus der Anzahl an Elektronen und Metallzentren auf die Clustergeometrie schließen kann. Vielmehr können nach dem Regelwerk der TEC-Theorie in manchen Fällen auch verschiedene Clustergeometrien zulässig sein. Bei der TEC-Theorie ist aber von Vorteil, daß sie die Voraussage von Clusterstrukturen erlaubt, welche sowohl Hauptgruppen- als auch Nebengruppenelemente beinhalten. Ein weiterer Vorteil ist die stärkere Formalisierung der TEC-Theorie gegenüber der SEP-Theorie.

Wie bei allen anderen Elektronen-Abzählregeln, so ist an der TEC-Theorie kritisch zu bewerten, daß sie keine Aussagen bezüglich der Reaktivität der Clusterverbindungen zuläßt. Das heißt, die Elektronen-Abzählregeln deuten die Geometrie nur in Abhängigkeit von den vorhandenen Metall-Metall-Bindungen. Die Ligandenstruktur in den einzelnen Verbindungen bleibt unberücksichtigt. Dies kann dazu führen, daß zwei Verbindungen nach den Elektronen-Abzählregeln als gleich klassifiziert werden, obwohl sich die Verbindungen in ihrer Ligandenstruktur wesentlich unterscheiden (siehe dazu die noch folgende Abbildung 078). Wenn aber die Ligandenstruktur die chemische Reaktivität bestimmen sollte, so sind die Wadeschen Regeln und auch alle anderen Elektronen-Abzählregeln für Vorhersagen des chemischen Reaktionsverhaltens entsprechender Verbindungen unpraktisch, und diese Theorien erfassen damit nicht hinreichend die wesentlichen Elemente der Reaktivität einer Clusterverbindung. Nach der Chemiedefinition $\{0_{14}\}$ von Kekulé sind somit die Elektronen-Abzählregeln zwar noch als gute Strukturtheorien, nicht mehr aber als gute chemische Theorien zu bezeichnen, da der eigentliche Gegenstand der Chemie – die Reaktionen und die Umwandlungen der Stoffe bzw. die Reaktivität der Verbindungen – durch diese Theorien wegen der Nicht-Berücksichtigung der Ligandenstruktur nicht modelliert wird.

Hinweise zum Zeichnen. Für die zeichnerische Konstruktion der Clusterpolyeder geht man nach dem Prinzip der Bausteinpolyeder vor. Im ersten Schritt bestimmt man dazu die Bausteinpolyeder, aus denen der Cluster zusammengesetzt werden könnte. Diese zeichnet man als Polyederformeln auf ein Blatt Papier, um einen ersten Eindruck von ihrer Räumlichkeit zu erhalten. Im zweiten Schritt werden die einzelnen Bausteinpolyeder zum Clusterpolyeder zusammengefügt. Bei der Skizzierung der Clusterpolyeder ist immer darauf zu achten, daß alle Kanten zu sehen sind, da jede Kante eine Metall-Metall-Bindung repräsentiert.

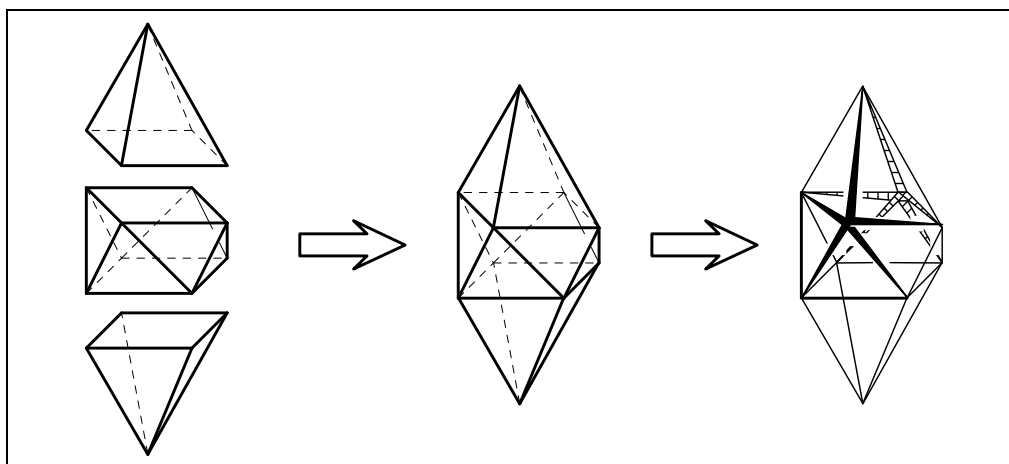


Abbildung 28. Skizzierung des Clusterpolyeders der Verbindung $[\text{Ru}_{10}\text{S}(\text{CO})_{24}]^{2-}$, aufbauend auf die Bausteinpolyeder aus Abbildung 27₆₆ (der perspektivische Eindruck wird einerseits durch Stricheln aller hintergründigen Linien und andererseits durch die Anwendung der graphischen Prinzipien der Keil-Strich-Notation erzielt).

Um bei einer Skizze einen perspektivischen Eindruck zu erzielen, muß zwischen den im Hintergrund und den im Vordergrund liegenden Kanten zeichnerisch unterschieden werden. Bei einfachen Polyedern geschieht dies dadurch, daß alle eigentlich durch das Polyeder verdeckten Kanten als gestrichelte Linien und alle sichtbaren, im Vordergrund liegenden Kanten als durchgezogene, volltonige Linien eingezeichnet werden. Bei komplizierteren Polyedern kann der perspektivische Eindruck noch dadurch verstärkt werden, daß man die graphischen Prinzipien der Keil-Strich-Notation bei der Skizzierung des Clusters berücksichtigt. In Abbildung 28₆₉ ist exemplarisch das Vorgehen bei der zeichnerischen Konstruktion des Clusters¹¹² $[\text{Ru}_{10}\text{S}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ dargestellt.

3.4.3. Konstruktion eines Koordinationspolyeders

Bei den Polyoxometallaten beobachtet man die Verknüpfung von MO_x -Polyedern als sich wiederholendes Strukturmerkmal. Mit den Bausteinpolyedern aus Abbildung 26₆₅ lassen sich für diese Verbindungsklasse relativ einfach perspektivische Polyederdarstellungen skizzieren. Zur Abgrenzung gegen die Polyederdarstellungen der Cluster, die in dieser Arbeit als Clusterpolyeder bezeichnet werden, werden die Formeldarstellungen – zum Beispiel für die Polyoxometallationen – als Koordinationspolyeder bezeichnet.

Ein Koordinationspolyeder wird analog zum Clusterpolyeder nach dem Bausteinprinzip konstruiert. Die einzelnen Bausteinpolyeder deuten dabei die Koordinationsgeometrie der einzelnen Metallzentren an. Jede Ecke eines Bausteinpolyeders definiert die Position der Liganden relativ zu dem zentralen Metallatom. Die Begrenzungslinien der Bausteinpolyeder ermöglichen das Erkennen der jeweiligen Koordinationsgeometrie der Liganden am Zentralatom. Sie haben somit keine direkte Bedeutung für die elektronische Bindungsstruktur. Im Gegensatz zu dem Clusterpolyeder wird im Koordinationspolyeder zeichnerisch jeder Bausteinpolyeder wie ein undurchsichtiger Körper dargestellt.

¹¹² C. Ciani, L. Garlaschelli, A. Sironi, S. Martinego, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981** (1981) 563

Experimentell ist bei Verwendung der Darstellungsform von Koordinationspolyedern zu fordern, daß sowohl die geometrischen Positionen der Metallzentren als auch die Positionen der einzelnen Liganden bestimmt wurden. Dabei ist die Übereinstimmung der Bruttoformel mit den Ergebnissen einer Elementaranalyse eine selbstverständliche Voraussetzung für die Verwendung dieser Darstellungsform.

Anspruch der Formeldarstellung. Die Darstellung eines Moleküls als eine Aggregation von Bausteinpolyedern (siehe Beschreibung im nächsten Absatz und Abbildung 2972) wird üblicherweise dann verwendet, wenn die zugrundeliegende Struktur zwar kompakt ist, aber im Molekül unter Maßgabe der van der Waals-Radien keine Metall-Metall-Bindungen feststellbar sind. Kompakt meint hier, daß die Verknüpfungsstruktur bzw. die Bindungsstruktur des Moleküls oder Ions sich nicht als überkreuzungsfreier Graph zeichnen läßt¹¹³. Beispielsweise weist die Klasse der Polyoxometallationen eine Vielzahl kompakter Verbindungen auf.

Das Koordinationspolyeder setzt sich aus einfachen Bausteinpolyedern zusammen. Das Bausteinpolyeder deutet dabei schematisch an, wie die Liganden geometrisch um ein Metallatom herum angeordnet sind, während das Metallatom "unsichtbar" im Innern des Bausteinpolyeders liegt. Bei den Bausteinpolyedern repräsentieren die Kanten nur virtuelle räumliche Beziehungen zwischen den einzelnen Liganden. Sie dienen lediglich zur Erzielung eines räumlichen Eindrucks und ermöglichen das Wiedererkennen der jeweiligen geometrischen Form des Bausteinpolyeders. Da im Koordinationspolyeder die Bausteinpolyeder wie undurchsichtige Objekte betrachtet werden, kann ein im Vordergrund liegendes Bausteinpolyeder ein im Hintergrund liegendes teilweise oder auch vollständig verdecken. Aus der Formeldarstellung sind also nur die Positionen aller im Vordergrund liegenden Liganden zu entnehmen. Die Position der Metallzentren und die Position der durch vordergründige Bausteinpolyeder verdeckten Liganden muß man sich erdenken.

Hinweise zum Zeichnen. Der perspektivische Eindruck beim Koordinationspolyeder wird durch das Prinzip der Verdeckung erzielt, wobei das "Wiedererkennen" der räumlichen Struktur wegen der nur relativ wenigen Bausteinpolyedertypen wesentlich erleichtert wird. Um den perspektivischen Eindruck einer Formeldarstellung noch zu verstärken, können zusätzlich einzelne Flächen des Koordinationspolyeders nach dem Prinzip des Schattenwurfs schwarz oder grau (bzw. schraffiert) eingefärbt werden. Weiterhin läßt sich durch das zusätzliche Einfärben des Hintergrunds der Kontrast der Zeichnung erhöhen, wodurch sich der perspektivische Eindruck der Skizze – insbesondere bei größeren Verbindungen – erheblich verbessert.

¹¹³ In jeder beliebigen Darstellung der Verknüpfungsstruktur eines kompakten Moleküls finden sich mindestens zwei räumlich getrennte Bindungen, die sich in einer beliebigen Skizze des Graphen überkreuzen.

In den Polyoxometallaten sind die einzelnen Bausteinpolyeder meist über Ecken und/oder Kanten miteinander verknüpft¹¹⁴. Die prinzipiell denkbare Verknüpfung zweier Bausteinpolyeder über eine gemeinsame Fläche beobachtet man dagegen nur selten^{115,116}. Wegen der bei Polyoxometallaten bevorzugten Kantenverknüpfungen eignen sich die in Abbildung 26₆₅ dargestellten Bausteinpolyeder besonders gut für die Skizzierung der Koordinationspolyeder der Polyoxometallationen. Auch Eckenverknüpfungen lassen sich mit diesen Bausteinpolyedern noch relativ einfach konstruieren, wenn auch manchmal die einzelnen Bausteinpolyeder bei der Skizzierung leicht zu verzerren sind, um sie korrekt miteinander verknüpfen zu können. Im Gegensatz zu den Ecken- und Kantenverknüpfungen ist die Skizzierung von Flächenverknüpfungen mit Hilfe der in Abbildung 26₆₅ gezeigten Bausteinpolyeder meist schwierig und erfordert viel Geschick und Intuition. Für das Problem "Flächenverknüpfung" konnten bisher noch keine brauchbaren Heuristiken entwickelt werden¹¹⁷.

Beispiel der Konstruktion eines Koordinationspolyeders. In Abbildung 29₇₂ wird der Gang der Konstruktion am Beispiel eines Polyoxometallations, in welchem die Bausteinpolyeder lediglich kanten- bzw. eckenverknüpft sind, schrittweise nachgezeichnet. Als erstes wird die Verknüpfungsstruktur erstellt; an Hand dieser wird immer kontrolliert, ob das gezeichnete Koordinationspolyeder ihr noch entspricht. Anschließend wird die Koordinationszahl von jedem Metallatom bestimmt. Beim dargestellten Beispiel des Heptamolybdates ist jedes Metallatom von sechs Sauerstoffatomen umgeben, so daß man nur Oktaeder als Bausteinpolyeder berücksichtigen muß.

Im zweiten Schritt zeichnet man das erste Oktaeder. Dieses wird mit dem zweiten zu zeichnenden Oktaeder über eine gemeinsame Kante verknüpft, und man erhält die in Abbildung 29₇₂ dargestellte lineare Kette von kantenverknüpften Oktaedern. Diese beiden Oktaeder verknüpft man dann mit einem dritten Oktaeder. Sukzessive fügt man in weiteren Schritten die restlichen vier Oktaeder in die Zeichnung ein, so daß die Skizze des Koordinationspolyeders immer mit der Verknüpfungsstruktur in Übereinstimmung steht. Nachdem alle Bausteinpolyeder, die jeweils im Zentrum ein Molybdän-Atom einschließen, zum Koordinationspolyeder zusammengefügt worden sind, überlegt man in der letzten Etappe der Skizzierung, welche Kanten der Bausteinpolyeder im Koordinationspolyeder sichtbar sind, wenn jeder Bausteinpolyeder im Vordergrund die im Hintergrund liegenden Kanten verdeckt. Als Resultat ergibt sich für das Heptamolybdat das in Abbildung 29₇₂ dargestellte Koordina-

¹¹⁴ L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **51** (1929) 1010-1026

¹¹⁵ Burdett (J. K. Burdett, Chem. Rev. **88** (1988) 3-30) zitiert ein Verbindungsbeispiel, in dem alle drei Verknüpfungsarten vereinigt sind: P. K. Moore, T. Araki, Neues Jahrb. Mineral. Abh. **132** (1978) 231.

¹¹⁶ HUHEEY, S. 513 (Abb. 12.3)

¹¹⁷ Auch sind mir keine entsprechenden heuristischen Regeln bekannt.

tionspolyeder. Zur Verbesserung des perspektivischen Eindrucks wurden einige parallel angeordnete Flächen in der Skizze eingefärbt.

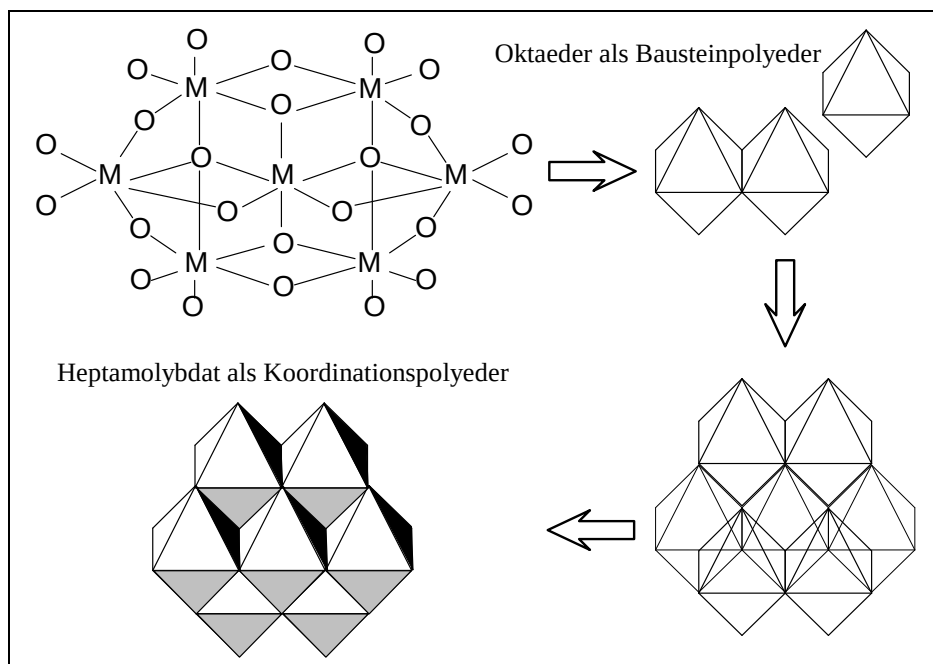


Abbildung 29. Gang der Konstruktion des Koordinationspolyeders für das Heptamolybdat $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ unter Verwendung des in Abbildung 065 aufgeführten Bausteinoktaeders. Die Skizze der Verknüpfungsstruktur dient während der Skizzierung zur Kontrolle der Korrektheit der Skizze des Koordinationspolyeders¹¹⁸.

Nach dieser Beschreibung erscheint der Aufwand wegen des permanenten Vergleichs der entstehenden Skizze mit der Verknüpfungsstruktur recht aufwendig. Mit etwas Übung und Erfahrung erkennt man in der Verknüpfungsstruktur recht schnell, wie welche Bausteinpolyeder miteinander verknüpft sind. Bei größeren Strukturen kann sich die Konstruktion der Koordinationspolyeder trotz der Erfahrung und trotz der hier gegebenen heuristischen Hinweise schwierig gestalten, einfach weil die zu zeichnende Struktur unüberschaubar groß ist.

Experimentelle Restriktionen. Experimentell ist für die Darstellung einer Verbindung durch einen Koordinationspolyeder die Übereinstimmung zwischen der entsprechenden Summenformel und der Elementaranalyse zu fordern. Weiterhin muß auch die geometrische Struktur und die Verknüpfungsstruktur des Moleküls durch experimentelle Messungen (zum Beispiel durch Röntgenstrukturuntersuchungen) gesichert sein.

¹¹⁸ Es ist durchaus denkbar, daß ein Koordinationspolyeder mit der Verknüpfungsstruktur in Übereinstimmung steht, obwohl die Polyederdarstellung die räumliche Struktur des Ions falsch wiedergibt – weil es denkbar ist, daß eine Verknüpfungsstruktur mehrere verschiedene Koordinationspolyeder gleichzeitig repräsentiert.

3.4.4. *Vorschlag: Definition des Konnektivitätspolyeders*

Bei größeren (als Koordinationspolyeder dargestellten) Molekülen wird es für den Betrachter immer schwieriger, aus der Skizze heraus die grundsätzliche Geometrie des Moleküls zu erkennen. Ursächlich hierfür sind zu viele Informationen (Chunks), die bei der Betrachtung im Gehirn parallel zu verarbeiten sind. Eine einfachere perspektivische Darstellung ermöglicht in diesem Fall das Clusterpolyeder. Dabei wird jedoch in Kauf genommen, daß die Skizze keine Informationen über die Details der Ligandenverknüpfung enthält. Die neue Definition des Konnektivitätspolyeders ist ein Kompromiß zwischen der Übersichtlichkeit des Clusterpolyeders und der Informationsfülle des Koordinationspolyeders. Experimentell werden an die Verwendung des Konnektivitätspolyeders jedoch die gleichen Anforderungen gestellt wie an das Clusterpolyeder bzw. an das Koordinationspolyeder.

In der Skizze eines Konnektivitätspolyeders beschränkt man sich auf die perspektivische Darstellung der Verknüpfungsstruktur zwischen den Metallatomen. Dabei wird der Metall-Metall-Bindung oder auch der Verknüpfung von zwei Metallatomen über einen Liganden jeweils die Verknüpfungsordnung von 0,5 K.E. (K.E. = Konnektivität-Einheiten) zugeordnet. Die im Konnektivitätspolyeder dargestellte Gesamtverknüpfungsordnung zwischen zwei Metall-Atomen berechnet sich dann als die Summe der Verknüpfungsordnungen aus Metall-Metall-Bindungen und aus Metall-Metall-Verknüpfungen über einen oder mehrere Liganden. Die Verknüpfung von zwei Metallatomen über zwei (bzw. drei) Liganden entspricht dabei einer Verknüpfungsordnung von 1 K.E. (bzw. 1,5 K.E.). In der Skizze des Konnektivitätspolyeders werden halbzahlige Konnektivitätseinheiten als gestrichelte und ganzzahlige Konnektivitätseinheiten als volle Linien eingezeichnet. Das Aussehen von Konnektivitätspolyedern wird an Beispielen vorgestellt.

Gründe für die Entwicklung des Konnektivitätspolyeders. Mit zunehmender Größe eines Moleküls wird die räumliche Interpretation der Skizze seines Koordinationspolyeders immer schwieriger, während ein Clusterpolyeder bei gleicher Größe noch überschaubar ist¹¹⁹. Diese bessere perspektivische Darstellbarkeit großer Moleküle durch das Clusterpolyeder wird durch die Reduktion der Informationen erreicht, denn im Clusterpolyeder bleiben im Unterschied zum Koordinationspolyeder die Informationen über die Verknüpfungen zwischen Metallatomen und Liganden unberücksichtigt.

Diese Schwierigkeiten des Verstehens von perspektivischen Formeln lassen sich mit den Erkenntnissen der kognitiven Psychologie über das Denken des Menschen deuten¹²⁰. Vom menschlichen Gehirn können bei Denkprozessen in der Regel nicht mehr als zirka sieben Informationseinheiten – sogenannte Chunks – parallel verarbeitet und in einen Sinnzusammenhang gestellt werden (bezüglich Chunks siehe Definition {174}). Bei den Koordinationspolyedern liegen die Schwierigkeiten zum Teil in der Art der Darstellungsform selbst begründet. Für den ungeübten Betrachter entspricht ein Bausteinpolyeder einem Chunk. Jedes Koordinationspolyeder, welches sich aus mehr als sieben sichtbaren Bausteinpolyedern zusammensetzt, überfordert jedoch das Kurzzeitgedächtnis und damit auch das räumliche

¹¹⁹ In Bezug auf die Übersichtlichkeit bzw. den perspektivischen Eindruck von Clusterpolyedern gilt aber auch, daß ab einer gewissen Größe die Skizze unübersichtlich wird, wobei diese Schwierigkeiten jedoch im Vergleich mit dem Koordinationspolyeder – gemessen an der Anzahl der Metallatome – erst bei wesentlich größeren Molekülen auftreten.

¹²⁰ ANDERSON, S. 101, 135

Vorstellungsvermögen des Betrachters. Im Gegensatz dazu kann sich ein ungeübter Betrachter die räumliche Struktur eines Clusterpolyeders, der sich aus sieben Metallatomen zusammensetzt, noch leicht als räumliches Gebilde vorstellen. Dies liegt daran, daß die Gerüststruktur des Clusterpolyeders in seiner Gesamtheit vielleicht durch ein oder zwei Chunks im Gehirn repräsentiert wird. Um die Übersichtlichkeit der Clusterpolyeder auch für die Klasse der Verbindungen ohne Metall-Metall-Bindungen nutzen zu können, wird in dieser Arbeit daher die p-kreative¹²¹ Definition des Konnektivitätspolyeders vorgeschlagen.

Bei der Wahrnehmung eines Objektes wird das Wahrgenommene vom Gehirn beim Denken in kleinste informelle Sinneinheiten zerlegt, die als Chunks bezeichnet werden. Der Leser stelle sich vor, daß ein Mann vor einem Baum steht. Der Mann und der Baum repräsentieren dabei im Sinne der kognitiven Psychologie zwei Chunks. Ein dritter Chunk ergibt sich erst dann, wenn die nachfolgende Frage gelesen wurde: Wie groß ist der Baum hinter dem Mann gewesen? Die Frage, was genau eine Sinneinheit ist, läßt sich, wie dieses Beispiel zeigt, nicht eindeutig beantworten, da sich die Sinneinheit (bzw. der Chunk) immer über das aktuelle Wissen definiert und sich das Wissen über Chunks definiert.¹²² Ein Chunk ist also zu jedem Zeitpunkt zirkulär definiert und bildet die Basis für jeden Lernprozeß, da sich jederzeit durch neues Wissen und durch neue Erfahrungen der Bedeutungsinhalt eines Chunks und damit die Definition dessen, was ein Chunk umfaßt, situativ verändert.

{1}

Definition der Gesamtverknüpfungsordnung. Das Konnektivitätspolyeder als Darstellungsform des Metallverknüpfungsgerüsts unterscheidet sich vom Clusterpolyeder dadurch, daß für die Darstellung einer Metall-Metall-Verknüpfung nicht zwingend eine entsprechende Metall-Metall-Bindung im Molekül existieren muß. Vielmehr liegt eine Metall-Metall-Verknüpfung im Sinne der Definition des Konnektivitätspolyeders auch dann vor, wenn zwei Metallatome "nur" über einen oder mehrere Liganden miteinander verknüpft sind. Sowohl der Metall-Metall-Bindung als auch der Verknüpfung zweier Metalle über einen Liganden wird die Verknüpfungsordnung von 0,5 K.E. (= Konnektivitäts-Einheiten) zugeordnet. Diese einzelnen Verknüpfungsordnungen werden dann zur Gesamtverknüpfungsordnung aufsummiert. Diese wird dann im Konnektivitätspolyeder graphisch dargestellt. Eine Metall-Metall-Verknüpfung im Sinne der Definition des Konnektivitätspolyeders liegt immer dann vor, wenn zwei Metallatome über eine Metall-Metall-Bindung und/oder über mindestens einen gemeinsamen Liganden miteinander verknüpft sind.

Bestimmung der Verknüpfungsordnungen. Wenn zwischen zwei Metallatomen eine Metall-Metall-Bindung besteht, so wird dieser Metall-Metall-Verknüpfung formal eine Ver-

¹²¹ Die Definition wurde ohne vorherige Literaturrecherche – also p-kreativ – entwickelt. Mit einer nachfolgenden nach der Monte-Carlo-Methode durchgeführten Literaturrecherche konnte in der Literatur keine ähnliche Definition gefunden werden, obwohl angesichts ihrer Trivialität wahrscheinlich eine solche existiert.

¹²² ANDERSON, S. 134-137

knüpfungsordnung von 0,5 K.E. (Konnektivität-Einheiten) zugeordnet. Von einer Metall-Metall-Bindung spricht man genau dann, wenn der experimentell bestimmte Abstand zwischen zwei Metallatomen kleiner ist als die Summe der van der Waals-Radien der beiden entsprechenden Metallatome.

Unabhängig von einer bestehenden Metall-Metall-Bindung können zwei Metallatome auch über gemeinsame Liganden miteinander verknüpft sein. Je nach Zahl der verknüpfenden Liganden wird einer Metall-(Ligand)_x-Metall-Verknüpfung eine Verknüpfungsordnung von 0,5 K.E. bis 1,5 K.E. zugeordnet. Jeder gemeinsame Ligand erhöht die Gesamtverknüpfungsordnung um 0,5 K.E. Eine einfache Eckenverknüpfung von zwei Metallzentren über zum Beispiel ein Sauerstoffatom erhöht die Verknüpfungsordnung um 0,5 K.E., eine Kantenverknüpfung über zum Beispiel zwei Hydroxidgruppen um 1,0 K.E. und eine Flächenverknüpfung über zum Beispiel drei Carbonyl-Liganden um 1,5 K.E.

Zeichnung eines Konnektivitätspolyeders. Die Gesamtverknüpfungsordnung einer Metall-Metall-Verknüpfung berechnet sich als Summe der Verknüpfungsordnungen von Metall-Metall-Bindungen und Metal-(Ligand)_x-Metall-Verknüpfungen. Eine Gesamtverknüpfungsordnung von 0,5 K.E. resultiert also entweder aus einer bestehenden Metall-Metall-Bindung oder aber aus einer Eckenverknüpfung (Verknüpfung von zwei Metallatomen über einen gemeinsamen Liganden). Im Konnektivitätspolyeder wird dies durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Eine Gesamtverknüpfungsordnung von 1,0 K.E. wird als ausgezogene Linie gezeichnet, wobei diese sich entweder aus einer Eckenverknüpfung und einer Metall-Metall-Bindung oder aber aus einer Kantenverknüpfung ergibt (Verknüpfung von zwei Metallatomen über zwei gemeinsame Liganden). Entsprechend wird eine Gesamtverknüpfungsordnung von 1,5 K.E. durch eine durchgezogene und eine dazu parallel verlaufende gestrichelte Linie in der Zeichnung angedeutet, wobei diese sich entweder aus einer Kantenverknüpfung und einer Metall-Metall-Bindung oder aber aus einer Flächenverknüpfung ergibt (Verknüpfung von zwei Metallatomen über drei gemeinsame Liganden). Bei 2,0 K.E. verbinden im Konnektivitätspolyeder dementsprechend zwei zueinander parallel verlaufende, durchgezogene Linien die beiden Metallatome, wobei in diesem Fall die beiden Metallzentren sowohl über drei gemeinsame Liganden als auch über eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft sind.

In der Skizze des Konnektivitätspolyeders werden die Metallatome lediglich durch die Ecken repräsentiert, während mit Hilfe der Kanten die einzelnen Gesamtverknüpfungsordnungen der Metall-Metall-Verknüpfungen darstellt werden. Bei unterschiedlichen Metallzentren (oder wenn sich Kanten, wie zum Beispiel in Abbildung 3076 in einem Nicht-Metallzentrum überkreuzen) sind in den jeweiligen Ecken natürlich zusätzlich die Elementsymbole der Metallzentren anzugeben. In Abbildung 3076 wird am Beispiel der Ions $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ das Koordinationspolyeder mit dem entsprechenden Konnektivitätspolyeder verglichen.

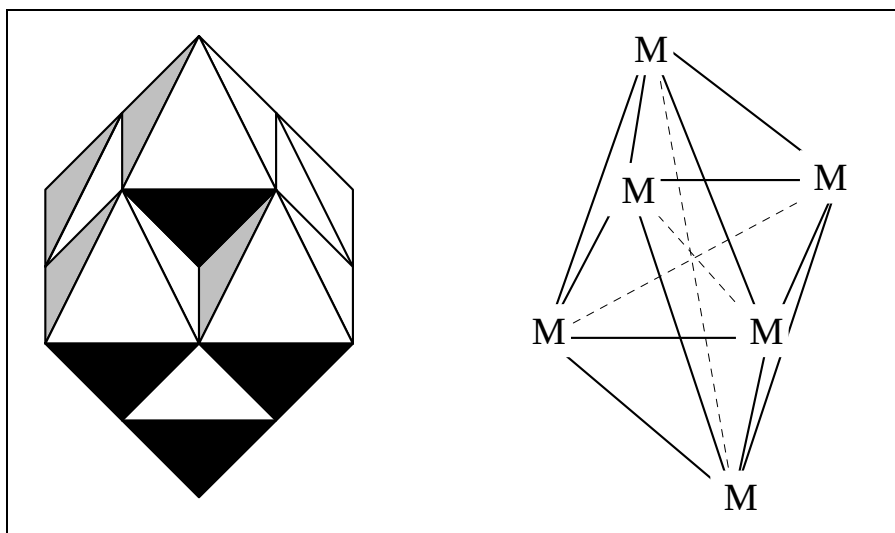


Abbildung 30. Vergleich des Koordinationspolyeders (links) mit dem Konnektivitätspolyeder (rechts) am Beispiel des Hexamolybdatens $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$.

Eigenschaften des Konnektivitätspolyeders. Die Entwicklung zur Definition der Konnektivitätspolyeder wurde ursprünglich von der Idee getragen, eine einfache Darstellungsform für große Polyoxometallationen zu entwickeln. Das Konnektivitätspolyeder soll es dem ungeübten Betrachter ermöglichen, die Gesamtgeometrie großer Polyoxometallationen leicht erfassen zu können. Als Beispiel dafür dient das "riesige" $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ -Ion¹²³. In Abbildung 3177 ist das Koordinationspolyeder des riesigen Ions dem Konnektivitätspolyeder gegenübergestellt. Die Gegenüberstellung zeigt, daß das Ziel zumindest ansatzweise erreicht werden konnte. Die Gegenüberstellung zeigt aber auch die Nachteile des Konnektivitätspolyeders auf, denn mit der Übersicht über die Gesamtgeometrie verliert man gleichzeitig einen Teil der Informationen über die lokale Verknüpfungsstruktur der Liganden.

¹²³ B. Krebs, S. Stiller, K.-H. Tytko, J. Mehmke, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28** (1991) 883-903

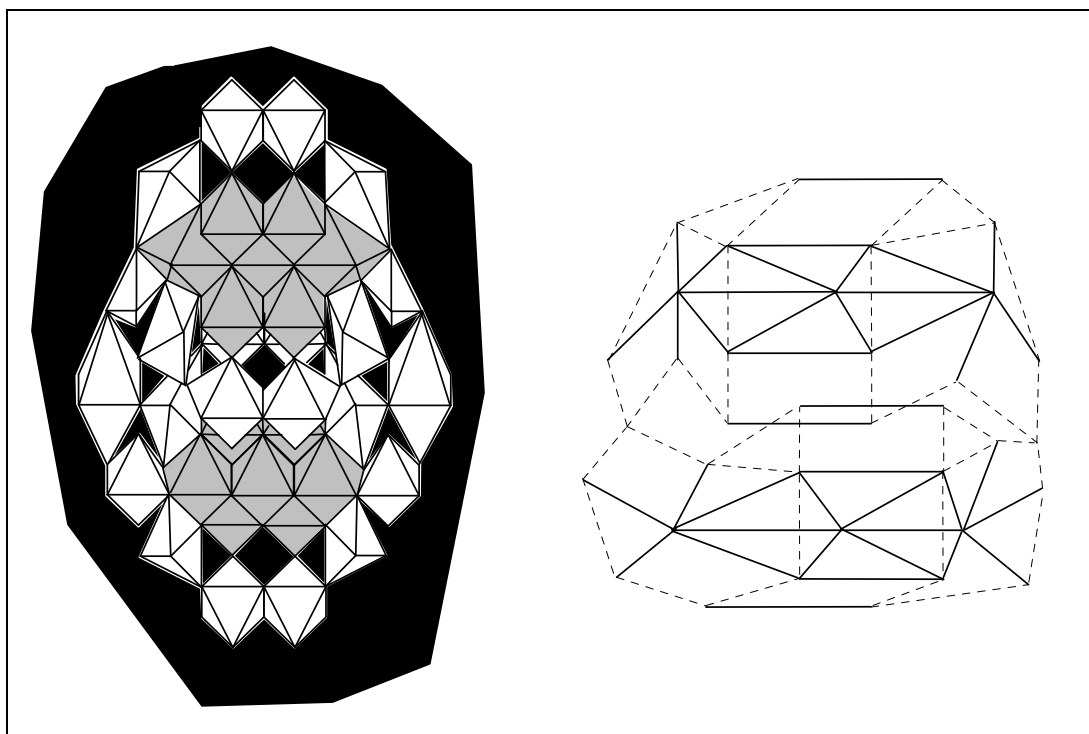


Abbildung 31. Vergleich des Koordinationspolyeders (links) mit dem Konnektivitätspolyeder (rechts) unter dem Aspekt der Überschaubarkeit der räumlichen Struktur des "riesigen" Polyoxometallations $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$. In der Darstellung des Koordinationspolyeders sind die beiden als Molekülbasis betrachteten Mo_7O_{24} -Baueinheiten farblich hervorgehoben.

Aus der Definition der Verknüpfungsstruktur ergibt sich nun weiter, daß man mit Hilfe des Konnektivitätspolyeders zumindest formal Cluster (mehrkernige Metallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen) und Polyoxometallationen vergleichen kann. Das Konnektivitätspolyeder eröffnet also erstmals die Möglichkeit den spekulativen Vorschlag von Pope und Müller¹²⁴ zumindest formal zu prüfen, die für die Klasse der Polyoxometallate die neue und vielleicht zutreffendere Bezeichnung "Metall-Oxid-Cluster" vorgeschlagen haben. (Es sei hier erwähnt, daß ich aus dem zitierten Artikel an keiner Stelle einen Hinweis entnehmen konnte, wie die beiden Autoren ihren Vorschlag begründen oder zumindest plausibel machen wollten.) Für einen ersten exemplarischen Vergleich eines Polyoxometallations mit zwei Clusterverbindungen werden in Abbildung 32⁷⁸ die Konnektivitätspolyeder der drei oktaedrischen (geometrische Anordnung der Metallatome) Cluster^{125,126,127} $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]^{2-}$ und $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ ihren schematischen "ball-and-stick"-Formeln gegenübergestellt.

¹²⁴ M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **103** (1991) 56-70

¹²⁵ W. Clegg, G. Sheldrick, C. D. Garner, I. B. Walton, *Acta Crystallograph.* **B38** (1982) 2906-2909

¹²⁶ E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1202-1203

¹²⁷ M. R. Churchill, J. Wormald, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974** (1974) 2410-2415

Schon der Vergleich der drei Konnektivitätspolyeder zeigt, daß alle drei Verbindungen eine unterschiedliche Verknüpfungsstruktur aufweisen. Dies ist insofern bemerkenswert, weil nach den Wadeschen Regeln der Fe-Cluster und der Rh-Cluster auf Grund der gleichen Anzahl an Clusterelektronen die gleiche Metall-Metall-Bindungsstruktur aufweisen sollten. Die grundsätzliche Struktur der Cluster wird nichtsdestoweniger durch die Wadeschen Regeln gut vorhergesagt, obwohl sich die beiden Verbindungen in der Verknüpfungsstruktur ihrer Liganden unterscheiden. Wenn man nun jedoch voraussetzt, daß die Reaktivität eines Clusters wesentlich durch dessen lokale Ligandenstruktur bestimmt ist, so zeigt der Vergleich der Konnektivitätspolyeder in Abbildung 3278, daß die Wadeschen Regeln für die Voraussage der chemischen Reaktivität von Clusterverbindungen ungeeignet sein müssen. Damit sind – wie schon gesagt – die Wadeschen Regeln im Sinne der Definition der Chemie $\{0_{14}\}$ nach Kekulé keine guten chemischen Regeln¹²⁸, da sie unter obiger Voraussetzung nur bedingt eine Voraussage des chemischen Verhaltens von Clustern bei einer Reaktion erlauben.

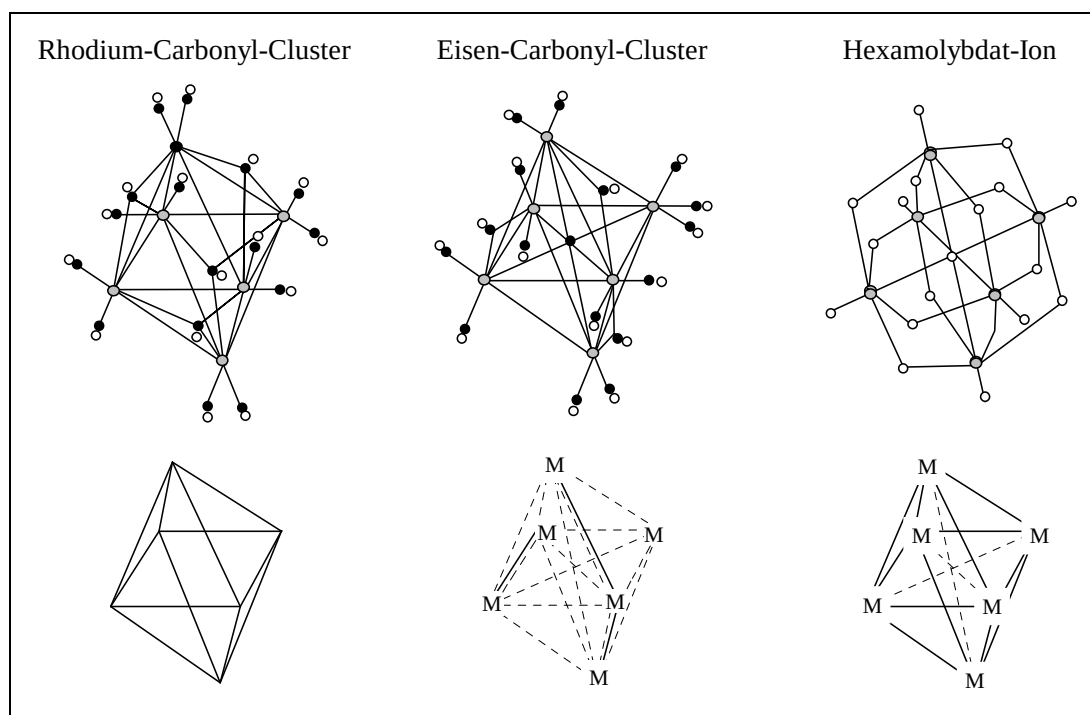


Abbildung 32. Darstellung der zwei nach den Wadeschen Regeln vergleichbaren Cluster $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ (links) und $[\text{Fe}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]^{2-}$ (Mitte) sowie des Metall-Oxid-Clusters $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (rechts) als "ball-and-stick"-Darstellung (oben) bzw. als Konnektivitätspolyeder (unten).

¹²⁸ Die Qualität der Wadeschen Regeln als Hilfsmittel für die Strukturvorhersage wird durch diese Feststellung jedoch nicht in Frage gestellt.

3.5. Vorschlag: Definition der Lewis-Kurzformel

Die Konstitutions-Kurzformeln kommen hauptsächlich in der organischen Chemie zur Anwendung. Sie ermöglichen zum Beispiel die vereinfachte und verallgemeinernde Beschreibung von Reaktionsmechanismen, indem sie die Reduzierung der Reaktanden auf den lokalen Reaktionsbereich am Molekül erlauben. In den Konstitutions-Kurzformeln werden nach gängiger Konvention alle inerten, an der Reaktion unbeteiligten Molekülbestandteile durch das Restgruppensymbol "R" abkürzend erfaßt.

Bei den hier vorgeschlagenen Lewis-Kurzformeln wird vorausgesetzt, daß auch eine Restgruppe – je nach chemischer Konstitution – immer einen Einfluß auf eine Reaktion bzw. auf den Mechanismus hat. Um diesen Einfluß in der Kurzformel deutlich machen zu können, wird für die Lewis-Kurzformeln eine neue Notation der Restgruppensymbole vorgeschlagen. Ansonsten unterscheiden sich die Lewis-Kurzformeln nicht weiter von den Konstitutions-Kurzformeln.

Als mögliche Einflußgrößen werden beim Restgruppensymbol die Chiralität, die Starrheit, die Raumfülle sowie die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen durch zusätzliche Zeichen berücksichtigt. Das Restgruppensymbol selbst bestimmt sich jeweils aus dem induktiven und aus dem mesomeren Effekt der Restgruppe. Für den induktiven Effekt, welcher in dieser Arbeit als die Lewissche Säure-Base-Wechselwirkung entlang einer bestehenden σ -Bindung interpretiert wird, und für den mesomeren Effekt, welcher als Lewissche Säure-Base-Wechselwirkung über eine π -Bindung entlang einer bestehenden Bindung interpretiert wird, werden formale Bestimmungsregeln angegeben, um immer eine eindeutige Benennung der Restgruppen gewährleisten zu können.

Die bisher übliche Abkürzung "R" für die Restgruppe ist in der Lewis-Kurzformel nur auf den Fall beschränkt, daß man eine Formeldarstellung (ohne experimentelle Aussage) vereinfachend angeben will. Ansonsten ist die Verwendung der Restgruppensymbole immer mit experimentellen Restriktionen verknüpft, wobei das Symbol einer Restgruppe nicht nur von der Konstitution bzw. Konfiguration der Gruppe selbst, sondern auch von den Reaktionsbedingungen abhängen kann.

Grundsätzliches: *Lokalität der Reaktion und die Restgruppen in den Kurzformeln.*

Nach der Definition $\{0_{14}\}$ dient eine Reaktionsgleichung zur kompakten Darstellung eines chemischen Vorgangs. Nach der Interpretation in dieser Arbeit bedeutet dies, daß durch die Reaktionsgleichung die wichtigsten Elemente der experimentellen Realisation einer chemischen Reaktion kompakt beschrieben werden. In Bezug auf die Molekülformeln hat dies zur Folge, daß in der Reaktionsgleichung die Formeldarstellung so allgemein und einfach wie möglich und aber auch so detailliert und genau wie nötig gehalten werden muß. Der Autor einer Reaktionsgleichung steht also vor dem nicht-trivialen Problem, daß er angesichts seiner experimentellen Ergebnisse und des allgemein akzeptierten theoretischen Wissens eine Formel so zeichnen muß, daß die experimentelle Basis seiner Arbeit die spekulative Verallgemeinerung der Reaktionsgleichung gerade noch trägt.

In der anorganischen Chemie ist dieses Problem nicht so schwerwiegend, weil es bezüglich der anorganischen Reaktionsmechanismen kein umfassendes, allgemein akzeptiertes theoretisches Wissen gibt. Damit wird in der anorganischen Chemie eine Formeldarstellung im wesentlichen durch die experimentell angewandten Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden bestimmt. In manchen, selteneren Fällen kann man bei anorganischen

Verbindungen (zum Beispiel bei metallorganischen Verbindungen) bestimmte Restgruppen, die an einer Reaktion nicht beteiligt sind, wie in der organischen Chemie durch Restgruppensymbole abkürzend darstellen. In der anorganischen Chemie wird jedoch meist von der Möglichkeit der Restgruppenangabe kein Gebrauch gemacht.

In der organischen Chemie ist die Entscheidung zwischen der Allgemeinheit und der Detailliertheit einer Formeldarstellung erheblich schwieriger zu treffen. Auf Grund des allgemein akzeptierten Wissens zu den Reaktionsmechanismen, die sowohl theoretisch als auch experimentell begründbar sind, kann die Formeldarstellung eines Moleküls durch die Definition von Restgruppen stark vereinfacht werden. Bei der Darstellung der Molekülformel wird die Restgruppe wie ein virtuelles, inertes einbindiges Atom behandelt, und es wird lediglich von einer Restgruppe gefordert, daß ihr struktureller Aufbau durch die Reaktion nicht verändert wird. Die Vereinfachung der Molekülformeln durch die Restgruppen ist mit dem wichtigen Axiom von der Lokalität der Reaktion verknüpft, das heißt, in der organischen Chemie ist jede Elementarreaktion – und damit auch jeder Reaktionsmechanismus – auf einen lokalen Reaktionsbereich beschränkt, und die Elementarreaktion läßt die (an der Reaktion nicht beteiligte) Restgruppe unverändert.

Die Moleküle werden in der organischen Chemie fast immer als Lewis-Struktur dargestellt, wobei sich verschiedene zeichnerische Konventionen für die Formeldarstellungen wie zum Beispiel für die Konstitutions- oder Konformationsformeln entwickelt haben. Mit ihrer Hilfe lassen sich alle Reaktionen (Reaktionsrichtung und Reaktionsweg) über Reaktionsmechanismen theoretisch erklären, deuten und/oder klassifizieren, wobei unter dem oben genannten Axiom jeder Reaktionsmechanismus nur einen lokalen Einfluß besitzt. Das heißt, im Rahmen des Mechanismus hat sich bei den Produkten im Vergleich zu den Edukten der elektronische Quantenzustand nur lokal bei wenigen Atomen wesentlich geändert¹²⁹. Wenn sich jedoch der elektronische Quantenzustand im Rahmen eines Mechanismus nur bei wenigen Atomen wesentlich geändert hat, so können sich im Umkehrschluß die Quantenzustände der Atome der Restgruppen durch die Reaktion nur unwesentlich geändert haben. Diese Annahme der Unveränderlichkeit erlaubt es, diese Molekülfragmente in der Kurzformel als unveränderliche Restgruppen zu bezeichnen. Das Axiom von der Lokalität der Reaktion liefert also eine Begründung dafür, warum man die Formeldarstellungen von Molekülen in der Reaktionsgleichung formal mit Hilfe von "ad hoc" definierten Restgruppen vereinfachen darf.

Diskrepanz zwischen Realität und Kurzformelnotation. Schon bei der Vorstellung der gebräuchlichen Molekülformeln wurde kurz auf die grundsätzlichen Konventionen, die bei der Erstellung von Kurzformeln innerhalb von Reaktionsgleichungen zu beachten sind,

¹²⁹ Auf die Schwierigkeiten bei der Beantwortung der philosophischen und/oder theoretischen Frage nach dem "Was ist eine wesentliche quantenmechanische Änderung?" soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Siehe dazu auch: H. Primas, Chem. Unserer Zeit **19** (1985) 109-119.

eingegangen. Für die Benennung der Restgruppen hat sich in der Literatur und in Lehrbüchern das Symbol "R" eingebürgert¹³⁰. Im Reaktionsmechanismus wird durch das "R" eine Restgruppe beschrieben, die aus der Reaktion unverändert hervorgeht. Da jedoch nur ein Symbol für die Restgruppe in der Notation der Kurzformeln existiert, impliziert dies für den Reaktionsmechanismus gleichzeitig, daß die Restgruppe wohl keinen Einfluß auf den Reaktionsmechanismus hat. Die Kurzformel erzeugt also den Eindruck, daß die Restgruppe, sofern sie nicht selbst an der Reaktion teilnimmt, im Reaktionsmechanismus nahezu "beliebig" variiert werden kann. Schon der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution zeigt, daß sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Reaktionsprodukte (meta-, para- und ortho-Substitution) wesentlich durch die Restgruppen mitbestimmt werden¹³¹. Das undifferenzierte Restgruppensymbol vereinfacht das lokale Reaktionszentrum und damit den Reaktionsmechanismus zu sehr, so daß mir eine detailliertere, informativere Notation angebracht erscheint.

Form der Lewis-Kurzformel. In diesem Kapitel wird für die Restgruppen eine differenzierende Notation vorgeschlagen, um die Abhängigkeit der Reaktionsmechanismen von den Restgruppen offensichtlicher werden zu lassen. Diese neu definierten Kurzformeln werden in dieser Arbeit wegen meiner Hochachtung vor dem chemischen Generalisten Gilbert N. Lewis als Lewis-Kurzformeln bezeichnet. Für die Lewis-Kurzformeln gelten mit Ausnahme der Notation der Restgruppen die gleichen Regeln, wie für die Konstitutions-Kurzformeln. Experimentell ist zusätzlich aber der Nachweis zu fordern, daß eine bestimmte Reaktion mit mehreren bestimmten Restgruppen durchgeführt werden kann.

Für die Notation der Restgruppen bzw. für die Festlegung des Restgruppensymbols wird hier eine Untergliederung nach den formalen elektronischen Eigenschaften vorgenommen. Als elektronische Eigenschaften werden der induktive Effekt (I-Effekt) und der mesomere Effekt (M-Effekt) berücksichtigt. Beide Effekte lassen sich entweder mit Hilfe der Quantenmechanik theoretisch oder mit Hilfe von LFE-Beziehungen (lineare Beziehungen der freien Enthalpie: z.B. die Hammett-Gleichung) empirisch quantifizieren. Da wohl dem präparativ arbeitenden Chemiker bei seiner Hypothesenbildung in der Regel entsprechende Daten nicht vorliegen, wird in dieser Arbeit ein Regelwerk zur formalen Bestimmung des I-Effekts und des M-Effekts bei Restgruppen angegeben.

Als weitere Eigenschaften einer Restgruppe, mit denen diese den Verlauf einer Reaktion beeinflussen kann, werden die qualitativen Kriterien Raumfülle (Kennzeichnung durch einen hochgestellten Strich), Starrheit (Kennzeichnung durch Unterstreichen des Restgruppensymbols) und Chiralität (Kennzeichnung des Restgruppensymbols durch einen hochgestellten Stern) in der Restgruppennotation der Lewis-Kurzformeln berücksichtigt. In Abbildung 3382

¹³⁰ Dazu siehe zum Beispiel: ORGANIKUM, S. 173 (Tab. 2.4); BEYER, S. 125-132.

¹³¹ ORGANIKUM, S. 300-304

ist vor der eigentlichen Definition der syntaktische Aufbau des Restgruppensymbols mit Hilfe der verallgemeinerten Backus-Naur-Form definiert.

```

Restgruppe = (Symbol###kursives_Symbol) #####unter dem Symbol###("_"###"_)###
            ###("˘"###"˘")### ##### tiefgestellter Index nach dem Symbol### "*"###
            #####hochgestellter Exponent nach dem Symbol###Zahl### ###

Symbol = "bB"###"nB"###"aB"###"bN"###"nN"###"aN"###"bA"###"nA"###"aA"###
"βB"

      ###"βA"###"αB"###"αA"###"πB"###"πN"###"πA"###"σB"###"σN"###"σA"
###"Q"###"R" ###

kursives_Symbol = "bB"###"nB"###"aB"###"bN"###"nN"###"aN"###"bA"###"nA"###
"aA"###"βB"

      ###"βA"###"αB"###"αA"###"πB"###"πN"###"πA"###"σB"###"σN"###"σA"
###"Q"###"R" ###
    
```

Abbildung 33. Syntax der Notation für das Restgruppensymbol in der verallgemeinerten Backus-Naur-Form. (Die Unterstriche beziehen sich auf die Starrheit, die hochgestellten Striche auf die Raumfülle, der Stern auf die Chiralität der Restgruppe. Die Zahl im hochgestellten Exponenten dient der Numerierung, während die beim Nicht-Terminalwort "Symbol" aufgeführten Zeichen die elektronischen Eigenschaften einer Restgruppe kodieren. Ein Kurisvdruck des Symbol weist auf inter- und/oder intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen der Restgruppe hin.)

Faktoren: Raumfülle und Starrheit einer Restgruppe. Durch den hochgestellten Strich am Restgruppensymbol wird gekennzeichnet, daß die Raumfülle einen irgendwie gearteten Einfluß auf die Ausprägung der Reaktion genommen hat. Durch den einfachen Strich wird jedoch nicht festgelegt, ob durch die Raumfülle die Geschwindigkeit bzw. die Selektivität einer Reaktion gesteigert oder gemindert wurde. Demgegenüber wird der zweifache Strich immer dann verwendet, wenn nachgewiesen werden konnte, daß die Raumfülle keinen signifikanten Einfluß auf die Ausprägung der Reaktionen in einer Reaktionsklasse hat. Wenn der Einfluß der Raumfülle auf die Ausprägung der Reaktionen in einer Reaktionsklasse nicht systematisch untersucht wurde, so ist nach dem Prinzip "keine Angabe = keine Aussage" natürlich auch kein Strich anzugeben.

Auch die Starrheit einer Restgruppe kann einen Einfluß auf die Ausprägung einer Reaktion haben. In der Notation wird ein irgendwie gearteter, experimentell nachweisbarer Einfluß der Starrheit durch die einfache Unterstreichung des Restgruppensymbols angegeben. Wenn die Ausprägung der Reaktionen in einer Reaktionsklasse dagegen unabhängig von der Starrheit der Restgruppen ist, und wenn dieses sich experimentell nachweisen läßt, so ist das Restgruppensymbol doppelt zu unterstreichen. Wenn man auf Grund der experimentellen

Daten keine Aussagen über den Einfluß der Starrheit machen kann, so entfallen die Unterstriche.

Im obigen Text wurde bisher ohne explizite Definition zwischen dem Einfluß durch Starrheit und dem Einfluß der Raumfülle unterschieden. In den Lehrbüchern wird zwischen den beiden Effekten meist nicht unterschieden, sondern beide werden unter dem Stichwort "sterische Hinderung" zusammengefaßt¹³². Daher wird im folgenden die Verschiedenheit der beiden Begriffe exemplarisch am Beispiel des S_N2-Mechanismusses aufgezeigt.

Eine sterische Hinderung liegt immer dann vor, wenn die Geschwindigkeit einer bestimmten Reaktion durch die geometrische Struktur einer Restgruppe herabgesetzt wird. Mit der Raumfülle und der Starrheit wird die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Selektivität auf zwei verschiedene Effekte zurückgeführt. Dabei wird vorausgesetzt, daß man den Verlauf einer Reaktion trotz der quantenmechanischen Struktur von Reaktionsmechanismen mit den Begriffsbildern der klassischen Mechanik beschreiben darf¹³³. Im Beispiel der Bewegungsabläufe des schematischen S_N2-Mechanismus in Abbildung 3484 besteht der erste Reaktionsschritt darin, daß sich das Nukleophil (der eine Reaktionspartner) dem Reaktionszentrum nähert. Es bildet sich ein Übergangskomplex, bei welchem sowohl das Nukleophil als auch die Abgangsgruppe mit dem Reaktionszentrum verbunden sind (in Abbildung 3484 nicht dargestellt). Im Nachfolgeschritt trennt sich dann die Abgangsgruppe vom Reaktionszentrum.

¹³² ORGANIKUM, S. 146; BEYER, S. 622; ABC-CHEMIE, Stichwort: "sterische Hinderung"

¹³³ Jede einzelne Reaktion wird immer durch die Quantenmechanik bestimmt. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Reaktionen, je nach den Quantenzuständen der Edukte, mehr oder minder stark voneinander. Für einen Reaktionsmechanismus, der für alle Reaktionen gelten soll, wird über alle Reaktionen gemittelt. Wenn die Unterschiede zwischen den einzelnen Reaktionen nur klein sind, so ergibt sich, daß jede Reaktion zufällig und kontinuierlich von dem Mechanismus abweicht. Damit entfällt die Notwendigkeit, die Quantenmechanik bei der Diskussion des Reaktionsmechanismusses zu berücksichtigen, und die Variation eines Mechanismusses kann unter dem Blickwinkel der klassischen Mechanik (kontinuierliche und stetige Energieübergänge) beschrieben und diskutiert werden.

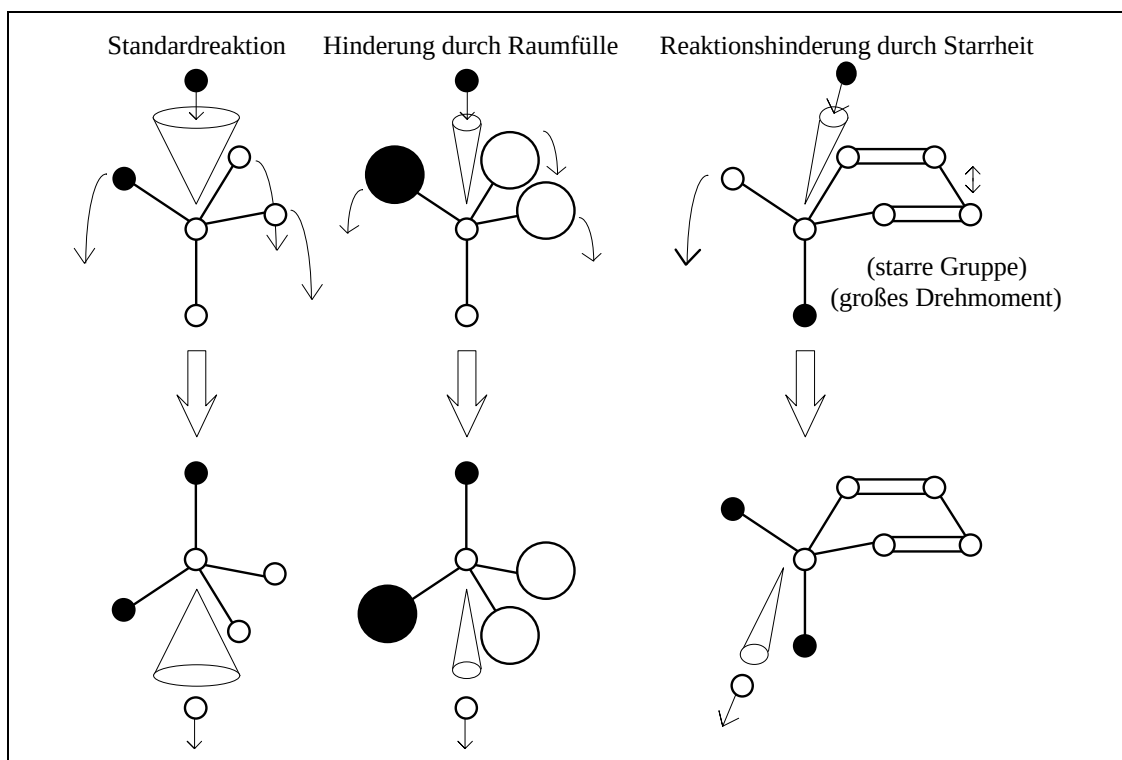


Abbildung 34. Schematische Darstellung der geometrisch-statischen (bzw. der Hebel-bedingten, dynamischen) Einengung des Reaktionspfads durch die Raumfülle (bzw. Starrheit) der Restgruppen relativ zu einer Standardreaktion mit breitem Reaktionspfad, woraus sich wegen der Verengung des energetisch günstigen Reaktionspfades eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit relativ zur Reaktionsgeschwindigkeit der Standardreaktion ergibt.

Unter der Überschrift "Standardreaktion" in Abbildung 34₈₄ ist der sterisch ungehinderte Ablauf der Reaktion schematisch dargestellt und als Referenzzustand verwendet worden. Wie man aus der Abbildung ersieht, kann der Mechanismus in einem gewissen Rahmen variiert werden. Zum einen ist durch den Mechanismus nicht eindeutig festgelegt, aus welcher Richtung sich das Nukleophil dem Reaktionszentrum nähern muß. Das heißt, es kann sich mit etwa gleichbleibender Erfolgchance aus verschiedenen Richtungen dem Reaktionszentrum nähern, ohne daß dies den Mechanismus entscheidend verändert. Zum anderen ändert sich durch die Reaktion die Orientierung der Molekülfragmente (Walden-Umkehr). Der Impuls des ankommenden Nukleophils wird zeitweilig als Drehmoment auf die Molekülfragmente übertragen, wobei der Drehimpuls anschließend wieder an die Abgangsgruppe abgegeben wird und/oder als Schwingungsenergie beim Reaktionszentrum verbleibt.

Bei einer sterischen Hinderung durch die Raumfülle wird nun allein durch die Größe der Raumgruppe der Korridor für das ankommende Nukleophil sehr stark verengt. In Abbildung 34₈₄ ist dies schematisch in der mittleren Abfolge durch den verkleinerten Kegel dargestellt. Bei der sterischen Hinderung durch die Raumfülle wurde implizit vorausgesetzt, daß trotz der Größe der Raumgruppe der Impuls des ankommenden Nukleophils als Drehmoment auf die Molekülfragmente mehr oder minder gleichmäßig übertragen werden kann. Wenn dagegen der Fall auftritt, daß sich wegen der gespannten Struktur der Restgruppe der Drehimpuls nicht

gleichmäßig übertragen läßt, so erlaubt der Impulserhaltungssatz nur bestimmte Angriffsrichtungen, aus welchen sich das Nukleophil erfolgreich dem Reaktionszentrum nähern kann. Aus der energetischen Einengung des Reaktionspfades, die sich aus der Stärke der Bindungen und damit aus der Starrheit der Restgruppe ergibt, folgt, daß die Zahl der erfolgreichen, zur Reaktion führenden Stöße relativ zur Zahl der erfolgreichen Stöße bei der Standardreaktion durch die Starrheit der Restgruppe reduziert wird. Damit wird durch die sterische Hinderung die Geschwindigkeit einer Reaktion herabgesetzt, wobei dies jedoch gleichzeitig zu einer Steigerung der Selektivität der Reaktion führen kann. In Abbildung 3484 ist die sterische Hinderung durch die Starrheit der Restgruppe schematisch in der rechten Abfolge dargestellt.

Chiralität der Restgruppe. Auch die Chiralität einer Restgruppe kann den Verlauf einer Reaktion beeinflussen. Wenn experimentell nachgewiesen werden kann, daß die Chiralität bzw. der chirale Einfluß der Restgruppe ursächlich für eine enantioselektive Synthese ist, so ist dies im tiefgestellten Index durch die Angabe eines Sterns kenntlich zu machen. Gelingt dieser experimentelle Nachweis nicht, so ist nach dem Prinzip "keine Angabe = keine Aussage" auf dessen Angabe zu verzichten.

Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen. In Abbildung 3382 wird zwischen kursiv und normal gedruckten Symbolzeichen unterschieden. Wenn eine Restgruppe, zum Beispiel durch OH-Gruppen, zur Ausbildung von intramolekularen oder intermolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen befähigt ist, so wird dies Faktum durch das kursiv geschriebene Symbol angedeutet¹³⁴. Dabei ist es unerheblich, an welcher Stelle sich innerhalb der Restgruppe die zu Wasserstoffbrücken-Bindungen befähigte funktionelle Gruppe (bzw. die Gruppen) befindet. Wenn dagegen eine Restgruppe keine Protonen-aktive Gruppe aufweist und im Sinne der Brönstedtschen Säure-Base-Definition eine neutrale Verbindung ist, so ist das einfache Symbol zu verwenden.

Numerierung. Um bei mehreren Restgruppen in einem Molekül in mehrstufigen Reaktionsgleichungen bzw. in Reaktionsfolgen für die Restgruppen immer eine eindeutige Zuordnung gewährleisten zu können, wird jede Restgruppe mit einer eindeutigen Nummer versehen. Nach der Syntaxdarstellung aus Abbildung 3382 ist die Nummer als hochgestellter Index nach dem eigentlichen Restgruppensymbol anzugeben¹³⁵.

Kodierung des Restgruppensymbols auf Basis des I- und M-Effekts. In Abbildung 3382 kann die Restgruppe alternativ durch verschiedene, meist zweibuchstabige Symbole repräsentiert werden, wobei die jeweilige Benennung auch von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängt. In der Regel ist bis auf zwei Ausnahmen ein kleiner lateinischer (a, n

¹³⁴ In einer handschriftlichen Darstellung kann man statt des Kursivdrucks die Befähigung der Restgruppe zu Wasserstoffbrücken-Bindungen auch durch ein "Dach" über dem Symbol hervorheben.

¹³⁵ Die alternativ mögliche Position als tiefgestellter Index kommt nicht in Frage, um die eventuelle Verwechslung mit dem stöchiometrischen Index zu vermeiden.

oder b) oder ein kleiner griechischer (α , β , σ , oder π) Buchstabe einem großen lateinischen (A, N oder B) Buchstaben vorangestellt. Die beiden Ausnahmen sind die beiden einbuchstabigen Symbole (R oder Q). Die Notation läßt sich, wie Abbildung 35⁸⁶ zeigt, systematisch aus dem I- und M-Effekt einer Restgruppe herleiten. Bevor im weiteren Text auf die formale Definition des I- bzw. M-Effekts auf der Basis von Konstitutionsformeln näher eingegangen wird, sei vorab die systematische Definition der Restgruppensymbole erläutert.

Wenn eine neue Nomenklatur eingeführt wird, so sollte die Bedeutung der neuen Zeichen und Ausdrücke einfach sein. Aus kognitiver Sicht ist also zu fordern, daß die neuen Begriffe gut zu elaborieren sind¹³⁶. Dies heißt nichts anderes, als daß die neuen Begriffe aus altem Wissen abzuleiten sind. Eine Möglichkeit zur Elaboration ergibt sich aus der Analogie zwischen dem I-Effekt (bzw. M-Effekt) und der Lewisschen Säure-Base-Definition. Danach kann eine Restgruppe mit einem +I-Effekt relativ zum Molekülbereich als induktive Lewis-Base entlang einer bestehenden σ -Bindung (bzw. als Lewis- σ -Base) fungieren. In Analogie dazu wirkt eine Restgruppe mit einem –M-Effekt auf den Reaktionsbereich wie eine Lewis-Säure entlang einer bestehenden π -Bindung (bzw. wie eine Lewis- π -Säure). Im Einteilungsschema wird weiterhin zwischen den Einzelgruppen (aA, nA, bA, aN, nN, bN, aB, nB, bB), den Funktionsgruppen (α A, β A, α B, β B), den Bereichsgruppen (σ A, σ N, σ B, π A, π N, π B), der universalen Gruppe (Q) und der Platzhaltergruppe (R) unterschieden.

undef.: R	+ M-Effekt	kein M-Effekt	– M-Effekt	Bereichs-Gruppe
+ I-Effekt	bB	bN	bA	σ B
kein I-Effekt	nB	nN	nA	σ N
– I-Effekt	aB	aN	aA	σ A
Bereichs-Gruppe	π B	π N	π A	Q

Abbildung 35. Notation der Restgruppensymbole, geordnet nach mesomeren und induktiven Effekten der Restgruppen. Die Symbole sind nach Einzelgruppen (definierter I- und M-Effekt), nach Funktionsgruppen (definierter Bereich für I- und M-Effekt), nach Bereichsgruppen (gegebener I- oder M-Effekt), der universalen Gruppe (beliebiger I- und M-Effekt) und der Platzhaltergruppe (I- und M-Effekt undefiniert) geordnet.

¹³⁶ ANDERSON, S. 157-185

In der Notation der Einzelgruppen wird zur Abgrenzung gegen die Elementsymbole immer erst der I-Effekt als kleiner lateinischer Buchstabe angegeben gefolgt vom lateinischen Großbuchstaben für den M-Effekt. Ein +I-Effekt wird durch den Buchstaben "b" (Lewis- σ -base). Kein I-Effekt wird durch ein kleines "n" (no I-Effect) und ein –I-Effekt durch ein "a" (Lewis- σ -acid) gekennzeichnet. Entsprechendes gilt für die M-Effekte. Für die Einzelgruppen ist experimentell lediglich zu fordern, daß in mindestens zwei untersuchten Reaktionen Edukte verwendet wurden, deren Restgruppen die angegebene Kombination von I- und M-Effekt aufwiesen.

Für die Funktionsgruppen wird eine ähnliche Notation verwendet wie bei den Einzelgruppen. Dabei werden jedoch die lateinischen Kleinbuchstaben für den I-Effekt durch griechische Kleinbuchstaben ersetzt wurden. Durch die Funktionsgruppen werden für die Restgruppen bestimmte I- und M-Effektintervalle definiert. Die Funktionsgruppe " α B" beinhaltet beispielsweise alle Restgruppen, die entweder einen –I-Effekt oder keinen I-Effekt und die entweder einen +M-Effekt oder keinen M-Effekt aufweisen. Experimentell ist für die Funktionsgruppen zu fordern, daß für alle vier Einzelgruppen einer Funktionsgruppe jeweils am Beispiel von mindestens zwei Restgruppen nachgewiesen wurde, daß eine Reaktion mit den Restgruppen der jeweiligen Einzelgruppen der Funktionsgruppe möglich ist (insgesamt müssen für eine Funktionsgruppe also mindestens acht Restgruppen untersucht worden sein). Wenn dieser experimentelle Nachweis nicht geführt wurde, so ist unter den Einzelgruppen das Symbol zu wählen, welches am ehesten die Eigenschaften aller untersuchten Restgruppen beschreibt.

Für die Bereichsgruppen muß jede Restgruppe einen bestimmten I-Effekt oder einen bestimmten M-Effekt aufweisen. Haben alle untersuchten Restgruppen einen definierten (also einen für alle Restgruppen gleichermaßen gültigen) I-Effekt, so gibt der Großbuchstabe die Säure-Base-Eigenschaft und der kleine, vorangestellte, griechische Buchstabe σ (Lewis- σ -Base = induktive Lewis-Base) den gemeinsamen I-Effekt an. Ein fest definierter (für alle Restgruppen gleichermaßen gültiger) M-Effekt wird entsprechend durch ein vorangestelltes " π " gekennzeichnet. Der nachfolgende Großbuchstabe beschreibt wiederum, ob der M-Effekt als basisch "B", als neutral "N" oder als sauer "A" zu bezeichnen ist. Wie bei einer Funktionsgruppe, so muß auch bei der Bereichsgruppe für jede Einzelgruppe der Bereichsgruppe an Hand von mindestens jeweils zwei Restgruppen gezeigt worden sein, daß die Reaktion mit den entsprechenden Restgruppen abläuft (insgesamt müssen also für eine Bereichsgruppe mindestens sechs Restgruppen untersucht worden sein). Ansonsten ist, wenn die experimentelle Basis die Verwendung von Funktionsgruppensymbolen nicht gestattet, unter den Einzelgruppensymbolen dasjenige auszuwählen, welches am besten die Eigenschaften aller untersuchten Restgruppen beschreibt.

Bei der universalen Restgruppe "Q" muß für die Reaktionsklasse gezeigt werden, daß die Reaktion mit mindestens zwei verschiedenen Restgruppen aus *jeder* Einzelgruppe

durchgeführt werden kann (also mindestens 18 verschiedene Restgruppen). Ansonsten muß man sich bei der Notation auf die Restgruppensymbole der Einzelgruppen, der Funktionsgruppen oder der Bereichsgruppen beschränken, die die untersuchten Restgruppen am besten klassifizieren.

Die Platzhaltergruppe "R" darf beliebig verwendet werden. Sie kann eine beliebige Restgruppe repräsentieren. Der Buchstabe R ist dabei vor allem aus zwei Gründen in der Notation der Lewis-Kurzformeln berücksichtigt worden. Erstens sollte sich die bisherige Konvention für die Kurzformeln zwanglos in die Notationsform der Lewis-Kurzformeln einordnen lassen. Zweitens ist es damit dem Autoren einer Reaktionsgleichung erlaubt, ohne die Gefahr eines möglichen Mißverständnisses die Formeldarstellungen der Moleküle auf ihre vermeintlich wesentlichen Bereiche zu reduzieren, um die Reaktionsgleichung insgesamt möglichst einfach zu halten.

Algorithmen: Formale Bestimmung des I-Effekts. Beim I-Effekt muß man den I-Effekt im engeren Sinne, der über Bindungen erfolgt, vom Feldeffekt unterscheiden. In der hier vorgestellten Notation für die Restgruppen bleibt der Feldeffekt unberücksichtigt. Das "Fachlexikon ABC" schreibt beispielsweise zum I-Effekt: "Der I-Effekt ist der elektrostatische Einfluß eines kovalent gebundenen Substituenten X auf die Änderung der Ladungsverteilung in einem Molekül, wenn in diesem ein Wasserstoffatom gegen den Rest X ausgetauscht wird."¹³⁷ Experimentell kann der I-Effekt über LFE-Beziehungen (Abkürzung für lineare Beziehungen der freien Enthalpie) bestimmt werden. Dabei gestaltet sich die Abgrenzung des I-Effekts der Restgruppe gegen dessen Starrheit und Raumfülle oft schwierig, so daß man in der Literatur für manche Restgruppen nicht immer Angaben bezüglich des I-Effekts finden kann.

¹³⁷ ABC-CHEMIE, Stichwort: "induktiver Effekt"

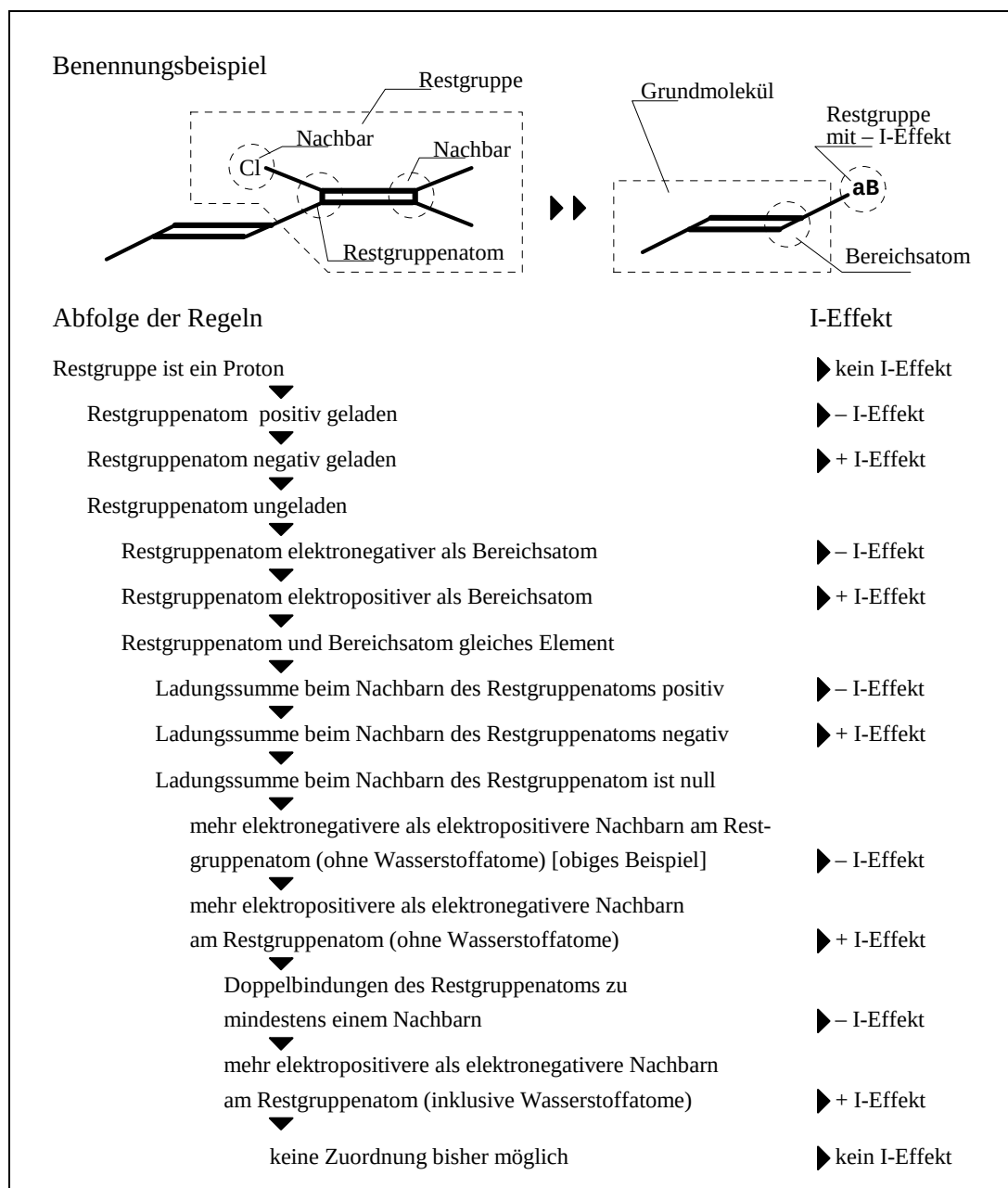


Abbildung 36. Darstellung des Algorithmusses zur Bestimmung des I-Effekts einer Restgruppe. Beginnend von oben wird der Algorithmus sofort abgebrochen, wenn auf Grund einer molekularen Eigenschaft der Restgruppe eine Zuordnung des I-Effekts möglich ist.

Um dieses Problem zu umgehen und um eine eindeutige Benennung zu gewährleisten, wird in Abbildung 36⁸⁹ ein formaler Algorithmus für die Bestimmung des I-Effekts vorgeschlagen. Der Algorithmus ist so definiert, daß für die Bestimmung des I-Effekts die Kenntnis der Konstitutionsformel sowie die Kenntnis der Elektronegativitäten¹³⁸ der einzelnen Elemente ausreichend ist. Die Elektronegativitäten sind in den üblichen Periodensystemen

¹³⁸ Die Elektronegativität ist als Maß für die Fähigkeit eines Atoms definiert, in einer Verbindungen die Elektronenpaare anzuziehen.

meist in der Definition nach Pauling¹³⁹ oder nach Allred und Rochow¹⁴⁰ angegeben, wobei letztere Skala als Bezugspunkt für die im folgenden vorgestellten Algorithmen verwendet wird.

Auf Grund der sehr einfachen Voraussetzungen soll und kann mit dem Algorithmus nur qualitativ zwischen +I-Effekt, –I-Effekt und keinem I-Effekt unterschieden werden. In der Beschreibung des Algorithmusses wurden einige neue Begriffe verwendet. Obwohl die Begriffe in Abbildung 0gg schon exemplarisch an einem Beispiel illustriert wurden, werden sie aus Gründen der Vollständigkeit im folgenden nochmals kurz allgemein definiert.

Unter der Restgruppe wird im Algorithmus jenes Molekülfragment verstanden, welches durch das Restgruppensymbol ersetzt werden soll. Von der Restgruppe wird dabei gefordert, daß es nur über eine Einfachbindung mit dem Grundmolekül verbunden ist. Das Atom in der Restgruppe, welches über die Einfachbindung die Restgruppe mit dem Grundmolekül verbindet, wird hier als Restgruppenatom bezeichnet. Das Atom des Grundmoleküls, welches mit dem Restgruppenatom verbunden ist, wird hier als Bereichsatom bezeichnet. Mit Ausnahme des Bereichsatoms werden alle anderen Atome, die mit dem Restgruppenatom verknüpft sind, im Rahmen des Algorithmusses als Nachbarn (des Restgruppenatoms) bezeichnet.

Für die Bestimmung des I-Effekts beginnt man mit der ersten (oben stehenden Abfrage) im Algorithmus. Wenn die Abfrage positiv beantwortet werden muß, dann muß der Gruppe kein I-Effekt zugeordnet werden, und der Algorithmus ist beendet. Wenn die Abfrage negativ beantwortet werden muß, so prüft man, ob die zweite Abfrage eine Zuordnung des I-Effekts erlaubt. Ist dies nicht der Fall, so prüft man entsprechend die dritte, vierte, ... Abfrage, solange bis der Restgruppe entweder ein I-Effekt zugeordnet werden konnte oder bis das Ende des Algorithmusses erreicht wurde. Im letzteren Fall hat die Restgruppe keinen I-Effekt.

Anzumerken bleibt noch folgendes. Wenn auf Grund der Tatsache, daß das Restgruppenatom nur mit gleich-elementigen Nachbarn verbunden ist, keine formale Festlegung des I-Effekts getroffen werden kann, dann ist nach dem Algorithmus aus Abbildung 0gg noch der –I-Effekt von Mehrfachbindungen am Restgruppenatom zu berücksichtigen. Dies ist mit den Aussagen in der Literatur¹⁴¹ bzw. mit der Definition der Elektronegativitäten nach Hinze und Jaffé¹⁴² konsistent, wonach die Elektronegativität nicht nur vom Atom selbst, sondern auch von der Hybridisierung des Atoms abhängt. Mit zunehmendem s-Charakter des Hybridorbitals nimmt die Elektronegativität des hybridisierten Atoms zu, so daß bei einem

¹³⁹ J. Hinze, Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1968) 448-485 zitiert dazu: L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) 3570 ff; PAULING

¹⁴⁰ A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. **5** (1958) 264-288

¹⁴¹ ORGANIKUM, S. 140-141

¹⁴² J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc. **85** (1963) 148-154; J. Hinze, Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1968) 448-485

Restgruppenatom mit Mehrfachbindungen zu einem Nachbarn der Elektronenzug durch das Hybridorbital zunimmt. Da der induktive Effekt bzw. der Elektronenzug durch das Atom entlang der Bindung stärker als bei einer Bindung zwischen dem Wasserstoffatom und dem Bereichsatom ist, muß man einem Restgruppenatom mit einer Mehrfachbindung einen –I-Effekt zuordnen.

Die obige Beschreibung zeigt, daß der –I-Effekt (bzw. +I-Effekt) einer Restgruppe einen Elektronenzug (bzw. Elektronenschub) hervorruft und somit die Bindung polarisiert. Man könnte auch sagen, daß die Restgruppe mit einem –I-Effekt (bzw. +I-Effekt) entlang der σ -Bindung als Elektronenakzeptor (bzw. als Elektronendonator) fungiert. Damit könnte man auch sagen, daß es sich bei einer Restgruppe mit einem –I-Effekt (bzw. +I-Effekt) um eine Lewis-Säure (bzw. Lewis-Base) handelt, die auf eine bestimmte Bindung wirkt. Aufbauend auf dieser leicht elaborierbaren Analogie erklärt sich, warum in Abbildung 082 beispielsweise den Einzelgruppensymbolen, die einen –I-Effekt aufweisen, der Kleinbuchstabe "a" (= acid) vorangestellt wird.

Formale Bestimmung des M-Effekts. Der mesomere Effekt (M-Effekt) hat gewisse Gemeinsamkeiten mit dem I-Effekt. Der M-Effekt tritt jedoch nur bei Restgruppen auf, welche an ein aromatisches und/oder olefinisches Reaktionszentrum gebunden sind. Für die Restgruppe ist weiterhin zu fordern, daß das Bereichsatom entweder an einer Doppelbindung bzw. an einem aromatischen System beteiligt ist, oder aber daß das Bereichsatom einen Elektronenüberschuß (nicht-bindende Elektronenpaare) bzw. einen Elektronenunterschluß (zum Beispiel ein dreibindiges Boratom mit einem leeren p-Orbital) aufweist.

Um also überhaupt einen Einfluß durch den M-Effekt feststellen zu können, muß das Bereichsatom irgendwann während des Reaktionsmechanismus einem aromatischen System zugeordnet oder zumindest an einer (partiellen) Doppelbindung beteiligt sein. Für die Notation des Restgruppensymbols gilt hierbei, daß ein +M-Effekt bzw. ein –M-Effekt immer dann angegeben werden darf, wenn der M-Effekt der Restgruppe einen Einfluß auf die Reaktion hätte ausüben können. Sonst ist immer das Symbol "N" für keinen M-Effekt anzugeben.

Der +M-Effekt einer Restgruppe kann formal in der Lewis-Schreibweise eines Moleküls dann zustandekommen, wenn die funktionelle Gruppe zumindest in ihren Grenzstrukturen ihre nicht-bindenden Elektronenpaare oder ihre π -Elektronen aus Doppelbindungen dem resonanzfähigen bzw. aromatischen System des Grundmoleküls in Form von Doppelbindungen zur Verfügung stellt¹⁴³. Wenn also mehr Grenzstrukturen mit negativen als mit positiven Formalladungen auf dem Restgruppenatom formulierbar sind, so besitzt die Restgruppe formal einen +M-Effekt, weil die formale negative Ladung des Restgruppenatoms den π -Bindungen des Bereichsatoms zusätzliche Elektronen zur Verfügung stellen kann. Ent-

¹⁴³ BEYER, S. 449-452

sprechend weist eine Restgruppe einem –M-Effekt auf, wenn durch die Grenzstrukturen am Restgruppenatom mehr positive als negative Ladungen erzeugt werden.

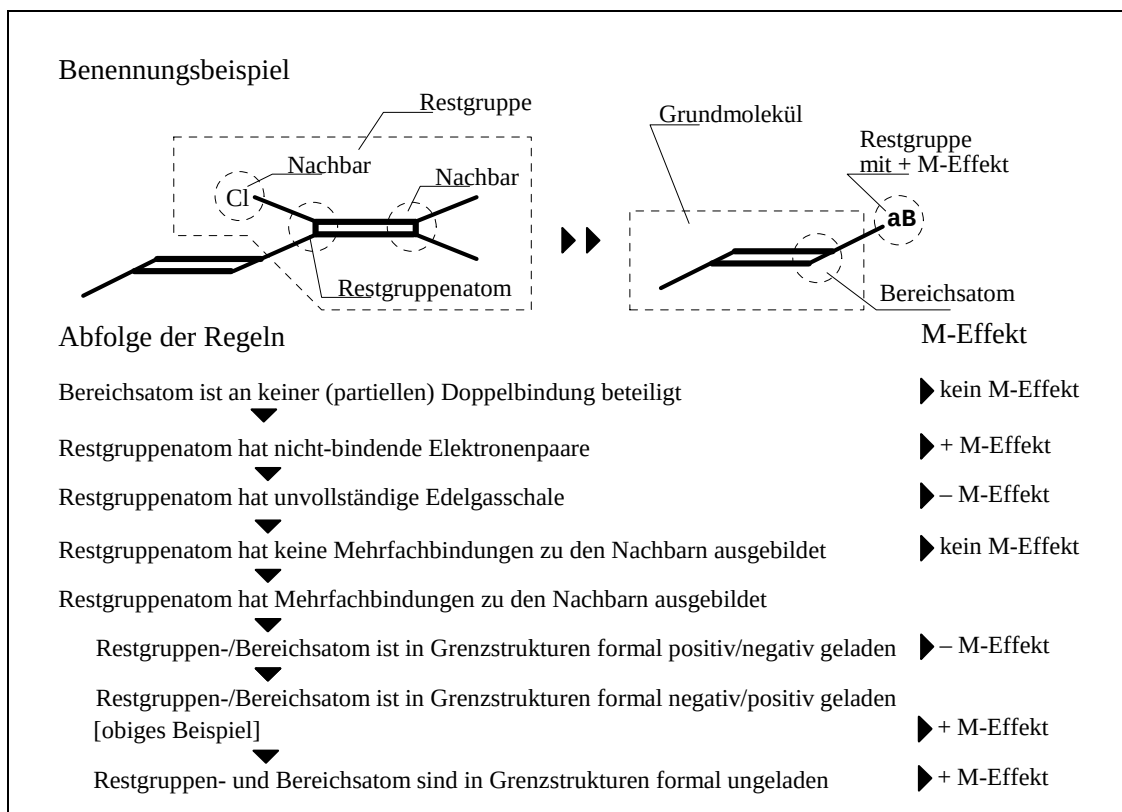


Abbildung 37. Darstellung des Algorithmusses zur Bestimmung des M-Effekts einer Restgruppe. Beginnend von oben wird der Algorithmus sofort abgebrochen, wenn auf Grund einer molekularen Eigenschaft der Restgruppe eine Zuordnung des M-Effekts möglich ist.

Mit der analogen Argumentation wie beim I-Effekt könnte man eine Restgruppe mit einem +M-Effekt als Lewis- π -Base (bzw. eine Restgruppe mit einem –M-Effekt als Lewis- π -Säure) bezeichnen. Aus dieser Analogie erklärt sich, warum in der Notation von Abbildung 082 eine Restgruppe mit dem Potential zum –M-Effekt durch den zweiten Buchstaben "A" kodiert wird. Der formale Unterschied zwischen dem I-Effekt und dem M-Effekt besteht darin, daß der I-Effekt auf eine σ -Bindung wirkt, während sich die Wirkung des M-Effekts auf die π -Bindung (bzw. auf das π -Bindungssystem) des Bereichsatoms beschränkt. In Abbildung 3792 ist die algorithmische Abfolge der Zuordnungsabfragen für die formale Bestimmung des M-Effekts zusammengestellt. Da sich der Algorithmus nicht wesentlich vom Algorithmus zur Bestimmung des I-Effekt unterscheidet, wird hier auf eine detailliertere Beschreibung verzichtet.

Nachwort: Reaktionsbedingte Variabilität der Restgruppensymbole. Es klang schon an, daß die Symbole der Restgruppe sich im Rahmen einer Reaktion ändern können. Diese Variabilität ergibt sich aus der Beziehung des Restgruppensymbols zum I-Effekt und zum M-Ef-

fekt, welche sich wiederum nur bei Kenntnis der Bedingungen im Reaktionsmedium bestimmen lassen. Durch die Wahl des pH-Werts in der Lösung kann zum Beispiel eine Carbonsäure-Gruppe entweder in protonierter oder in ionischer Form vorliegen. Formal zeigt die Gruppe in ionischer Form einen –I-Effekt und einen +M-Effekt. In der protonierten Form ist der Carbonsäure-Gruppe dagegen ein –I-Effekt und ein –M-Effekt zuzuordnen¹⁴⁴.

Restgruppen in Reaktionsfolgen. In mehrstufigen Reaktionsgleichungen bezieht man bei einem Edukt die Notation einer Restgruppe immer auf die Reaktionsbedingungen (bezüglich der Notation derselben siehe das Kapitel 4.3), die zur Bildung des nächsten Produkts führten. Bei Reaktionsfolgen vom Typ $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ wird für die Benennung der Restgruppe die folgende am Edukt orientierte Benennungsstruktur ($A \rightarrow (B \rightarrow (C \rightarrow (D \rightarrow E)))$) zugrunde gelegt. Die Restgruppen des Stoffes D werden zum Beispiel so angegeben, wie sie formal unter den Reaktionsbedingungen zu erwarten waren, die zur Bildung von E führten. Entsprechend werden die gleichen Restgruppen in der Verbindung C so benannt, wie sie sich unter den Reaktionsbedingungen definierten, die zur Bildung von D führten. Analoges gilt auch für die Edukt- und Produktbilanzen, da sich jede Edukt- und Produktbilanz formal in eine Reaktionsfolge umwandeln lässt.

3.6. Vorschlag: Reihenfolge der Molekülformeln und ein neues Verknüpfungszeichen

Nach dem Anspruch dieser Arbeit soll eine Reaktionsgleichung die experimentelle Realisierung einer Präparation schematisch darstellen. Dafür werden in diesem Kapitel drei Konventionen vorgeschlagen: (1) "erster Input = erstes Edukt; erster Output = erstes Produkt", (2) "Gemische in geschweifte Klammern" und (3) "Kroneckerplus $\oplus$ bei portionsweiser bzw. kontinuierlicher Stoffzugabe bzw. -entnahme" (der Name Kroneckerplus für das Zeichen $\oplus$ leitet sich von dem Namen des Mathematikers Kronecker ab; in der Algebra wird das Zeichen für die Angabe von Kroneckersummen verwendet). Alle drei Konventionen gelten nicht nur für einfache Reaktionsgleichungen, sondern sie lassen sich auch zwanglos auf den in dieser Arbeit eingeführten Koppelpfeil sowie auf die noch zu erläuternden Edukt- und Produktbilanzen anwenden.

Die erste Konvention "erster Input = erstes Edukt; erster Output = erstes Produkt" ermöglicht es, in der Reaktionsgleichung auf der Seite der Edukte zwischen der Vorlage und den anschließend zugesetzten Stoffen zu unterscheiden. Analog kann durch diese Konvention auf der Seite der Produkte die vermutete Abtrennungsreihenfolge der Nebenprodukte bei der Isolierung einer bestimmten Verbindung angegeben werden.

¹⁴⁴ Die Zuordnung des M-Effekts ist nur dann relevant, wenn das Bereichsatom an einer Doppelbindung beteiligt ist. Je nach pH-Wert und je nach zugrunde gelegter Hypothese – zum Beispiel Reaktion hauptsächlich mit der Restgruppe –COOH oder mit der Restgruppe COO[–] – ergibt sich für eine "identische" Restgruppe eine von den Hypothesen und Reaktionsbedingungen abhängige Symbolik. Dies sollte man immer beachten, wenn man die Lewis-Kurzformeln in mehrstufigen Reaktionen verwendet.

Wenn dem Reaktionssystem statt eines Reinstoffes ein Gemisch zugesetzt bzw. eine Phase bestehend aus mehreren Stoffen entnommen wird, so kann ein derartiges Gemisch in der Reaktionsgleichung mit Hilfe der zweiten Konvention "Gemische in geschweifte Klammern" spezifiziert werden. Eine Verbindung wird immer nur einmal in der Reaktionsgleichung genannt und ist der Phase bzw. der Fraktion zuzuordnen, in welcher die Verbindung, bezogen auf die Gesamtanzahl innerhalb des Reaktionssystems, hauptsächlich zu finden ist bzw. zu finden war.

Mit der dritten Regel kann zwischen der Zugabe (bzw. Entnahme) "in einem Guß" und der portionsweisen Zugabe (bzw. Entnahme) unterschieden werden. Wenn die Zugabe (bzw. Entnahme) "in einem Guß" erfolgt, so ist hierfür das einfache Pluszeichen "+" zu verwenden. Dagegen ist bei portionsweiser Zugabe (bzw. Entnahme) das Kroneckerplus $\oplus$ entsprechend der Regel "Kroneckerplus $\oplus$ bei portionsweiser bzw. bei kontinuierlicher Stoffzugabe/-entnahme" zu verwenden. Zur portionsweisen Zugabe (bzw. Entnahme) zählt natürlich im Grenzfall entsprechend der dritten Regel auch die kontinuierliche Zugabe (bzw. Entnahme) von Stoffen.

Einfluß des experimentellen Vorgehens auf die Reaktion. Gemäß der Definition {0₁₄} dient eine Reaktionsgleichung zur Darstellung eines chemischen Vorgangs. In dieser Arbeit wird darunter die experimentelle Realisation einer Reaktion verstanden. Die klassische Reaktionsgleichung erweckt den Eindruck, daß eine Reaktion "nur" durch die molekularen Edukte bestimmt wird. Apriori kann aber nie ausgeschlossen werden, daß auch die experimentelle Herstellung des Eduktgemisches (Zutropfen oder Vermengen von in einem Guß zusammengegebenen Stoffen), die Reihenfolge der Eduktzugabe oder aber auch die Art der Produktentfernung (kontinuierliche Produktentfernung oder Produktentfernung nach Beendigung der Reaktion) die Ausbeute und/oder die Ausprägung der Reaktion wesentlich mitbestimmt. Voraussetzung für diesen Einfluß ist, daß der Reaktionsverlauf nicht nur durch die molekulare Mechanistik, sondern auch durch Transport- und Mischungsvorgänge auf makroskopischer und/oder mesoskopischer¹⁴⁵ Ebene mitbestimmt wird. Derartige Effekte können zum Beispiel bei großtechnischen Prozessen, bei zellulären Stoffwechselvorgängen oder bei Reaktionen in heterogenen Systemen eine wesentliche Rolle spielen.

Schon mit einem Lehrbuchzitat läßt sich am Beispiel einer einfachen analytischen Reaktion belegen, daß die Ausprägung einer Reaktion (als Analysenfehler) sowohl durch die Reihenfolge wie auch durch die Art der Zugabe mitbestimmt wird. Zum Stichwort Okklusion (Einbau von Fremdionen in das Gitter eines schwerlöslichen Salzes) schreibt das "Anorganikum"¹⁴⁶: "Die Okklusion spielt eine wichtige Rolle bei der Fällung des Bariumsulfats. Wird zum Beispiel eine Bariumchlorid-Lösung langsam zu einer angesäuerten Lösung eines Sulfats gegeben, so werden überwiegend Kationen, bei der Zugabe von Sulfat zu einer Bariumsalz-Lösung vorwiegend Anionen okkludiert. Darauf ist es zurückzuführen, daß aus Alkalisulfat-Lösungen durch tropfenweisen Bariumchlorid-Zusatz gefällte Niederschläge immer Alkalisulfat enthalten, woraus sich Minusfehler ergeben. Wird jedoch "in einem Guß"

¹⁴⁵ Eine Beschreibung, was unter dem mesoskopischen Bereich zu verstehen ist, findet sich im Kapitel über die kolloidale Phase. Ein herausragendes Merkmal mesoskopischer Systeme ist, daß in diesen die quantenmechanischen Theorien ihre Gültigkeit zu verlieren beginnen und die klassischen Gesetze der Physik langsam ihre Gültigkeit erlangen.

¹⁴⁶ ANORGANIKUM, S. 932-933

gefällt, bildet sich der Niederschlag in einer Lösung mit Bariumchlorid-Überschuß und okkludiert die in erster Sphäre adsorbierten Barium- und Alkaliionen und die in zweiter Sphäre adsorbierten Chlorid-Ionen. Das durch mitgerissenes Alkalisulfat verursachte Defizit wird gerade durch das schwere Bariumchlorid kompensiert, so daß nach dieser Methode annähernd richtige Werte erzielt werden."

Reihenfolge und Art der Eduktzugabe. Die "klassische" Reaktionsgleichung liefert keinen Hinweis darauf, daß auf die Ausprägung einer Reaktion durch die Reihenfolge der Eduktzugabe oder durch die Art der Eduktzugabe Einfluß genommen werden kann. Die experimentelle Reihenfolge der Stoffzugabe läßt sich aber relativ einfach in der Reaktionsgleichung berücksichtigen, wenn man die in dieser Arbeit vorgeschlagene Konvention "Erster Input = erstes Edukt" beachtet. Danach muß eine Verbindung, welche als Vorlage zuerst ins Reaktionssystem gegeben wird (zum Beispiel in einen Kolben oder in ein Becherglas), an erster Stelle in der Reaktionsgleichung auf der Seite der Edukte genannt werden. Als Zweites wird die Verbindung aufgezählt, welche als zweites in das Reaktionssystem gegeben und mit der ersten Verbindung gut vermengt wurde. An dritter Stelle wird in der Reaktionsgleichung jene Verbindung aufgeführt, welche man dem Reaktionssystem als drittes zugefügte und mit der Vorlage gut vermengt bzw. vermischt hat¹⁴⁷; usw.

Wenn dem Reaktionssystem statt eines Reinstoffes ein Gemisch zugesetzt wird, so werden die Einzelkomponenten des Gemisches nacheinander aufgezählt, und die Aufzählung wird in geschweifte Klammern "{ + ... }" eingeschlossen. Dies kommt in der zweiten Konvention "Gemische in geschweifte Klammern" zum Ausdruck. Innerhalb der Klammern ist wiederum die erste Konvention zu beachten, und die Reihenfolge der aufgezählten Edukte entspricht der Reihenfolge, in welcher die jeweiligen Verbindungen zum Gemisch zugefügt wurden. In Tabelle 3896 wird am Beispiel der Fällungsreaktion von BaSO₄ aufgezeigt, wie durch die Beachtung der beiden hier vorgeschlagenen Konventionen ein Bezug zwischen der Reaktionsgleichung und der experimentellen Reaktionsdurchführung hergestellt wird.

In Tabelle 3896 ist für die Verknüpfung der Molekülformeln ein in dieser Arbeit neu definiertes Zeichen verwendet worden: das Kroneckerplus "####". Im obigen Zitat zur Okklusion wird deutlich, daß nicht nur die Reihenfolge der Zugabe, sondern auch die Art der Zugabe die Ausprägung einer Reaktion mitbestimmen kann. Speziell macht es für die analytische Fällung von Bariumsulfat einen Unterschied, ob die jeweilige Lösung "in einem Guß" oder ob die Lösung portionsweise (bzw. kontinuierlich) zugegeben wurde. Mit der hier eingeführten Konvention "Kroneckerplus "####" bei portionsweiser bzw. kontinuierlicher Stoffzugabe/-entnahme" wird dieser Unterschied in der Reaktionsgleichung notativ erfaßt.

¹⁴⁷ Wenn vor der eigentlichen Vermischung bzw. Vermengung zuerst zwei oder mehrere Stoffe zu der Vorlage im Reaktionssystem gegeben wurden, so sind die zwei oder mehreren Stoffe in der Reaktionsgleichung wie ein Gemisch aufzufassen und mit den entsprechenden Klammern zu versehen.

Ein einfaches Pluszeichen "+" bedeutet, daß ein bestimmter Stoff "in einem Guß" dem Reaktionssystem zugesetzt und anschließend das Gemisch gut vermengt wurde. Das Kroeckerplus "###" hingegen deutet an, daß der Stoff dem Reaktionssystem immer portionsweise (bzw. kontinuierlich) zugefügt wurde, wobei das Gemisch sofort gut vermengt wird. Allgemein wird hier von kontinuierlicher bzw. portionsweise Zugabe/Entnahme nur dann gesprochen, wenn pro Zugabe-/Entnahme weniger als 20% der stöchiometrisch notwendigen Stoffmenge "in einem Guß" dem Reaktionssystem zugefügt werden und sofort gut vermengt wird. Der Zeitraum zwischen zwei Zugaben/Entnahmen muß dabei lang sein gegenüber der für die Durchmischung notwendigen Zeit. Weiterhin beachte man, daß sich die Zugabe auf den stöchiometrischen Formelumsatz bezieht. Wenn also beispielsweise bei einer Reaktion " $A + B \rightarrow C$ " zu einem Mol der Verbindung A zwei Mol der Verbindung B zugesetzt werden, so ist per Definition eine portionsweise (bzw. kontinuierliche) Zugabe nur dann gegeben, wenn die Verbindung B in mindestens etwas 10 gleich großen Portionen zugegeben wurde.

Tabelle 38. Gegenüberstellung von Reaktionsgleichungen, die nach den in dieser Arbeit vorgeschlagenen Konventionen erstellt wurden, und den dazugehörigen Versuchsbeschreibungen am Beispiel der Fällung von Bariumsulfat.

Reaktionsgleichung	Vorschrift
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$	Lege die Bariumsalz-Lösung vor und gebe in einem Guß die stöchiometrische Menge an Sulfat-Lösung dazu.
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$	Lege die Sulfat-Lösung vor und gebe in einem Guß die stöchiometrische Menge an Bariumsalz-Lösung dazu.
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) \text{ ### } \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$	Lege die Bariumsalz-Lösung vor und gebe tropfenweise die stöchiometrische Menge an Sulfat-Lösung dazu.
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \text{ ### } \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$	Lege die Sulfat-Lösung vor und gebe tropfenweise die stöchiometrische Menge an Bariumsalz-Lösung dazu.
$\{1_1\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 0_2\text{H}^+(\text{aq})\} \text{ ### } 1_1\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 1_1\text{BaSO}_4(\text{s})$	Lege die angesäuerte Sulfat-Lösung vor und gebe tropfenweise die stöchiometrische Menge an Bariumsalz-Lösung dazu.

Kognitiver Exkurs. Mit der Einführung der Konvention "erster Input = erstes Edukt" wird der Forscher formal darauf hingewiesen, daß nicht immer nur der molekulare Mechanismus für die Ausprägung einer Reaktion entscheidend sein muß. In speziellen Fällen, zum Beispiel durch schnelle Nebenreaktionen schon während des Durchmischens, kann die Reihenfolge der Zugabe die Ausprägung einer Reaktion wesentlich mitbestimmen. Die Konvention zur Aufzählungsreihenfolge soll die Gefahr verringern helfen, daß ein Forscher auf Grund von kognitiven Einstellungseffekten die Reaktion nur unter dem Blickwinkel der molekularen Mechanistik zu betrachten versucht. Als Einstellungseffekt bezeichnen die

kognitiven Psychologen die Beobachtung, daß man sich beim Lösen von Problemen auf Grund von vorangegangenen Erfolgen bzw. von positiven Erfahrungen immer mehr auf die Untersuchung von bestimmten Lösungswegen beschränkt. Alternative Lösungswege werden mit einer zunehmenden Zahl an Erfolgen bzw. an positiven Erfahrungen bei der Lösung von ähnlichen Problemen immer seltener in Betracht gezogen. Im Extremfall kann ein Einstellungseffekt sogar dazu führen, daß bestimmte alternative Lösungswege, die zur Lösung des jeweiligen Problems führen könnten, überhaupt nicht mehr beachtet werden, so daß das Problem vom Forscher nicht mehr (oder nur unter größten Schwierigkeiten) gelöst werden kann¹⁴⁸.

Durch die vorgeschlagenen Konventionen wird der Forscher in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung immer formal darauf hingewiesen, daß bei der Ausprägung einer Reaktion auch makroskopische, mesoskopische und/oder mikroskopische (bzw. diffusive) Transportvorgänge eine Rolle spielen können. Dadurch minimiert sich die Gefahr für den Forscher, daß dieser auf Grund von Einstellungseffekten wesentliche Einflußfaktoren übersieht. Zwar ist bei Reaktionen in homogener Phase ein merklicher Einfluß von Transportvorgängen auf die Ausprägung einer Reaktion in der Regel nicht zu erwarten, aber schon bei den Reaktionen in heterogenen Gemischen – zum Beispiel bei den Fällungsreaktionen, bei den Phasentransfer-Katalysen, bei Reaktionen mit Festbett-Katalysatoren oder bei Reaktionen in biochemischen (bzw. in elektrochemischen) Zellen – kann man die Transportvorgänge ohne experimentellen Beweis nicht mehr als vernachlässigbar klein ausschließen¹⁴⁹.

Anwendung der Konventionen auf der Produktseite. In den obigen Beispielen wurden die Konventionen lediglich auf die Edukte angewendet. Die Konventionen lassen sich analog aber auch auf die Produkte anwenden. Als Beispiel sei hier die Anwendung der Regel "erster Output = erstes Produkt" genannt. Die Regel ist nicht nur auf die "eigentliche" Reaktion beschränkt, sondern hier muß man auch die jeweils angewandte Trennmethodik (angewandte Methode zur Isolierung eines synthetisierten Reinstoffes) berücksichtigen. Wenn beispielsweise ein Reaktionsgemisch durch Destillation aufgearbeitet wird, so sind die

¹⁴⁸ ANDERSON, S. 210-214

¹⁴⁹ Nach meinem Eindruck werden in der Literatur die biochemischen Vorgänge in Organismen hauptsächlich vom Standpunkt der chemischen Selektivität der jeweiligen Enzyme diskutiert. Ist es nicht nach dem oben Gesagten alternativ auch denkbar, daß zum Beispiel mikroskopische Transport- und Durchmischungsvorgänge innerhalb der Zelle den chemischen Stoffkreislauf und damit auch den Phänotyp eines Lebewesens wesentlich mitbestimmen?

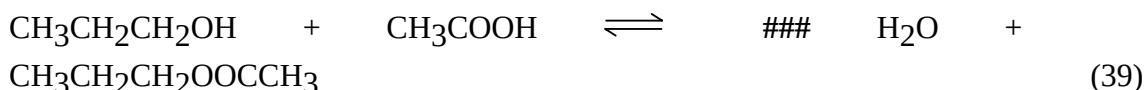
Beispielsweise könnte es denkbar sein, daß eine an der Zellwand gebildete, für die DNA toxische Verbindung deswegen keinen schädlichen Einfluß hat, weil dieses Toxin schon während des Transports von der Zellwand zur DNA durch enzymatische Reaktionen abgebaut wird? Müßte man also, wenn man den Stoffwechselkreislauf einer Zelle beschreiben will, nicht auch die Ortsabhängigkeit von Stoffwechselvorgängen beachten?

Da ich nicht sehr tiefgehend mit dem aktuellen Stand der biochemischen Literatur vertraut bin, kann ich an dieser Stelle nicht beurteilen, ob und inwieweit derartige Einflüsse bei der Theorienbildung bisher beachtet wurden. Die obigen Fragen sind daher nur als die Fragen eines Laien an die Experten zu verstehen.

Verbindungen in der Reihenfolge ihrer Flüchtigkeit auf der Seite der Produkte aufzuzählen. Analoges gilt, wenn ein durch eine Reaktion erhaltenes Produktgemisch chromatographisch in die einzelnen Reinstoffe aufgetrennt wird.

Die Klammerung der Produkte (zweite Konvention) ist immer dann anzuwenden, wenn beispielsweise durch ein Trennverfahren ein Reaktionsgemisch in zwei Gemischfraktionen zerlegt wurde. Die Aufzählungsreihenfolge innerhalb der Gemischfraktion sollte dabei natürlich wiederum so gewählt werden, daß daraus zu ersehen ist, wie das erhaltene Gemisch weiter in die angegebenen Stoffe aufgetrennt wurde^{150,151}.

Wenn eine Verbindung schon während der Reaktion kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, so wird diese Verbindung wegen der ersten Konvention an erster Stelle auf der Seite der Produkte aufgezählt. Um die kontinuierliche Abtrennung des Stoffes während der Reaktion hervorzuheben, wird wegen der dritten Konvention der Verbindung (bzw. den eingeklammerten Verbindungen eines Gemisches) das Kroneckerplus ### vorangestellt. Als ein Beispiel für das Aussehen einer derartigen Reaktionsgleichung ist unter (39g) die azeotrope Veresterung (destillative Entfernung des Wassers während der Reaktion) von Propanol mit Essigsäure dargestellt.



Reihenfolge und Koppelpfeil. Im Kapitel über die Reaktionspfeile wurde für die Reaktionsgleichung der Koppelpfeil " $\dashv\rightarrow$ " als neuer Reaktionspfeil vorgeschlagen. Dabei sind jeweils zwei Reaktionen über den Koppelpfeil in einem definierten stöchiometrischen Verhältnis miteinander verbunden. Keine der beiden verkoppelten Reaktionen hat gegenüber der anderen eine natürliche höhere Priorität, denn gemäß der Definition des Koppelpfeils läuft die Hauptreaktion nur genau dann ab, wenn auch die Koppelreaktion ablaufen kann. Obwohl die beiden Reaktionen stöchiometrisch miteinander verkoppelt sind und somit in einer einzelnen Reaktionsgleichung zusammengefaßt werden können, tut man in Bezug auf die Festlegung der Aufzählungsreihenfolge formal so, als ob der Koppelpfeil zwei voneinander unabhängige, separate Reaktionen beschreibt. Für beide Reaktionen bestimmt sich die Aufzählungsreihenfolge so, als ob die andere Reaktion nicht existieren würde.

¹⁵⁰ Wenn ein Gemisch nicht gereinigt wurde, so können die Produkte innerhalb der Klammern in beliebiger Reihenfolge aufgezählt werden. Diese unterlassene weitergehende Fraktionierung kann in diesem Fall eindeutig daran erkannt werden, daß zu keiner Verbindung im jeweiligen Gemisch eine Trennmethodik angegeben ist. Wenn also die Angabe einer Trennmethodik fehlt, so ist grundsätzlich erst einmal davon auszugehen, daß die Produkte in beliebiger Reihenfolge isoliert wurden bzw. daß diese nur nachgewiesen wurden.

¹⁵¹ Die Notation der Trennmethodik ist bisher trotz aller Versuche in dieser Arbeit noch nicht für eine kompakte Darstellung innerhalb der Reaktionsgleichung geeignet, so daß die Angabe der Trennmethodik aus diesem Grund bisher in der Reaktionsgleichung entfallen sollte. Damit ergibt sich für die Form und Aussagekraft der Reaktionsgleichung eine gewisse Uneindeutigkeit, die sich wohl erst später mit der Definition eines kompakteren Notationsschemas für die Trennmethodik beheben läßt.

Konventionen in Edukt- und Produktbilanzen. Nach dem Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung in Abbildung 031 müssen die Molekülformeln nicht unbedingt auf der Seite der Edukte oder der Produkte aufgeführt werden. Für eine kompakte Darstellung von mehrstufigen Reaktionen und/oder von Reaktionsfolgen können einzelne Reaktionen mit Hilfe der Edukt- und Produktbilanzen zusammengefaßt werden, woraus sich mit Blick auf die hier vorgestellten Konventionen einige Besonderheiten ergeben. Da diese hauptsächlich auf den formalen Aufbau der Edukt- und Produktbilanzen zurückzuführen sind, wird auf diese Besonderheiten erst im Kapitel über die Edukt- und Produktbilanzen eingegangen werden.

4. Syntax und Semantik der optionalen Elemente in der Reaktionsgleichung

4.1. Phasenangaben zu den Molekülen

Die Kennzeichnung der Phasen, in welchen die einzelnen Stoffe hauptsächlich vorliegen, kann mit Hilfe der piktographischen Symbole ("↓", "≈", "∇", "↑" und "◦") erfolgen. Alternativ kann die Phase auch als eingeklammerter tiefgestellter Index nach der Molekülformel durch Buchstaben ("g", "gi", "gl", "gii", "gII", ..., "l", "li", "lI", "lii", "lII", ..., "s", "si", "sI", "sii", "sII" ..., "aq", "aqi", "aqI", "aqii", "aqII", ..., oder "k", "ki", "kI", "kii", "kII", ...) angegeben werden. Nicht-mischbare Flüssigkeiten oder Feststoffe werden entsprechend der Reihenfolge ihrer Dichte numeriert.

Das neue Symbol "≈" symbolisiert die wäßrige Phase, während das Symbol "∇" eine beliebige nicht-wäßrige Phase repräsentiert. Als Neuerung wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, auch die Kolloide als eigenständige Phase zu betrachten. Dabei wird eine kolloidale Verbindung durch das Symbol "◦" bzw. den Buchstaben "k" gekennzeichnet. Da ein Kolloid immer nur in Gegenwart eines Lösungsmittels existieren kann, ist bei einer kolloidalen Verbindung immer auch die Phase des Lösungsmittels als Postfix – also nach dem Symbol für die kolloidale Phase – anzugeben. Zum Beispiel wird ein Kolloid in wäßriger Phase durch "(kaq)" oder durch "◦≈" als ein solches gekennzeichnet.

Prinzipien bei der Phasenangabe. Gemäß der Definition {0₁₄} beschreibt die Reaktionsgleichung die experimentelle Durchführung eines chemischen Vorgangs. Beim Zusammenfügen der Edukte (vor dem Beginn der Reaktion) oder nach Beendigung einer Reaktion (vor dem Start des ersten Abtrennverfahrens) treten entweder homogene oder heterogene Gemische auf. Ein heterogenes Gemisch liegt dann vor, wenn innerhalb des Reaktionssystems Phasengrenzen auftreten. Diese sind makroskopisch an der unstetigen Änderung physikalischer Größen zu erkennen¹⁵². Beispielsweise ändert sich der Brechungsindex in einer grob-dispersen Öl-Wasser-Emulsion an der Phasengrenze zwischen Öl und Wasser. Bei einem homogenen Gemisch sind solche unstetigen Änderungen der physikalischen Eigenschaften innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen und Dimensionstoleranzen der

¹⁵² Man beachte, daß die Phasigkeit eines Gemisches durch die Meßmethodik bestimmt wird und somit nicht eindeutig definiert ist. Durch die Einführung der kolloidalen Phase ergibt sich aber, daß in einem heterogenen Gemisch die Bereiche mit homogener Phasigkeit größer als einige zehn Mikrometer sein müssen. Damit ergibt sich, daß ein heterogenes Gemisch schon mit bloßem Auge bzw. mit einer einfachen Lupe zu erkennen ist.

angewandten Meßverfahren nicht nachweisbar, so daß in einer homogenen Phase keine Phasengrenze erkennbar ist. Bei homogenen Gemischen, also bei kolloidfreien Lösungen, kann man auf die Phasenangaben verzichten, denn die Information über die Phase leitet sich bei den Reaktionsbedingungen aus der Charakterisierung des Lösungsmittels ab.

Die Angabe der Phase bei einer Molekülformel beschreibt, in welcher Phase die jeweilige Verbindung hauptsächlich vorliegt bzw. gelöst ist. (Die Phasenangabe zu einer Verbindung in der Reaktionsgleichung spezifiziert in der Regel aber nicht den Aggregatzustand des Reinstoffes unter den herrschenden Reaktionsbedingungen.) Bei den Edukten beziehen sich die Phasenangaben immer auf jenen Zustand, der direkt vor Beginn der Reaktion – also direkt nach der Vermengung bzw. Vermischung des letzten Eduktes – geherrscht hat. Bei der Phasenangabe der Produkte gilt entsprechend jener Zustand als Bezugspunkt, welcher nach Beendigung der Reaktion vorgelegen hat. Eine präparative Reaktion ist dann als beendet anzusehen, wenn mit dem ersten Abtrennungsschritt begonnen wird. Bei kontinuierlich durchgeführten Reaktionen – zum Beispiel bei einer Reaktion in einem Rührkessel mit kontinuierlicher Eduktzuführung und kontinuierlicher Produktgemischentfernung – beziehen sich alle Phasenangaben auf jenen Zeitraum, bei welchem sich im Reaktionssystem ein quasi-stationäres Fließ- bzw. auch Reaktionsgleichgewicht eingestellt hat.

Wahl der Notationsform. In der Reaktionsgleichung können die Phasen entweder als Piktogramme oder als Buchstaben kodiert werden. Aus kognitiven Gründen sollte die Wahl der Notationsform von den Formeldarstellungen in der Reaktionsgleichung abhängig gemacht werden. Bei den "Buchstaben-reichen" Bruttoformeln oder ähnlichen Formeldarstellungen sind die Piktogramme zu bevorzugen. Bei den "Skizzen-reichen" Konstitutionsformeln oder bei ähnlichen Formeldarstellungen sollten die Phasen durch nach der Formel tiefgestellten Buchstaben spezifiziert werden.

Durch diese Beachtung des unterschiedlichen Aussehens von Formeldarstellung und Phasenangabe wird nach Erkenntnissen der kognitiven Psychologie¹⁵³ die Unterscheidung zwischen den inhaltlich verschiedenen Angaben erleichtert. Um in einer Reaktionsgleichung mit Konstitutionsformeln die Phasenangabe schon auf den ersten Blick aufzufinden, sollte der Buchstabe der Phasenangabe¹⁵⁴ zusätzlich eingeklammert werden. Mit der Klammerung wird die Phasenangabe gegenüber der Formeldarstellung ausgezeichnet, und sie läßt sich so leicht von jeder Formel unterscheiden. Damit wird die Reaktionsgleichung insgesamt leichter lesbar. Eine analoge Argumentation gilt für die Verwendung der piktographischen Phasenangaben bei Buchstaben-reichen Formeldarstellungen. In Abbildung 1102 ist die Syntax der

¹⁵³ ANDERSON, S. 48-78

¹⁵⁴ Die Phasenangabe ist grundsätzlich als tiefgestellter Index nach der Molekülformel aufzuführen.

Phasenangaben mit Hilfe der Backus-Naur-Form definiert, während in Tabelle 1₁₀₃ die Bedeutung der einzelnen Phasenangaben stichwortartig vorgestellt wird.

Neue Symbole. Der Vollständigkeit halber ist für die nicht-wässrige Phase das neue Piktogramm "∇" und für eine wässrige Phase das neue Piktogramm "≈" definiert worden. In dieser Arbeit werden auch die kolloidalen Teilchen mit ihren mesoskopischen Eigenschaften als eine eigenständige Phase betrachtet. Dies wird jedoch erst im nachfolgenden Unterkapitel begründet werden. Für die kolloidale Phase werden in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung die neuen Symbole "k" und "o" definiert¹⁵⁵. Da ein Kolloid nie ohne Lösungsmittel existieren kann, darf die Angabe der kolloidalen Phase nur in Kombination mit der Phasenangabe eines Lösungsmittels verwendet werden. Das Symbol der kolloidalen Phase ist der Phasenangabe des Lösungsmittels immer voranzustellen. Beispielsweise wird ein Kolloid, welches von mesoskopischer Größenordnung ist und sich in einer wässrigen Lösung befindet, in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung als "(kaq)" bzw. als "(o≈)" angegeben.

Phase = "(" Buchstabenphase ")" | Buchstabenphase | Piktophase ●

Buchstabenphase = ["k"] ("s" [Ziffer] | "l" [Ziffer] | "g" | "aq") ●

Piktophase = ["o"] ("↓" | "↑" | "∇" | "≈") ●

Abbildung 1. Syntax der Phasenangaben, wobei zwischen den Piktogrammen und den Abkürzungen durch Buchstaben gewählt werden kann. Das neue Symbol der kolloidalen Phase ist immer nur in Kombination mit der Phasenangabe des Lösungsmittels zu verwenden (zum Beispiel: "kaq", "(kaq)" oder "o≈" für eine kolloidale Phase in wässriger Lösung)¹⁵⁶.

Anwendung der Phasensymbole. Die Phasenangabe wird gemäß des Syntaxdiagramms der Reaktionsgleichung aus Abbildung 0₃₁ hinter der Molekülformel als tief gestellter Index angegeben. Als Beispiel sei hier das Kohlenmonoxid angeführt, welches in der Reaktionsgleichung als CO_(g), als CO_g oder als CO_↑ anzugeben ist. Um ein schnelles Auffinden der Phasenangaben (zum Beispiel bei der Verwendung von Konstitutionsformeln innerhalb der Reaktionsgleichung) zu ermöglichen, ist in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung

¹⁵⁵ In den klassischen Reaktionsgleichungen ist für die wässrige und die nicht-wässrige Phasen bisher kein Symbol vorgesehen gewesen. Bei der Beschreibung von Reaktionen in homogener Lösung waren derartige Angaben auch redundant. Durch die zusätzliche Definition der kolloidalen Phase wurde die Definition der piktographischen Symbole für die wässrigen und nicht-wässrigen Flüssigkeiten jedoch notwendig.

¹⁵⁶ Ich wurde darauf hingewiesen, daß man im Englischen ein Kolloid als "colloid" bezeichnet. Da sich auch in der Chemie Englisch als Wissenschaftssprache etabliert hat, sollte man eingedenk dieser Sprachvorherrschaft bei der Festlegung der Notation die Abkürzung "c" bevorzugen. Da ich jedoch das gradlinige, kantige, Grenzensetzende "k" im Vergleich mit dem runden, schlappen, diplomatischen "c" als schöner und ausdrucksstärker erachte, schlage ich trotz der englischen Sprachvorherrschaft als Abkürzung für die kolloidale Phase die Abkürzung "k" vor, denn in der Sprache "Reaktionsgleichung" ist die Ästhetik und die Symbolik wichtiger als die Nationalität.

das Einklammern der Phasenangaben per Definition erwünscht. Weiterhin gilt, daß innerhalb einer Reaktionsgleichung grundsätzlich nur eine Darstellungsform für die Phasenangaben verwendet werden darf. Entweder ist die Phase piktographisch oder durch den Buchstaben oder aber durch den eingeklammerten Buchstaben anzugeben, um durch die Einheitlichkeit der Darstellungsform und somit die Lesbarkeit der Reaktionsgleichung zusätzlich zu erhöhen. Für die Wahl der Darstellungsform sollte man aus kognitiven Gründen, wie oben schon erwähnt, bei Bruttoformeln die Piktogramme und bei zeichnerisch anspruchsvollen Formeln die eingeklammerten Buchstaben für die Notation einer Phase bevorzugen. Bei Berücksichtigung dieser Regel verbessert sich die Lesbarkeit der Reaktionsgleichung wegen der besseren Unterscheidbarkeit von Formeldarstellung und Phasenangabe.

Tabelle 1. Stichwortartige Beschreibung der Symbole der Phasenangaben, wobei bei der kolloidalen Phase immer das Lösungsmittel als Trägerphase zusätzlich anzugeben ist.

Buchstabe	Piktogramm	Bedeutung
s	↓	feste Phase inklusive der flüssigen Kristalle (zum Beispiel die smektische oder nematische Phase)
l	∇	flüssige Phase inklusive der Gele
aq	≈	wäßrige Phase, Salzlösungen, konzentrierte Säuren oder Basen
g	↑	Gasphase inklusive des Plasmazustands und der überkritischen Phase
k	◦	kolloidale Phase von mesoskopisch kleinen Teilchen (10 nm < Durchmesser < 1 µm) oder mesoskopische Raumbereiche (zum Beispiel die Oberfläche eines Ziegler-Natta-Katalysators), wobei zusätzlich das Lösungsmittel als Trägerphase anzugeben ist.

Bedeutung der Phasenangaben. Im englischen Sprachraum haben sich die Abkürzungen "g" für ein Gas, "l" für eine Flüssigkeit (engl.: liquid), "s" für eine Feststoff (engl.: solid) und "aq" für wäßrige Lösungen (lat.: aqua) eingebürgert. Zur Gasphase werden in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung auch die überkritische Phase sowie der Plasmazustand gezählt. Zu den Feststoffen zählen in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung auch die Phasen der flüssigen Kristalle¹⁵⁷. Zu den wäßrigen Lösungen werden auch hochkonzentrierte Salzlösungen sowie hochkonzentrierte Säuren und Basen gerechnet.

Die hier neu eingeführte Abkürzung "k" repräsentiert die kolloidale Phase und lehnt sich als Abkürzung an den Begriff "Kolloid bzw. kolloidale Phase" an. Zur kolloidalen Phase werden dabei sowohl die Kolloide selbst als auch die Oberflächen von Festkörpern gezählt,

¹⁵⁷ Flüssige Kristalle werden zum Beispiel bei LCD-Anzeigen (engl.: liquid crystal display) verwendet.

sofern sich die Reaktionsgleichung auf Oberflächenreaktionen mit mesoskopischen Ausmaß bezieht, wie dies zum Beispiel bei den Reaktionen an Festbettkatalysatoren der Fall sein kann.

Als Alternative zur Buchstabennotation verwendet man insbesondere bei ionischen Reaktionsgleichungen in wässriger Phase bzw. bei Bruttoreaktionsgleichungen eine piktographische Notation. Dabei gilt, daß, wenn eine Reaktion im Lösungsmittel abläuft, alle Verbindungen und Ionen ohne Phasenangabe per Definition molekular-dispers im Lösungsmittel Wasser gelöst sind. Alle Feststoffe werden in derartigen Reaktionsgleichungen durch einen nach unten gerichteten Pfeil " $\downarrow$ " gekennzeichnet. Der Pfeil " $\downarrow$ " symbolisiert dabei den Sedimentationsprozeß eines Feststoffes in der Lösung. Gase werden entsprechend durch einen nach oben gerichteten Pfeil " $\uparrow$ " gekennzeichnet. Der Pfeil " $\uparrow$ " symbolisiert dabei den Effekt des Ausgasens.

Wenn sich bei einer chemischen Reaktion in wässriger Phase eine mit Wasser nicht-mischbare Flüssigkeit bildet und somit ein heterogenes Gemisch zweier Flüssigkeiten entsteht, dann ist in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung jeder Verbindung eine Phase zuzuordnen. Dadurch wird angegeben, in welcher Phase die jeweilige Verbindung hauptsächlich vorliegt. Wenn die Verbindung hauptsächlich in der nicht-wässrigen Phase vorliegt, so ist dafür entweder das neue piktographische Symbol " ∇ " oder aber der Buchstabe "l" zu verwenden. Das Symbol¹⁵⁸ " ∇ " stellt symbolisch eine Flüssigkeit in einem Behältnis dar. Für die Verbindungen, die hauptsächlich in der wässrigen Phase vorliegen, verwendet man in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung entweder das neue Symbol " $\approx$ " oder aber die Abkürzung "aq". Durch das piktographische Symbol " $\approx$ " werden (wegen meines aktuellen Wunsches nach Urlaub) für mich Wasserwellen am Meeresstrand¹⁵⁹ symbolisiert.

Für die Kolloide wird als Piktogramm der offene Kreis " $\circ$ " vorgeschlagen. Der Kreis symbolisiert ein kleines, "weißes", kolloidales Teilchen, welches von den "schwarzen" Molekülen des Lösungsmittels umgeben ist¹⁶⁰. Mit diesem Bild wird gleichzeitig deutlich, daß mit der kolloidalen Phase immer auch das Lösungsmittel anzugeben ist. Als Beispiel sei hier die Notation eines Kolloids in einer nicht-wässrigen Phase angeführt. Diese wird in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung entweder durch die Buchstaben "kl" oder durch die Piktogramme " $\circ\nabla$ " angegeben. (Ein kollidal in einem Feststoff gelöster Stoff ist dementsprechend entweder als "ks" oder als " $\circ\downarrow$ " anzugeben.)

¹⁵⁸ Dieses Symbol entstammt eigentlich der Mathematik und bedeutet "Für alle gilt". Mit der Abwandlung "Für alle nicht-wässrigen Lösungsmittel gilt" sollte sich das neue Notationszeichen leicht elaborieren lassen. (Elaboration ist die wissenschaftliche Umschreibung für eine "Eselsbrücke".)

¹⁵⁹ Das Symbol entstammt wiederum eigentlich der Mathematik und bedeutet "ungefähr gleich". Dieses Zeichen läßt sich auch über den ernsthafteren Satz "alle wässrigen Systeme sind ungefähr gleich" elaborieren.

¹⁶⁰ Dieses Zeichen wird eigentlich in der Mathematik als Operatorsymbol verwendet, wobei der Operator zwei Variablen miteinander verknüpft. Unter dieser Elaborationsmöglichkeit erinnert der offene Kreis immer daran, daß ein Kolloid immer mit einem Lösungsmittel verknüpft ist.

Numerierung der Phasen in heterogenen Gemischen. Wenn zwei Flüssigkeitsphasen nicht miteinander mischbar sind, so sind grundsätzlich alle Phasenangaben mittels der abkürzenden Buchstaben anzugeben¹⁶¹. Die mehrfach auftretenden Phasen werden mit "kleinen" oder "großen" römischen Zahlen ("si", "sii", ..., "sI", "sII", ... "li", "lii", ..., "II", "III", ... "aqi", "aqii", ..., "aqI", "aqII", ..., gi, gii, ..., gI, gII, ..., ki, kii, ..., kI, kII, ...) numeriert.

Die Numerierung der wäßrigen Phasen, der flüssigen Phasen und der Gasphasen mag an dieser Stelle auf den ersten Blick überflüssig erscheinen. Man beachte jedoch, daß die Phasenangaben sich nur auf den Zeitraum vor und nach der Reaktion beziehen. Wenn es also im Rahmen einer Reaktion nicht zu einer Durchmischung der jeweiligen Phasen kommt und eine mehr oder minder scharfe (von Diffusionsprozessen abgesehen) Phasengrenze vor und nach der Reaktion bestehen bleibt, so ist im Rahmen der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung von zwei Phasen zu sprechen.

Als Beispiel für eine Reaktion mit zwei wäßrigen Phasen sei an dieser Stelle nur auf den Nitrat-Nachweis durch die Ringprobe¹⁶² verwiesen, bei welcher eine Phasengrenze zwischen einer wäßrigen Nitrat-haltigen Lösung und einer konzentrierten Schwefelsäure-Lösung besteht. Auch bei Reaktionen in der Gasphase ist eine Phasengrenze denkbar. Erinnert sei hier nur an die "scharfe" Grenze zwischen der Bunsenbrennerflamme und der Umgebungsluft. Da auch der Plasmazustand der Gasphase zugerechnet wird, muß in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung zwischen der Gasphase in der Flamme und der Gasphase der Umgebungsluft unterschieden werden.

4.1.1. Begründung der neuen Definition der kolloidalen Phase

Kolloide werden nach dieser Arbeit in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung als eigenständige Phase betrachtet. Dies findet seine Begründung darin, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines kolloidalen Reinstoffes sich von den Eigenschaften der entsprechenden makroskopischen Verbindung unterscheiden.

Die Ursache dafür liegt, gemessen an der Größe eines Atoms, in der kleinen räumlichen Ausdehnung der Kolloide bzw. der mesoskopischen Oberflächen. Die Physik spricht neomodisch von mesoskopischen Systemen und meint eigentlich kolloidale Systeme. Die physikalischen Eigenschaften der mesoskopischen Systeme werden wesentlich durch quantenmechanische Effekte mitbestimmt. An Hand von Literaturzitaten wird gezeigt, daß die kolloidale Phase bzw. die Kolloide mit den mesoskopischen Systemen identisch sind.

Da die Physik der mesoskopischen Systeme ein Zwitter der klassischen makroskopischen und der quantenmechanischen Systeme ist, steht zu erwarten, daß sich auch die chemischen Eigenschaften kolloidaler Systeme weder durch die quantenmechanische Beschreibung der Moleküle noch durch die thermodynamische Beschreibung der Stoffe hinreichend beschreiben lassen. Dieser Vermutung wird in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung durch die Definition der

¹⁶¹ Die einzige Ausnahme ist ein heterogenes Gemisch zwischen einer wäßrigen und einer nicht-wäßrigen Flüssigkeit. Dieses Gemisch läßt sich auch piktographisch darstellen.

¹⁶² ANORGANIKUM, S. 790-791

kolloidalen Phase Rechnung getragen werden. Am Beispiel einiger Fragen wird aufgezeigt, daß diese Vermutung für die Interpretation von biochemischen Vorgängen weitreichende Konsequenzen haben kann.

Definition der Kolloide. Das ABC-Chemielexikon¹⁶³ definiert die Kolloide wie folgt: "Kolloide, kolloid-disperse Systeme, Moleküle oder Aggregate, die sich aus etwa 10^3 bis 10^9 Atomen zusammensetzen. Es handelt sich dabei um Teilchen (Teilchendurchmesser 10^{-4} bis 10^{-7} cm [10 bis 10^4 Å]) oder um dünne Filme (Dicke < 100 nm). Kolloide nehmen eine Zwischenstellung zwischen den molekular-dispersen und den grob-dispersen Verteilungen ein. ..." Im weiteren Text des Zitats wird dann kurz auf die besonderen Eigenschaften der Kolloide eingegangen. Insbesondere wird die Unterscheidung zwischen Dispersionskolloiden (Bildung ausgehend von grob-dispersen Systemen, Zerkleinerungsverfahren) und Assoziationskolloiden (Bildung ausgehend von molekular-dispersen Systemen, zum Beispiel Tensidlösungen) hervorgehoben.

Definition mesoskopischer Systeme. In der neueren Zeit bemüht sich die Physik verstärkt um ein tiefergehendes Verständnis der Eigenschaften mesoskopischer Systeme, wie das folgende Zitat¹⁶⁴ zeigt: "Im Zuge voranschreitender Miniaturisierung elektronischer Bauelemente erschließt sich dem Festkörper-Physiker ein Grenzbereich, mesoskopische Physik genannt, in dem neuartige Phänomene von sowohl grundsätzlicher als auch technologischer Bedeutung auftreten. Grob gesprochen ist das Verhalten der Elektronen im makroskopischen Bereich, etwa in kommerziell erhältlichen elektronischen Bauelementen, weitgehend mit Hilfe klassischer Transporttheorien erklärbar. Andererseits ist seit den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts wohlbekannt, daß Elektronen in mikroskopischen Systemen wie Atomen und Molekülen durch eine komplexwertige Wellenfunktion beschrieben werden müssen. Hier führt die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit bestimmten Randbedingungen zu dem Ergebnis, daß nur diskrete Werte der Energie möglich sind. [Absatz] Mesoskopische Systeme, die in einem Zwischenbereich liegen, haben typische räumliche Abmessungen im Bereich von zehn Nanometern bis zu einigen Mikrometern [10^2 bis 10^4 Å]. In Experimenten bei tiefen Temperaturen, etwa unterhalb 1 K, zeigen solche Systeme bemerkenswerte Abweichungen vom klassischen Verhalten. ..."

Kolloide in biologischen Systemen. In beiden Textzitaten wird den mesoskopischen Systemen bzw. den kolloid-dispersen Systemen die ungefähr gleiche räumliche Größe zugeordnet. Die Kolloide sind also identisch mit den mesoskopischen Systemen. Daher sollten sich die Eigenschaften von kolloid-dispersen Systemen unter dem mesoskopischen Blickwinkel mit quantenmechanischen Modellen besser verstehen und erklären lassen. Dies gilt allgemein für jedes kolloidale System in einem Lösungsmittel. Insbesondere legt die Definition des

¹⁶³ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Kolloidchemie"

¹⁶⁴ U. Eckern, Phys. Unserer Zeit **25** (1994) 152-157

Kolloids es nahe, auch biologische Enzyme ab einem Molekulargewicht von zirka 100000 g/mol – dies entspricht zirka 10000 bis 15000 Atomen – als kolloidale Systeme zu interpretieren.

In diesem Zusammenhang sei auf einen Übersichtsartikel von Drost-Hansen¹⁶⁵ verwiesen. In diesem wird über die Idee von Deryagin berichtet, wonach die Strukturierung der Wassermoleküle in der Nähe von Grenzflächen (im Dimensionsbereich mesoskopischer Systeme) sich von der Strukturierung der Wassermoleküle inmitten der Flüssigkeit unterscheiden sollte. Als Beleg wird eine Vielzahl experimenteller Beobachtungen angeführt. Dabei ist auffällig, daß sich die zur Beschreibung des "Feststoffoberfläche-Wasser-Systems" herangezogenen Meßgrößen quasi diskontinuierlich in Abhängigkeit von der Temperatur ändern, obwohl man unter den Gesetzen der klassischen Physik eigentlich nur eine kontinuierliche Änderung der Meßgrößen erwartet hätte. Die Sprungtemperaturen der diskontinuierlichen Änderungen bzw. die Art der Änderung selbst ist dabei wesentlich von der angewandten Meßmethodik und von der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche abhängig. Unter dem Blickwinkel der mesoskopischen Systeme lassen diese Beobachtungen den Plausibilitätsschluß zu, daß es sich bei diesen diskontinuierlichen Änderungen wohl um quantenmechanische, System-spezifische Effekte handelt. Die fehlende Übereinstimmung zwischen den einzelnen Ergebnissen findet unter diesem Blickwinkel eine relativ einfache Deutung. Die beobachteten diskontinuierlichen Änderungen der jeweiligen Meßgrößen werden zum einen durch die chemische Art und zum anderen durch die physikalische Struktur der Oberfläche bestimmt. Selbst bei gleicher Oberfläche muß man jedoch mit verschiedenen Meßmethoden verschiedene Ergebnisse ermitteln dürfen, da die Meßmethodik unterschiedlich stark das jeweilige quantenmechanische System "Wasser-Grenzfläche" stört.

Wenn sich die obige Spekulation – die quantenmechanische Struktur des grenzflächen-nahen Wasser wird wesentlich durch die Struktur der Oberfläche und durch die von außen wirkenden Kräfte bestimmt – bestätigen läßt, so muß man zum Beispiel viele heterogene Reaktionen aus der "klassischen" Chemie und auch das Funktionsprinzip von Enzymen in biologischen Systemen neu interpretieren. Beispielsweise muß man der Zellmembran, vielen Enzym- und Proteinmolekülen und auch dem DNA-Molekül kolloidale, mesoskopische Eigenschaften zusprechen. Diese biologischen Kolloide bestimmen dann auf Grund ihrer chemischen Oberflächenstruktur die Eigenschaften und die Struktur des Grenzflächen-nahen Lösungsmittels Wasser. Unter diesem Blickwinkel eröffnet die Einführung der kolloidalen Phase eine Vielzahl von Fragen, die auf eine Antwort warten:

- Kann das Grenzflächen-nahe Wasser, gegebenenfalls mit Berücksichtigung einiger Besonderheiten, auf Grund seiner quantenmechanischen Eigenschaften als makroskopisches Analogon zum klassischen Molekül betrachtet werden?

¹⁶⁵ W. Drost-Hansen, Ind. Eng. Chem. **61** (No. 11) (1969) 10-47

- Welchen Einfluß hat das Grenzflächen-nahe Wasser auf die Löslichkeit von bestimmten Verbindungen?
- Könnte das Grenzflächen-nahe Wasser eine selektive Löslichkeit von bestimmten Verbindungen bedingen und inwieweit bestimmt diese selektive Löslichkeit die katalytische Selektivität von Enzymen¹⁶⁶?

¹⁶⁶ Als Schlußbemerkung sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Zahl der Allergiker in der Bundesrepublik zunimmt. Es ist dabei trivial festzustellen, daß es sich bei vielen Allergenen um Stoffe mit mesoskopischen Ausmaßen handelt. Als Beispiel sei hier nur auf die Pollen- und Hausstauballergien verwiesen. Eine tabellarische Übersicht über die Allergenklassen findet sich zum Beispiel bei FELLEBERG, S. 27-33.

4.2. Parameter für thermodynamische, kinetische und andere experimentelle Rahmenbedingungen

Die physikalischen Angaben zu einer Reaktion, wie zum Beispiel die Reaktionsenthalpie, können, getrennt durch einen Freiraum, nach der Reaktionsgleichung angegeben werden. Die nachgestellten Parameter charakterisieren in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung nur die Reaktion selbst, ohne den experimentellen Aufbau zu berücksichtigen. Die nachgestellten thermodynamischen und kinetischen Parameter bezeichnen also die Größen, die nach der Elimination aller experimentellen Störgrößen (z.B. Wärmeverluste durch die Wand bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie) allein der Reaktion zuzuordnen sind.

Alternativ können die quantitativen Größen aber auch als virtuelle "Energie"-Moleküle in eine Reaktionsgleichung integriert werden. Die "Energie"-Moleküle beschreiben dann die experimentell realisierten Rahmenbedingungen, die zum beschriebenen chemischen Vorgang führten. Beispielsweise beschreibt das "Energie"-Produkt Reaktionsenthalpie, wieviel Reaktionswärme im Reaktionssystem nach Beendigung der Reaktion (zum Beispiel ohne rechnerische Elimination der Wärmeverluste an der Gefäßwand) real im Reaktionssystem verblieben ist. Durch die "Energie"-Moleküle lassen sich auch viele präparative Nebenbedingungen quantitativ in die Reaktionsgleichung integrieren. Als Beispiel sei hier nur die Verwendung von energiereichem Licht bei Photolysen oder die reale Spannung in einer präparativen Elektrolysezelle genannt.

Charakterisierung der Reaktion und des Reaktionssystems. Viele Untersuchungen in der Chemie beschäftigen sich mit den Reaktionen im thermodynamischen oder kinetischen Kontext. Die erhaltenen Parameter können für die industrielle Umsetzung und/oder für die Optimierung bestimmter Synthesen und Verfahrensweisen von Interesse sein. Die Werte, die als theoretische Kenngrößen eine Reaktion charakterisieren, werden in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung grundsätzlich getrennt durch einen Leerraum nach der eigentlichen Reaktionsgleichung angegeben. Zusätzlich ist bei diesen Werten auch anzugeben, wie die Werte experimentell (zum Beispiel durch spektroskopische oder elektrochemische Methoden) bestimmt wurden. Auf die Notation der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden wird in einem späteren Kapitel noch detailliert eingegangen werden.

Wenn statt der eigentlichen Reaktion das gesamte Reaktionssystem durch einen Meßwert charakterisiert werden soll (z.B. durch die Spannungsdichte bei Elektrolysen oder durch die angewandte Lichtwellenlänge bei Photolysen), so sind diese Angaben als "Energie"-Moleküle direkt in der Reaktionsgleichung anzugeben. In der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung haben die bei den "Energie"-Molekülen angegebenen Zahlenwerte immer ein positives Vorzeichen, da sich das Vorzeichen implizit über die Stellung des "Energie"-Moleküls innerhalb der Reaktionsgleichung kodiert. In Abbildung 2₁₁₀ ist die Syntax der wichtigsten nachgestellten Parameter bzw. der "Energie"-Moleküle beschrieben. Die jeweiligen Nicht-Terminalworte "Thermodynamik" und "Kinetik" beziehen sich dabei auf das allgemeine Syntaxdiagramm zur Reaktionsgleichung (siehe Abbildung 0₃₁).

"Energie"-Molekül. Mit den "Energie"-Molekülen lassen sich in die Reaktionsgleichung nur Energie-bezogene Daten integrieren. Der numerische Wert eines "Energie"-Moleküls wird grundsätzlich als positiver Wert inklusive der Maßeinheit angegeben. Wenn dem Reaktionssystem bei einer chemischen Reaktion Energie (zum Beispiel Licht mit bestimmter Wellenlänge bei einer Photolyse oder die elektrische Stromdichte bzw. die Spannung bei einer Elektrolyse) zugeführt werden muß, so ist das entsprechende "Energie"-Molekül auf der Seite der Edukte anzugeben. Wenn dem Reaktionssystem Energie (zum Beispiel bei der Kühlung einer exothermen Reaktion oder bei der Lichtemission von Lumineszenz-Reaktionen) entzogen wird, so ist das "Energie"-Molekül auf der Seite der Produkte anzugeben.

```

Kinetik = "k1" = Wert ["Maßeinheit"] | "k-1" = Wert ["Maßeinheit"]
          | "K" = Wert | Sonstige •

Thermodynamik = <innerhalb der Reaktionsgleichung>Energie-Molekül
                | <abgesetzt von der Reaktionsgleichung>Reaktionseigenschaft •

Reaktionseigenschaft = "ΔHN" = Wert "kJ/mol" | "ΔG" = Wert "kJ/mol" | "EN" = Wert "V"
                     | Sonstige_Reaktionseigenschaft •

Energie-Molekül = "ΔHB(" Wert "kJ/mol") | "EB(" Wert "V") | "HB(" Wert "Gauss)"
                 | "λ(" Wert ("nm") | "cm-1") | "ν(" Wert "Hz)"
                 | Sonstiges_Energie-Molekül •
    
```

Abbildung 2. Beschreibung der Syntax für die Angabe physikalischer Kenngrößen der Reaktion oder des Reaktionssystems innerhalb von Reaktionsgleichungen, wobei auf Grund des Syntaxdiagramms der Reaktionsgleichung in Abbildung 031 lediglich die unter *Energie-Molekül* aufgezählten Verbindungen bei den Edukten und Produkten aufgeführt werden dürfen. (Die Aufzählung der *Energie-Moleküle* und *Reaktionseigenschaften* ist nicht vollständig.)

Nach dem allgemeinen Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung (siehe Abbildung 031) ist es formal zulässig, daß die gleiche Variable sowohl innerhalb der Reaktionsgleichung als "Energie"-Molekül als auch als nachgestellter Parameter angegeben wird. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, in der Reaktionsgleichung die Differenz zwischen dem theoretischen "Netto"-Wert und dem experimentell realisierten "Brutto"-Wert darzustellen. Um die Unterscheidung zwischen Brutto- und Netto-Wert noch eindeutiger zu gestalten, sollte man in Zweifelsfällen, wie dies in Abbildung 2110 angedeutet ist, das Energiesymbol entweder mit einem tiefgestellten "N" oder einem tiefgestellten "B" versehen. In Abbildung 3111 wird am Beispiel der reversiblen endothermen HI-Bildung aus H₂ und I₂ illustriert, wie sich das Aussehen einer Reaktionsgleichung jeweils ändern kann.

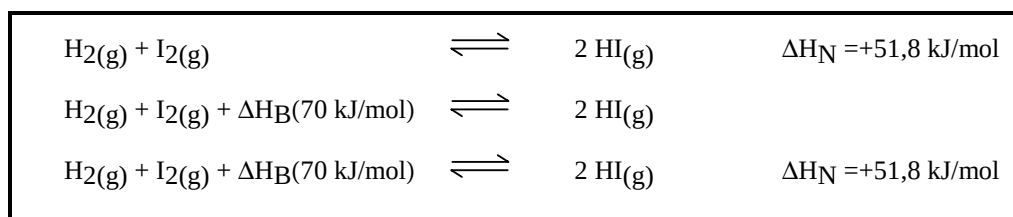


Abbildung 3. Aussehen der Reaktionsgleichung für die reversible endotherme Bildung von Iodwasserstoff aus den Elementen unter dem Aspekt der Enthalpieangabe, wobei in der oberen Gleichung die Enthalpie ΔH_{N} als reaktionsbezogener Parameter und in der mittleren die Enthalpie ΔH_{B} als (hypothetischer) systembezogener Parameter angegeben wird. In der unteren Reaktionsgleichung werden der reaktions- und der systembezogene Wert innerhalb einer Reaktionsgleichung miteinander verglichen¹⁶⁷.

Kinetische Daten in der Reaktionsgleichung. Für den kinetischen Kontext einer Reaktion interessiert insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Für die Benennung der Geschwindigkeitskonstanten gelten die üblichen Regeln¹⁶⁸, wonach die Nummer der Geschwindigkeitskonstanten als Index zum Buchstaben "k" aufgeführt wird. Die ganzzahlige Nummer ist dabei positiv, wenn die Geschwindigkeitskonstante sich auf eine Bildungsreaktion bezieht. Bei Rückbildungsreaktionen ist der tiefgestellte Index eine negative ganze Zahl.

Beim Koppelpfeil gilt diese Konvention für die Hauptreaktion. Die Geschwindigkeitskonstanten der verkoppelten Reaktionen erhalten die gleiche (positive) Nummer wie die Hauptreaktion, wobei die Geschwindigkeitskonstante der verkoppelten Reaktion mit einem Strich gekennzeichnet ist. Wenn einer Hauptreaktion mehrere verkoppelte Reaktionen zugeordnet sind, so sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten der verkoppelten Reaktionen entsprechend ihrer Aufzählungsreihenfolge durch einen, zwei oder mehr Striche zu kennzeichnen. Wie oben schon erwähnt, ist neben der Geschwindigkeitskonstante grundsätzlich bei den nachgestellten Parametern auch die Methodik des Nachweises bzw. der Messung anzugeben. (In Abbildung 3₁₁₁ wurde dies nicht berücksichtigt, weil die Nomenklatur der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden erst im späteren Kapitel definiert wird.)

Da die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion in den Lehrbüchern zur physikalischen Chemie meist mit dem Begriff des chemischen Potentials aus der Thermodynamik heraus hergeleitet wird, ist an dieser Stelle die Zuordnung der Gleichgewichtskonstanten zum Oberbegriff "Kinetik" vielleicht etwas unerwartet. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich jedoch auch unter dem Blickwinkel der Kinetik (Stichwort: mikroskopische Reversibilität von chemischen Reaktionen¹⁶⁹) ableiten. Wegen seiner theoretischen Charakterisierung ist es

¹⁶⁷ Die Differenz zwischen ΔH_{B} und ΔH_{N} kann zum Beispiel durch Wärmeverluste über die Gefäßwandung oder durch endotherme (und unberücksichtigt gebliebene) Nebenreaktionen bedingt sein.

¹⁶⁸ Zur Notation der Geschwindigkeitskonstanten: Pure Appl. Chem. **51** (1979) 1-42

¹⁶⁹ WEDLER, S. 746-747

formal notwendig, daß die Gleichgewichtskonstante dem Oberbegriff der Kinetik zugeordnet wird.

4.3. Reaktionsfolgen und bilanzierte Reaktionsgleichungen

Die Edukt- und Produktbilanzen ermöglichen die kompakte Darstellung des experimentellen Ablaufs einer mehrstufigen Reaktion. Die Verwendung der Edukt- und Produktbilanzen ist besonders dann sinnvoll, wenn, wie zum Beispiel bei einer mehrstufigen organischen Synthese, die einzelnen Reaktionsschritte durch die Isolierung eines Zwischenprodukts oder durch die Zugabe von neuen Edukten nach dem Abschluß eines Reaktionsschrittes formal voneinander abgegrenzt werden können. Formal werden in der Eduktbilanz die Stoffe aufgezählt, welche bei einem Reaktionsschritt dem Reaktionssystem zugefügt werden. In der Produktbilanz sind dagegen die Stoffe anzugeben, die nach Beendigung eines Reaktionsschrittes neu im Reaktionssystem erhalten wurden. Eine einzelne Edukt- und Produktbilanz für einen einzelnen Reaktionsschritt wird im folgenden nur noch kurz als Bilanz bezeichnet, wobei zwischen Bilanzen innerer und äußerer Reaktionsschritte zu unterscheiden ist. Da die Syntax der Bilanzen schon im allgemeinen Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung (siehe Abbildung 031) definiert wurde, findet sich in diesem Kapitel kein Syntaxdiagramm.

Bei inneren Reaktionsschritten wird das erhaltene Reaktionsgemisch direkt und ohne vorherige Reinigungsoperationen für den nächsten Reaktionsschritt weiter verwendet (zum Beispiel bei "Eintopf"-Reaktionen). Die Reaktionsbedingungen für einzelne Reaktionsschritte sind unterhalb der Verbindungen der Eduktbilanz aufzuführen. Die Reaktionsbedingungen können entweder vollständig angegeben werden oder aber es werden nur die Änderungen relativ zu einem Reaktionsspezifischen Standard aufgezählt. Der Reaktions-spezifische Standard ist dann auf dem Reaktionspfeil anzugeben.

Bei einem äußeren Reaktionsschritt wird das erhaltene Reaktionsgemisch vor der Verwendung im nächsten Reaktionsschritt mit Hilfe von Trennverfahren gereinigt. Mit dieser Reinigung sollen entweder bestimmte Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch entfernt oder aber isoliert werden. Bei einem äußeren Reaktionsschritt ist daher unter der Produktbilanz immer die angewandte Trennmethode¹⁷⁰ anzugeben. Wie beim inneren Reaktionsschritt auch sind beim äußeren Reaktionsschritt unterhalb der Eduktbilanz die Reaktionsbedingungen aufzuführen.

Die Numerierung der Bilanzen entspricht der Reihenfolge der Reaktionsschritte. Graphisch können die Bilanzen entweder ober- und unterhalb des Reaktionspfeils oder aber vor und hinter dem Reaktionspfeil positioniert sein. Eine Ausnahme stellt nur der Koppelpfeil dar. Bei diesem werden auf allen vier genannten Positionen entsprechende Bilanzen angegeben. Die ober- und unterhalb des Reaktionspfeils befindlichen Bilanzen beziehen sich auf die verkoppelte Reaktion, während die vor und hinter dem Koppelpfeil befindlichen Bilanzen zur Hauptreaktion gehören.

Die stöchiometrischen Koeffizienten in den Bilanzen beziehen sich immer auf die Gesamtreaktion. Dementsprechend sind alle Reaktionsschritte bei der Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten zu berücksichtigen. Demgegenüber beziehen sich die relativen empirischen Koeffizienten immer nur auf den einzelnen Reaktionsschritt.

¹⁷⁰ Der Versuch in dieser Arbeit, für die Trennverfahren eine kompakte systematische und einfache Notation zu entwickeln, muß bisher als gescheitert angesehen werden. Im weiteren Text werden einige Hinweise gegeben, wie man den Zeitraum überbrücken kann, bis eine einfache und kompakte Notation der Trennverfahren zur Verfügung steht.

Bei der Aufzählung der Verbindungen in den Bilanzen sind für den experimentellen Bezug zwischen Verbindungsaufzählung und Zugabereihenfolge prinzipiell die gleichen Regeln zu beachten, die schon für einfache Reaktionen im Kapitel über die Reihenfolge der Aufzählung der Moleküle definiert wurden. Um aber den Bezug zwischen Experiment und Bilanz immer gewährleisten zu können, mußten die einfachen Regeln an einigen Stellen erweitert werden. Eine Erweiterung definiert für die Bilanzen die virtuelle Verbindung *Mix*. Mit *Mix* wird das Reaktionsgemisch eines Reaktionsschrittes bezeichnet, welches im nachfolgenden Reaktionsschritt zu einer Vorlage dazu gegeben wird. Weiter ist die Einführung des Minuszeichens "–" notwendig gewesen, um in der Produktbilanz die Verbindungen angeben zu können, die bei einem äußeren Reaktionsschritt aus dem Produktgemisch entfernt wurden und somit für den nachfolgenden Reaktionsschritt nicht mehr zur Verfügung stehen. Wenn dagegen einer Verbindung in der Eduktbilanz das Minuszeichen vorangestellt ist, so bedeutete dies, daß die so gekennzeichnete Verbindung als Reinstoff aus dem vorherigen Reaktionsgemisch isoliert wurde.

Statt als bilanzierte Reaktionsgleichung kann eine mehrstufige Reaktion auch als Reaktionsfolge dargestellt werden. Die beiden Darstellungsformen unterscheiden sich lediglich in einigen formalen Kriterien – wie zum Beispiel in der Zahl der Reaktionspfeile. Prinzipiell läßt sich aber eine bilanzierte Reaktionsgleichung immer uneindeutig in eine Reaktionsfolge umformen.

Allgemeines zu den Bilanzen und Reaktionsfolgen. Bei der Beschreibung einer organischen Synthese will der Autor einer Reaktionsgleichung meist nicht eine einzelne Reaktion beschreiben, sondern er will nur schematisch den Gang der mehrstufigen Synthese darstellen. Bei einer derartigen mehrstufigen Synthese wird eine bestimmte Zielverbindung über mehrere Zwischenprodukte synthetisiert. Zur kompakten Beschreibung der Synthese sind daher Edukt- und Produktbilanzen zu verwenden, die im folgenden nur noch als Bilanzen bezeichnet werden.

Statt als bilanzierte Reaktionsgleichung (= Reaktionsgleichung mit Bilanzen) läßt sich die mehrstufige Synthese alternativ aber auch als Reaktionsfolge darstellen. Die Reaktionsfolge enthält die gleichen Informationen wie die bilanzierte Reaktionsgleichung; die Unterscheidung zwischen den beiden Beschreibungsformen ist lediglich formaler Natur. Ein offensichtliches Unterscheidungsmerkmal ist die Zahl der Reaktionspfeile, da eine bilanzierte Reaktionsgleichung immer nur genau einen Reaktionspfeil aufweist, während in einer Reaktionsfolge mindestens zwei Reaktionspfeile angegeben sind. Da beide Beschreibungsformen die gleichen Informationen enthalten, läßt sich eine bilanzierte Reaktionsgleichung immer uneindeutig in eine Reaktionsfolge umwandeln. Auf das formale Vorgehen bei der Umformung wird am Ende dieses Kapitels noch eingegangen werden. Da sich aus der bilanzierten Reaktionsgleichung uneindeutig die Reaktionsfolge ableiten läßt, werden im folgenden lediglich die bilanzierten Reaktionsgleichung und die Umformungsregeln detaillierter diskutiert.

Graphische Position der Bilanzen. Nach dem Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung in Abbildung 0₃₁ können die Bilanzen unter- bzw. oberhalb des Reaktionspfeils oder aber direkt vor bzw. hinter dem Reaktionspfeil angegeben werden. In der Abbildung 4₁₁₄ ist schematisch dargestellt, welche Positionen ober- und unterhalb des Reaktionspfeils die Edukt- und Produktbilanzen innerhalb der Reaktionsgleichung einnehmen können und auf welche

Bestandteile der Reaktionsgleichung sich die hier eingeführten Begriffe wie zum Beispiel Eduktbilanz beziehen. In der Abbildung 5₁₁₅ sind die Position der Edukt- und Produktbilanzen vor bzw. hinter dem Reaktionspfeil angegeben, wobei in der Abbildung verallgemeinernd und schematisch auch gezeigt wird, in welcher allgemeinen Form eine Reaktionsfolge darzustellen ist. Bei der Darstellung von mehrstufigen Reaktionen in einer Reaktionsgleichung oder in einer Reaktionsfolge sollte man die Bilanzen wegen der besseren Lesbarkeit grundsätzlich vor und hinter dem Reaktionspfeil angeben. (Es sei an dieser Stelle schon erwähnt, daß der Koppelpfeil eine Ausnahme darstellt, da bei dem Koppelpfeil alle vier Positionen für die Angabe der Bilanzen verwendet werden.)

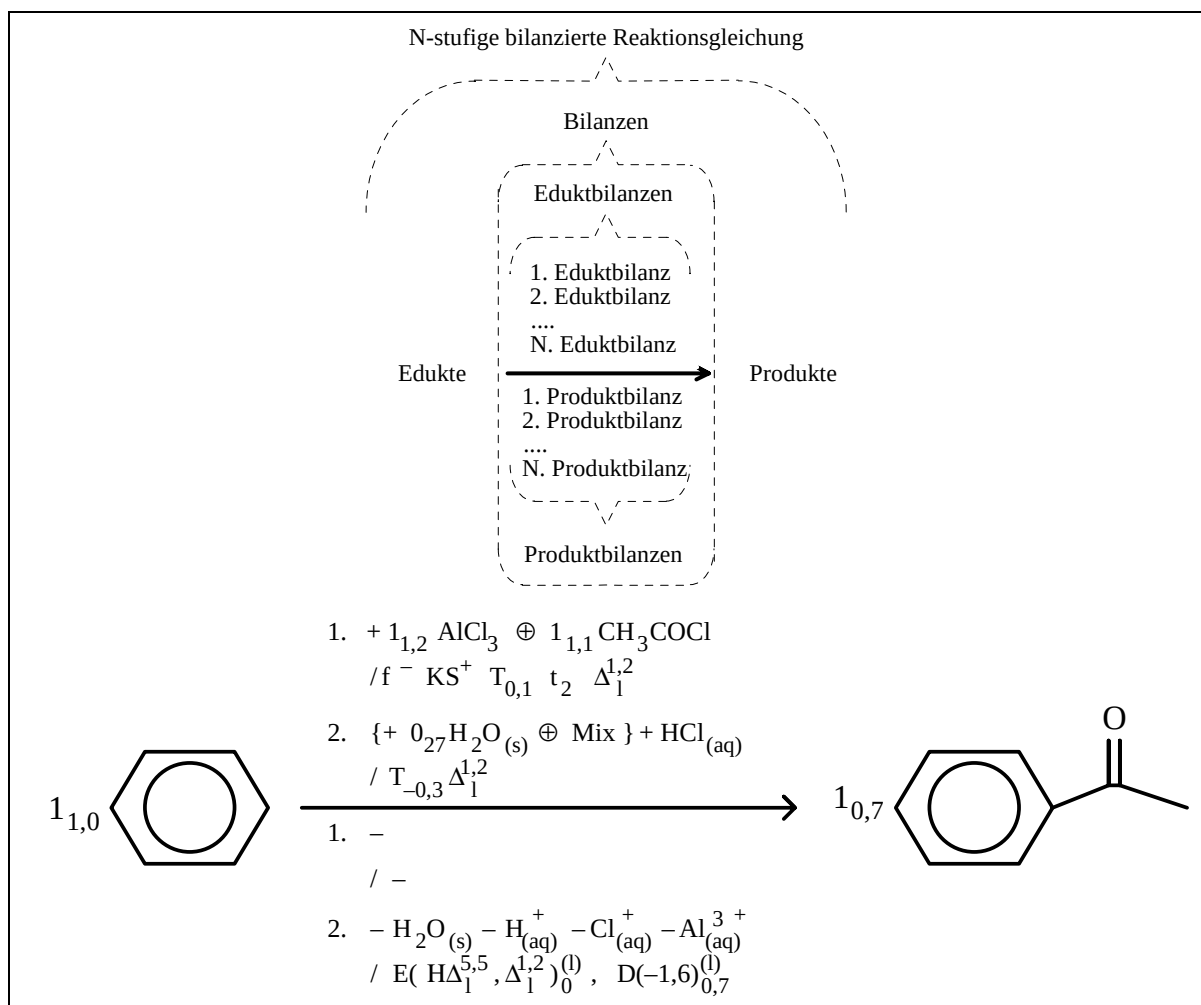


Abbildung 4. Position der Edukt- und Produktbilanzen in der Reaktionsgleichung, wenn die Bilanzen ober- und unterhalb des Reaktionspfeils angegeben werden (mit formaler Zuordnung der hier verwendeten Begriffe zu den einzelnen Bestandteilen in der Reaktionsgleichung und mit Anwendung des Formalismusses auf das im folgenden noch angeführte Beispiel der Acetophenonsynthese).

Beispiel einer mehrstufigen Reaktion. Im Abstract und auch im vorangegangenen Text wurde schon ohne explizite Definition der Begriff der mehrstufigen Reaktion verwendet. Bei einer mehrstufigen Reaktion handelt es sich immer um eine mehrstufige Synthese, die es zum

Ziel hat, durch die zeitlich kontrollierte Zugabe von Edukten und die kontrollierte Abtrennung von Nebenprodukten während der Synthese diese in die Richtung eines bestimmten Produkts zu lenken. Diese Mehrstufigkeit darf nicht mit einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus verwechselt werden, bei welchem der Experimentator keinen direkten Einfluß auf die jeweilige Zusammensetzung des Reaktionsgemisches während der Reaktion hat.

Nach dieser eher abstrakten Definition sei als Beispiel die zweistufige Synthese der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Essigsäurechlorid zu Acetophenon¹⁷¹ genannt. Bei dieser gibt man im ersten Reaktionsschritt trockenes Benzol, wasserfreies Aluminiumchlorid und Essigsäurechlorid in stöchiometrischen Mengen zusammen. Im Rahmen des Acylierungsmechanismus bildet sich ein stabiler Aluminiumchlorid-Acetophenon-Komplex, der nach Beendigung der Acylierungsreaktion im zweiten Reaktionsschritt durch portionsweise Zugabe des Reaktionsgemisches zu vorgelegtem Eis zerstört wird. Das freigesetzte Acetophenon wird anschließend aus der wäßrigen Phase extrahiert und durch eine fraktionierte Destillation gereinigt und isoliert.

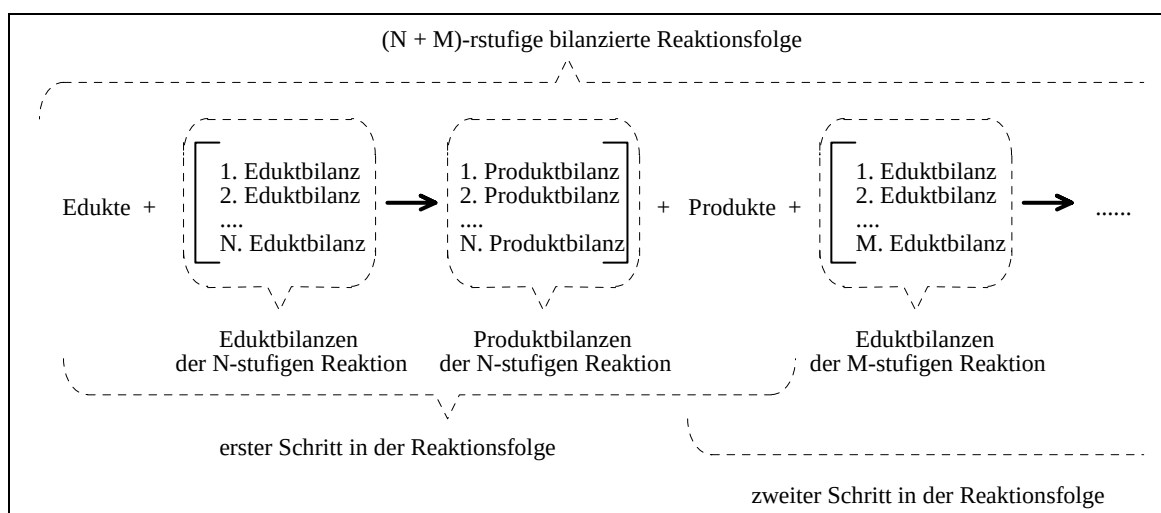


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Position der Edukt- und Produktbilanzen vor und hinter dem Reaktionspfeil in einer (bilanzierten) Reaktionsfolge bzw. in einer einfachen bilanzierten Reaktionsgleichung (mit formaler Zuordnung der verwendeten Begriffe zu den Gleichungsbestandteilen).

Äußere und innere Reaktionsstufe. Eine einfache Reaktion kann qualitativ als Abfolge [Eduktzugabe¹⁷²-Durchmischung-Reaktion-Abtrennung] beschrieben werden. Derartige Reaktionen haben die Stufigkeit Eins. Im Gegensatz zu diesen einstufigen Reaktionen handelt es sich bei der obigen Synthese von Acetophenon um eine *innere* zweistufige Reaktion, da diese qualitativ durch die Abfolge [Eduktzugabe-Durchmischung-Reaktion-Eduktzugabe-

¹⁷¹ BEYER, S. 505-506; ORGANIKUM, S. 325-326

¹⁷² Statt Eduktzugabe ist vielleicht der Begriff des Eduktzusammengabe prägnanter: der Begriff der Eduktzugabe wurde wegen seiner Kürze bevorzugt.

Durchmischung-Reaktion-Aufarbeitung] beschrieben¹⁷³ wird. Jede Abfolge von [Eduktzugabe-Durchmischung-Reaktion], die vor dem Schritt der Aufarbeitung eingeschoben wird, erhöht die *innere* Stufigkeit einer Reaktion um Eins.

Im Unterschied zu einer *inneren* zweistufigen Reaktion ist eine *äußere* zweistufige Reaktion durch die qualitative Abfolge [Eduktzugabe-Durchmischung-Reaktion-Aufarbeitung-Eduktzugabe-Durchmischung-Reaktion-Aufarbeitung] gegeben. Analog zur inneren Stufigkeit erhöht sich die äußere Stufigkeit um Eins, wenn die qualitative Abfolge der Synthese um die Abfolge [Eduktzugabe-Durchmischung-Reaktion-Aufarbeitung] erweitert wird. Der Unterschied zwischen der inneren Stufigkeit und der äußeren Stufigkeit besteht darin, daß beim inneren Reaktionsschritt der Aufarbeitungsschritt in der Abfolge fehlt¹⁷⁴.

Nach dem Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung in Abbildung 031 ist unterhalb der Produktbilanz eine Trennmethodik anzugeben¹⁷⁵, wobei diese Angabe zur Unterscheidung zwischen äußeren und inneren Reaktionsschritten dient¹⁷⁶. Bei angegebener Trennmethodik wird ein äußerer Reaktionsschritt, bei fehlender Angabe wird ein innerer Reaktionsschritt beschrieben.

Edukt- und Produktbilanzen beim Koppelpfeil¹⁷⁷. Nach der Definition des Koppelpfeils verknüpft dieser zwei verschiedene Reaktionszentren in einer Reaktionsgleichung. Es können entsprechend bei einer mehrstufigen Reaktion die zugesetzten Verbindungen eines Reaktionsschrittes entweder auf das Reaktionszentrum der Hauptreaktion oder auf das Reaktionszentrum der verkoppelten Reaktion wirken. Bei jedem Reaktionsschritt wird sowohl der Hauptreaktion als auch der verkoppelten Reaktion eine Edukt- und eine Produktbilanz zuge-

¹⁷³ Für die Abfolge gilt dabei, daß der Zeitraum zwischen zwei Eduktzugaben lang ist gegenüber der Zeit, die für die eigentliche Reaktion und die Durchmischung benötigt wird.

¹⁷⁴ Wie sich später noch zeigen wird, läßt sich ein äußerer Reaktionsschritt auch dann noch erkennen, wenn der Autor einer Reaktionsgleichung auf die Angabe der Trennmethodik verzichtet hat. Weiter muß per Definition bei den Produktbilanzen mit Hilfe der Verknüpfungszeichen angegeben werden, ob ein Produkt aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Wenn also in einer Produktbilanz nur die einfachen Pluszeichen "+" verwandt wurden, so wird damit ein innerer Reaktionsschritt beschrieben, denn jedes andere Verknüpfungszeichen impliziert die Isolierung oder Abtrennung von Verbindungen – und damit einen äußeren Reaktionsschritt.

¹⁷⁵ Das Notationsschema der Trennmethodik wird später noch in einem eigenen Kapitel diskutiert werden.

¹⁷⁶ Die in einem späteren Kapitel noch vorzustellenden Notation der Trennmethodik ist bisher nicht optimal, das heißt, eine Abfolge von angewandten Trennverfahren läßt sich bisher noch nicht einfach und kompakt angeben. Damit ergibt sich unangenehmerweise, daß man bis jetzt in der bilanzierten Experiment-orientierten Reaktionsgleichungen nur an Hand der Verknüpfungszeichen innerhalb der Bilanzen einen inneren Reaktionsschritt von einem äußeren Reaktionsschritt unterscheiden kann.

¹⁷⁷ Der Koppelpfeil beschreibt – wie im Kapitel über die Reaktionspfeile angegeben – den Verlauf von zwei stöchiometrisch eindeutig definierten, voneinander abhängigen Reaktionen an zwei verschiedenen Reaktionszentren. Im Rahmen einer mehrstufigen Präparation ist es sehr unwahrscheinlich, daß alle Reaktionsschritte Einfluß auf die gleichen Reaktionszentren nehmen. Man sollte daher, wenn im Rahmen einer mehrstufigen Präparation eine Koppelreaktion auftritt, die Versuchbeschreibung als Reaktionsfolge kodieren – mit der Koppelreaktion als einen separaten Reaktionsschritt.

wiesen¹⁷⁸. Formal ist die Bilanz der Hauptreaktion vor und hinter dem Koppelpfeil anzugeben, während die Bilanz der verkoppelten Reaktion ober- und unterhalb des Koppelpfeils aufgeführt wird. Weiterhin werden die Reaktionsbedingungen und die eventuell durchgeführten Trennmethode in der Regel bei der Bilanz der Hauptreaktion angegeben. Auch sollte man bei der Darstellung der Bilanzen darauf achten, daß die einzelnen Bilanzen formal durch eckige Klammern von den "eigentlichen" Edukten und Produkten der Hauptreaktion bzw. der verkoppelten Reaktion abgegrenzt sind. In Abbildung 6¹¹⁷ (linke Hälfte) ist das Aussehen einer mehrstufigen Koppelreaktion am Beispiel einer schematischen Reaktionsgleichung dargestellt.

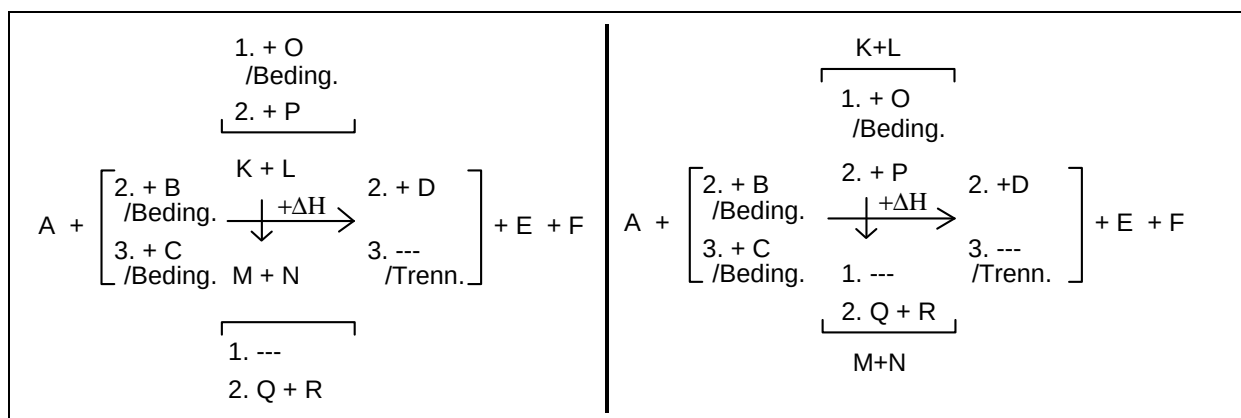


Abbildung 6. Schematische Darstellung einer Koppelreaktion (Enthalpieübertragung) mit Edukt- und Produktbilanzen in der syntaktisch formal korrekten (links) und in der nach der Ausnahmeregel zulässigen Form.

Wenn man die Definition der Syntax des Koppelpfeils (siehe Abbildung 034) und die Definition der Syntax der Reaktionsgleichung (siehe Abbildung 031) korrekt anwendet, so leidet darunter die Lesbarkeit der Reaktionsgleichung. Nach formaler Anwendung der beiden Definitionen müßte man beim Koppelpfeil die Edukt- und Produktbilanzen über den eigentlichen Edukten und Produkten der verkoppelten Reaktion angeben. Die mangelnde Lesbarkeit findet ihre Ursache in der Art und Weise, wie das menschliche Gehirn eine Definition erlernt.

In der ersten Lernphase, wenn eine Definition einem Menschen noch wenig geläufig ist, wird er sich die wörtliche Beschreibung der Definition ins Gedächtnis rufen. Die Beschreibung wird direkt auf das jeweilige Problem angewandt. Nach einiger Zeit erreicht der Mensch die zweite Lernphase¹⁷⁹. Hier wird die wörtliche Definition zunehmend durch

¹⁷⁸ Aus dieser Notation ergibt sich das Problem, daß eine zugesetzte Verbindung entweder auf das Reaktionszentrum der Hauptreaktion oder aber auf das Reaktionszentrum der verkoppelten Reaktion wirken kann. Für die Zuordnung muß man in diesem Fall auf experimentelle Beobachtungen und auf chemische Überlegungen zurückgreifen.

¹⁷⁹ Die Untergliederung des Lernprozesses in einzelne Lernphasen dient nur der formalen Abgrenzung verschiedener Lernprozesse. In einem realen Lernprozeß können die einzelnen Lernphasen nicht voneinander getrennt werden, sondern je nach Lernfortschritt gehen die Lernphasen fließend ineinander über.

frühere Erfahrungen ersetzt¹⁸⁰. In Bezug auf die äußere Form der Reaktionsgleichung bedeutet dies, daß die Lesegeschwindigkeit einer Reaktionsgleichung zunehmend durch frühere Erfahrungen bestimmt wird. Wenn eine bestimmte Definition, von wenigen Ausnahmen abgesehen, durch eine einfachere Regel ersetzt werden kann, so können die Erfahrungen dazu führen, daß die Ausnahmen immer schwerer verständlich werden und eventuell sogar überhaupt nicht mehr zur Kenntnis genommen werden – als Beispiel für die Relevanz derartiger Einstellungseffekte sei hier nur auf die Entwicklungsgeschichte des Koppelpfeils verwiesen.

Statt der durch das Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung festgelegten Notation kann man für die Aufstellung einer bilanzierten Reaktionsgleichung fast immer auch die Regel anwenden, daß die Bilanzen einer mehrstufigen Reaktion immer beim Reaktionspfeil angegeben sind. Diese Regel gilt auch für die Bilanzen der Hauptreaktion des Koppelpfeils. Lediglich die Bilanzen der verkoppelten Reaktion genügen dieser einfachen Regel nicht und werden ausnahmsweise anders positioniert. Nach formaler Anwendung der bisherigen Syntax dürfen eigentlich nur ober- und unterhalb des Koppelpfeils die "eentlichen" Edukte und Produkte der Koppelreaktion in den Bilanzen angegeben werden. Das heißt, die "eentlichen" Edukte und Produkte sind formal immer direkt beim Koppelpfeil anzugeben. Im linken Teil der Abbildung 6₁₁₇ ist die formal korrekte (nach der bisherigen Syntax) Form am Beispiel einer schematischen Reaktionsgleichung dargestellt. Im Laufe der Zeit, wenn man sich an die neue Form der Darstellung der Reaktionsgleichungen gewöhnt hat, kann diese formal korrekte Darstellung beim Lesen wegen der oben beschriebenen einfachen Regel und wegen der damit verbundenen Einstellungseffekte zu Schwierigkeiten führen. Daher ist in der Definition {2₁₁₈} eine Ausnahmeregel für die Form von bilanzierten Koppelreaktionen angegeben¹⁸¹.

In einer bilanzierten Koppelreaktion dürfen entgegen der Syntaxdefinition der Reaktionsgleichung die Bilanzen der verkoppelten Reaktion auch direkt dem Koppelpfeil zugeordnet werden, wobei die Bilanzen der verkoppelten Reaktion durch eckige Klammern von den "eentlichen" Edukten und Produkten abzutrennen sind, die oberhalb bzw. unterhalb der Bilanzen aufgeführt werden.

{2}

Numerierung der Edukt- und Produktbilanzen. Die Numerierung hat mehrere Funktionen zu erfüllen. Zum einen wird durch die Numerierung festgelegt, welche Eduktbilanz und Produktbilanz zu einem bestimmten Reaktionsschritt gehört. Diese Möglichkeit der Zuordnung ist insbesondere bei Koppelreaktionen wichtig, da bei diesen alle vier möglichen

¹⁸⁰ Der Ersetzungsvorgang der wörtlichen Definition durch die Erfahrungen kann zu Fehlern führen, da die eigentliche wörtliche Definition immer weniger beachtet wird. Solche Fehler müssen nicht unbedingt immer nachteilig sein. Dieser Fehlertyp hat mich beispielsweise zu der neuen Definition des Koppelpfeils geführt.

¹⁸¹ Durch die Ausnahmeregelung für die Koppelreaktion wird die syntaktisch formal korrekte Darstellung der Reaktionsgleichung jedoch nicht verboten. Beide Formen der Darstellung sind somit korrekte Ausdrücke der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung.

Positionen für die Bilanzen verwendet werden (siehe Abbildung 6₁₁₇). Weiterhin wird durch die Numerierung die Reihenfolge der Reaktionsschritte festgelegt. Auch ist eine Bilanz durch die vorangestellten Nummern schon auf den ersten Blick als eine solche zu erkennen, da die eckigen Klammern allein eine Bilanz nicht eindeutig als eine solche kennzeichnen¹⁸².

Reaktionsbedingungen. In der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung sind (siehe Abbildung 6₁₁₇) unterhalb der Eduktbilanz – also unter den Verbindungen der Eduktbilanz – die Reaktionsbedingungen des jeweiligen Reaktionsschritts anzugeben. Zusätzlich dürfen die Reaktionsbedingungen der Gesamtreaktion gemäß des Syntaxdiagramms in Abbildung 0₃₁ unterhalb (bzw. oberhalb) des Reaktionspfeils angegeben werden. Diese formale Eigenschaft kann dazu verwendet werden, die Darstellung der Reaktionsgleichung einer mehrstufigen Reaktion unter Beachtung der nachfolgenden Konvention kompakter und lesbarer zu gestalten. Dazu betrachtet man die beim Reaktionspfeil angegebenen Reaktionsbedingungen als reaktionsinternen Standard, der gleichermaßen für alle Reaktionsschritte gilt. Unter der Eduktbilanz sind dann nur noch die Abweichungen relativ zu diesem Standardzustand anzugeben.

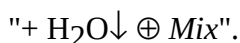
Bei der Definition des reaktionsinternen Standards sollte man jedoch nicht immer die kompakteste Darstellungsform wählen. Vielmehr sollte man zwischen der Kompaktheit und Lesbarkeit abwägen. Wenn beispielsweise jeder Reaktionsschritt einer mehrstufigen Reaktion unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde, so ist es in diesem Falle sinnvoll, diese Inertgas-Atmosphäre als Reaktions-internen Standard zu definieren. Wenn dagegen bei einer fünfstufigen Reaktion in drei verschiedenen Temperaturbereichen gearbeitet wurde, so ist dann die Definition eines Reaktions-internen Temperaturstandards verwirrend und unsinnig.

Reihenfolge und Verknüpfungszeichen in den Bilanzen. Im Kapitel über die Reihenfolge der Molekülformeln wurde schon vorgeschlagen, durch die Aufzählungsreihenfolge der Edukte und Produkte in der Reaktionsgleichung die Reihenfolge der Eduktzugabe bzw. der Produktentfernung nachzuzeichnen. Weiter wurde das Kroneckerplus "⊕" als neues, zusätzliches Verknüpfungszeichen definiert, welches die portionsweise Zugabe von Edukten bzw. die kontinuierliche Abtrennung von Produkten gegen die Zugabe "in einem Guß" bzw. die Entfernung durch eine nachgeschaltete Trennmethodik abgrenzt. Um diesen experimentellen Bezug auch für bilanzierte Reaktionsgleichungen mehrstufiger Reaktionen verfügbar zu machen, müssen diese Regeln um den Begriff *Mix* und um das Minuszeichen "–" als neues Verknüpfungszeichen erweitert werden.

Begriff "Mix". Im genannten Beispiel der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Essigsäurechlorid zu Acetophenon (siehe dazu auch Abbildung 4₁₁₄) wird im zweiten Reaktionsschritt das erhaltene Reaktionsgemisch vorsichtig portionsweise auf vorgelegtes Eis ge-

¹⁸² Man denke an die Darstellung von Übergangszuständen innerhalb von Reaktionsmechanismen, bei welchen der Übergangszustand durch eckige Klammern eingeschlossen wird.

gossen. Um nun in der zweiten Bilanz die experimentelle Zugabereihenfolge angeben zu können, wird die "virtuelle Verbindung" *Mix* definiert¹⁸³. Mit *Mix* wird das Reaktionsgemisch¹⁸⁴ bezeichnet, welches bei einer Reaktion aus dem vorherigen Reaktionsschritt erhalten wurde und im nächsten Reaktionsschritt zu einer Vorlage hinzugefügt wird. Im dem Beispiel der Friedel-Crafts-Acylierung hat die Eduktaufzählung in der zweiten Eduktbilanz folgendes schematische Aussehen:



Minuszeichen. Bei einem äußeren Reaktionsschritt wird unterhalb der Produktbilanz (bzw. unterhalb der in der Produktbilanz aufgezählten Verbindungen) die Trennmethodik angegeben. Durch die Aufarbeitung werden entweder bestimmte Verbindungen aus dem nach der Reaktion erhaltenen Reaktionsgemisch entfernt, welche wegen der Abtrennungsoperation im nächsten Reaktionsschritt nicht mehr für Reaktionen zur Verfügung stehen; oder aber es wird ein Stoff aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch isoliert, welcher als Reinstoff direkt beim nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wird. Um in der Produktbilanz deutlich machen zu können, welche Stoffe, bedingt durch die Trennmethodik, für den nächsten Reaktionsschritt nicht mehr zur Verfügung stehen, wird den abgetrennten Verbindungen in der Produktbilanz das Minuszeichen "-" vorangestellt.

Bei einer mehrstufigen Reaktion ist aber auch der Fall denkbar, daß eine Verbindung, die schon im ersten äußeren Reaktionsschritt gebildet wurde, erst im n-ten äußeren Reaktionsschritt vom Produktgemisch abgetrennt wurde. In diesem Fall ist die Verbindung in der Produktbilanz des ersten Reaktionsschritts ganz normal mit einem Pluszeichen zu versehen. Im n-ten Reaktionsschritt wird diese Verbindung dann nochmals aufgeführt, wobei der Verbindung dann ein Minuszeichen voranzustellen ist. Um zu verdeutlichen, daß die Verbindung sich nicht erst im n-ten Reaktionsschritt gebildet hat, wird dieser Verbindung zusätzlich der stöchiometrische Koeffizient Null zugeordnet.

Wenn durch die Trennmethodik bei einem Reaktionsschritt aus dem Reaktionsgemisch ein bestimmtes Zwischenprodukt isoliert wurde, welches im nächsten Reaktionsschritt als Reinstoff eingesetzt wird, ist in der Produktbilanz jeder Verbindung mit Ausnahme der isolierten ein Minuszeichen "-" oder ein Kroneckerplus " $\oplus$ " voranzustellen¹⁸⁵. Um in der Bilanz des nachfolgenden Reaktionsschritts deutlich zu machen, daß das isolierte Zwischenprodukt als Reinstoff eingesetzt wurde, wird die Formel des Zwischenprodukts in der Eduktbilanz des nächsten Reaktionsschritts nochmals aufgeführt. Dabei ist dem Zwischenprodukt der stöchiometrische Koeffizient sowie *zusätzlich* das Minuszeichen voranzustellen.

¹⁸³ Der Begriff *Mix* wurde schon im Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung (Abbildung 031) eingeführt.

¹⁸⁴ Von einem Reaktionsgemisch kann nur dann *nicht* gesprochen werden, wenn aus dem Reaktionsgemisch des vorangegangenen Reaktionsschrittes eine definierte Verbindung isoliert wurde.

¹⁸⁵ Bei vielen organischen Synthesen ist diese Vorgehensweise (Reaktion, Isolierung des Zwischenprodukts, Reaktion, Isolierung des Zwischenprodukts, ...) der Regelfall.

Wenn beispielsweise bei einem Reaktionsschritt ein Zwischenprodukt als Reinstoff isoliert und im nächsten Reaktionsschritt zum vorgelegten Gemisch *zugetropft* wird, hat die Eduktbilanz folgendes Aussehen:

"... [2. ... – $\oplus$ Formel_des_Zwischenprodukts +... Pfeil ...".

Stöchiometrischer und relativer empirischer Koeffizient. Ein weiteres Problem beim Aufstellen einer bilanzierten Reaktionsgleichung besteht in der Zuordnung der stöchiometrischen Koeffizienten. Für die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung beziehen sich die stöchiometrischen Koeffizienten immer auf die Gesamtreaktion. Diese umfaßt alle Reaktionsschritte. Im Kapitel über die stöchiometrischen Koeffizienten ist ein Algorithmus vorgestellt worden, wie aus mehreren Reaktionsgleichungen (bzw. mehreren Reaktionsschritten) die stöchiometrischen Koeffizienten der Gesamtreaktion eindeutig bestimmt werden (siehe Abbildung 044). Im folgenden wird daher nur noch gezeigt, wie man die Bilanzen einer bilanzierten Reaktionsgleichung wieder zurück zu den Reaktionsgleichungen der einzelnen Reaktionsschritte umwandeln kann. Die Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten für Einzelreaktionen aus der Gesamtreaktion sollte einfach möglich sein.

Im Gegensatz zu den stöchiometrischen Koeffizienten bezieht sich der relative empirische Koeffizient immer nur auf den Formelumsatz eines einzelnen Reaktionsschritts. Wenn für einen Reaktionsschritt die Ausbeute des Zwischenprodukts nicht bestimmt werden konnte, oder wenn gar das Zwischenprodukt (zum Beispiel bei den sogenannten Eintopf-Reaktionen) nicht bekannt ist, so ist grundsätzlich von vollständiger Umsetzung pro Formelumsatz auszugehen. Für den relativen empirischen Koeffizienten gelten ansonsten die schon genannten Regeln.

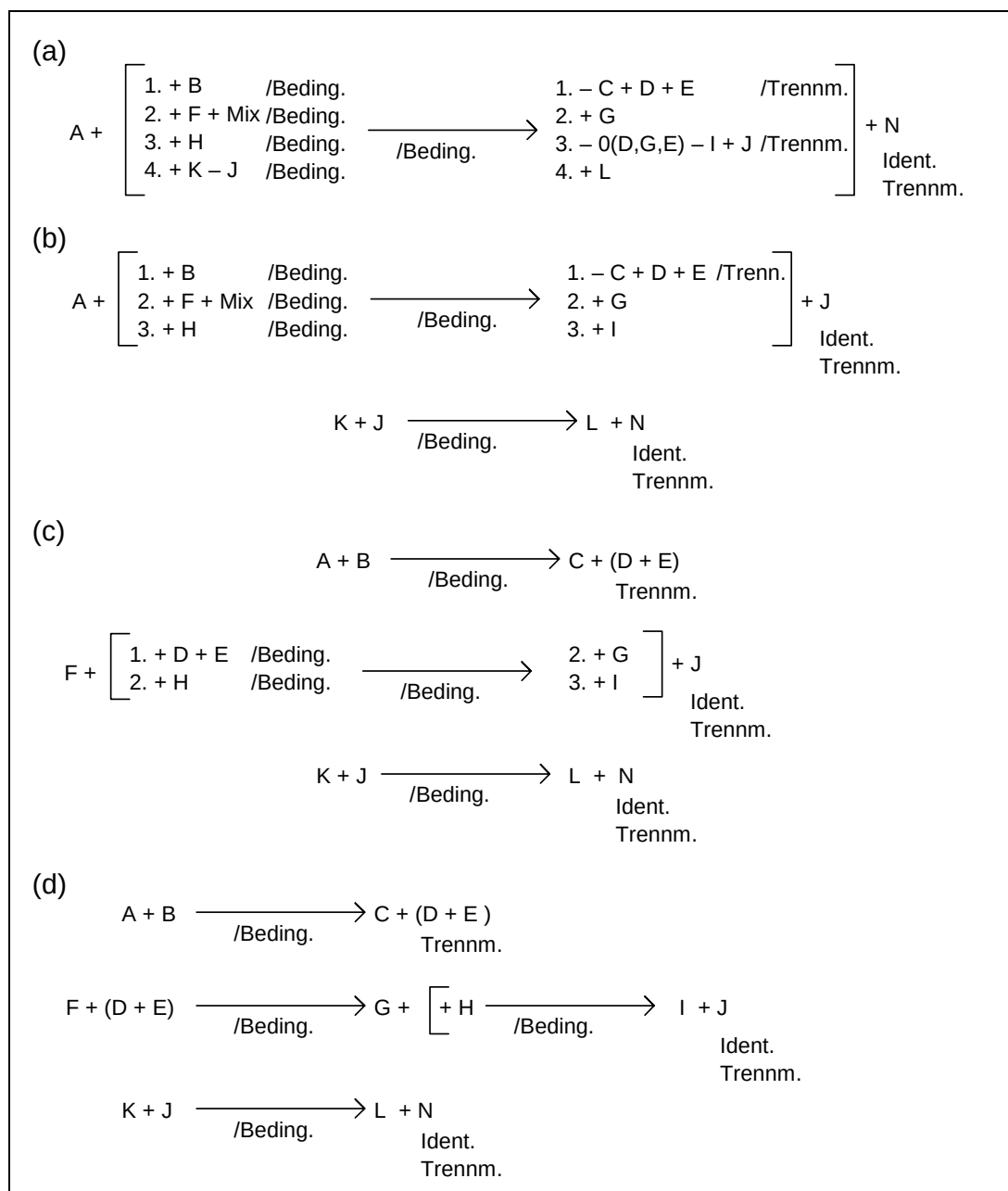


Abbildung 7. Schrittweise Auflösung einer allgemeinen, bilanzierten Reaktionsgleichung (a) in die einzelnen Reaktionsschritte durch die schrittweise Berücksichtigung (b) der äußeren isolierenden, (c) der äußeren reinigenden und (d) der inneren Reaktionsschritte (Abkürzungen: Beding. = (Reaktions-)Bedingungen; Ident. = Identifizierung; Trennm. = Trennmethodik). – Der innere Reaktionsschritt unter (d) ließ sich lediglich als Reaktionsfolge darstellen.

Umwandlung der Bilanzen in Einzelgleichungen. In Abbildung 7₁₂₂ ist exemplarisch die schrittweise Umformung einer bilanzierten Reaktionsgleichung in die Einzelreaktionen in allgemeiner Form dargestellt. Für die Umformung unterscheidet man zwischen den Bilanzen äußerer und innerer Reaktionsschritte. Ein innerer Reaktionsschritt liegt vor, wenn unter der entsprechenden Produktbilanz keine Angaben zur Trennmethodik gemacht wurden¹⁸⁶. Die

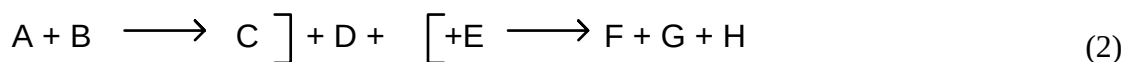
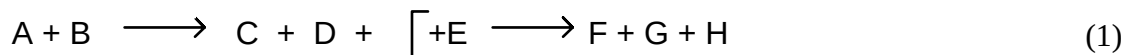
¹⁸⁶ Bezüglich der Identifizierung innerer Reaktionsschritte ohne Trennmethodenangabe siehe **Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹¹⁶.

äußeren Reaktionsschritte untergliedert man für die Umformung der bilanzierten Reaktionsgleichung in die Einzelreaktionen in isolierende (Isolierung von Zwischenprodukten) und reinigende (Entfernung von Stoffen aus dem Reaktionsgemisch) Reaktionsschritte.

Für den ersten Schritt der Transformation der bilanzierten Reaktionsgleichung hin zu den Einzelreaktionen berücksichtigt man nur die isolierenden Reaktionsschritte. Damit zerfällt die bilanzierte Reaktionsgleichung, wie der Übergang von Teil (a) zu Teil (b) in Abbildung 7₁₂₂ zeigt, in eine¹⁸⁷ (oder mehrere) separate Reaktionsgleichung(en), wobei jede neue Reaktionsgleichung noch Bilanzen enthalten kann. Die Bilanzen der transformierten Reaktionsgleichungen beschreiben aber nur noch innere und/oder reinigende Reaktionsschritte.

Beim zweiten Transformationsschritt löst man nun die neu erhaltenen Reaktionsgleichungen nach den reinigenden äußeren Reaktionsschritten auf. In Abbildung 7₁₂₂ beschreibt der Übergang von Teil (b) zu Teil (c) diese Art der Transformation. Wiederum kann jede neue Reaktionsgleichung noch Bilanzen enthalten, da bei der zweiten Transformation die inneren Reaktionsschritte unberücksichtigt geblieben sind. Dieses werden dann im dritten und letzten Transformationsschritt in die entsprechenden Einzelreaktionen umgewandelt. In Abbildung 7₁₂₂ führt diese dritte Transformation von Teil (c) zu Teil (d). Dabei läßt sich der innere Reaktionsschritt nur in eine Reaktionsfolge umgewandeln.

Reaktionsfolgen. Die Reaktionsfolgen in Abbildung 7₁₂₂ und in Abbildung 0₄₄ unterscheiden sich in einem wichtigen Detail. In den allgemeinen schematischen Gleichungen (1₁₂₃) und (2₁₂₃) ist dieser Unterschied, der in der fehlenden bzw. zusätzlichen Klammer nach dem ersten Reaktionspfeil besteht, nochmals hervorgehoben:



Eine Gemeinsamkeit beider Gleichungen ist die eckige Klammer in Gleichung (2₁₂₃), die auch in der Gleichung (1₁₂₃) vorhanden ist. Die gemeinsame Klammer "[" grenzt formal die Edukte, die beim zweiten Reaktionsschritt dem Gemisch zugesetzt wurden, von den Produkten ab, die aus dem ersten Reaktionsschritt erhalten wurden¹⁸⁸. Mit anderen Worten, die Klammer "[" grenzt formal die Eduktbilanz des zweiten Reaktionsschritts von der Produktbilanz des ersten Reaktionsschritts ab.

Gleichung (1₁₂₃) beschreibt eine zweistufige inneren Reaktionsfolge, Gleichung (2₁₂₃) eine zweistufige äußere Reaktionsfolge. Diese Unterscheidung wird durch die in Gleichung (1₁₂₃) fehlende Klammer "]" ermöglicht. Diese grenzt die Produkte, welche im zweiten Reak-

¹⁸⁷ Die Reaktionsgleichung enthält keinen äußeren, isolierenden Reaktionsschritt.

¹⁸⁸ Für die Angabe der Verbindungen nach bzw. vor den eckigen Klammern gelten bezüglich der Reihenfolge und der Verknüpfungszeichen die gleichen Regeln, die auch bei den Bilanzen zu beachten sind.

tionsschritt zur Reaktion gebracht werden, von den Produkten ab, die nach dem ersten Reaktionsschritt auf Grund der angewandten Trennmethodik aus dem Reaktionssystem entfernt wurden. Die Klammer erfüllt also die analoge Funktion wie zum Beispiel das Minuszeichen "-" in den Produktbilanzen.

4.4. Reaktionsbedingungen

Die Reaktionsbedingungen werden in der Literatur – wenn überhaupt – oberhalb bzw. unterhalb des Reaktionspfeils angegeben. Zu den Reaktionsbedingungen zählen die Angaben über das Lösungsmittel, über die Reaktionstemperatur, über den Reaktionsdruck, über die atmosphärischen Bedingungen im Reaktionssystem (zum Beispiel die "Inertgas"-Atmosphäre oder die Abwesenheit von Wasser), über den Einfluß von Licht auf die Reaktion, über die Wechselwirkung mit anderen Feldern (zum Beispiel elektrische oder magnetische Felder), über die Katalysatoren sowie über die Dauer der Reaktion (bzw. die Verweilzeit im Reaktor). In der klassischen Form der Reaktionsgleichungen wird in der Literatur bei den Reaktionsbedingungen manchmal auch die Ausbeute des Zielerprodukts aufgeführt. Auch wird manchmal die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion oberhalb bzw. unterhalb des Reaktionspfeils angegeben, obwohl Geschwindigkeitskonstante und Ausbeute nicht zu den Reaktionsbedingungen im eigentlichen Sinne zählen.

In den meisten Reaktionsgleichungen werden, wenn überhaupt Angaben gemacht werden, die Reaktionsbedingungen nur teilweise und meist willkürlich berücksichtigt. Ursächlich dafür ist unter anderem wohl die Tatsache, daß die Form der Angabe der Reaktionsbedingungen nur unzureichend standardisiert ist und daß damit die Form der Darstellung an den kognitiven Wahrnehmungsprozeß und an den Verstehensprozeß beim Menschen nur schlecht angepaßt ist. Im folgenden wird die Syntax und die bisherige Form der Angabe der Reaktionsbedingungen vorgestellt. Als Konsequenz auf die festgestellten kognitiven Schwächen der bisherigen Notation wird im nachfolgenden Unterkapitel eine Standardisierung für die Form der Angabe der Reaktionsbedingungen vorgeschlagen.

Syntax der Reaktionsbedingungen. Im wesentlichen bestimmen die Edukte einer Reaktion, welche Produkte man erhalten kann. Die Ausprägung der Reaktion, die zu den Produkten führt, wird jedoch auch durch die Reaktionsbedingungen entscheidend mitbestimmt, so daß eigentlich die Angaben zu den Reaktionsbedingungen in einer Reaktionsgleichung nie fehlen sollten. In Abbildung 8₁₂₅ wird die Syntax der Reaktionsbedingungen sowohl für die klassische Reaktionsgleichung als auch für die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung definiert. In der Tabelle 2₁₂₆ werden für die klassische Reaktionsgleichung die Darstellungsformen der einzelnen Angaben zu den jeweiligen Reaktionsbedingungen offengelegt. (Die Form der Angaben zu den Reaktionsbedingungen in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung wird erst in den Tabellen 3₁₃₅, 4₁₄₀ und 5₁₄₇ vorgestellt.)

Bedingungen = Reaktionsbedingungen [*Geschwindigkeitskonstante*] •

Reaktionsbedingungen = {Detailangabe} | Schema •

Detailangabe = ((*Lsgm.*) | ("pH" *pH-Wert*)) | (("T =" *Temp.*) | ("reflux"))
 | *p* | *Gas* | "dry" | *Kat.* | *hν* | *t* | *Ausbeute* •

Schema = {Boolesche_Beding.} {metrische_Beding.} [{*Lsgm._Notation*}] •

Boolesche_Beding. = ("i" | "w" | "v" | "μ" | "ε" | "KH" | "KM" | "KO" | "KE" | "KS" | "?")
 <hochgestellter Exponent>("+" | "-" | "0") •

metrische_Beding. = ("p" | "t" | "T") <tiefgestellter Index>*Zahl* •

Lsgm._Notation = Lösungsmittel | wäßriges_System •

wäßriges_System = "aq" <hochgestellter Exponent>*pH-Wert*
 <tiefgestellter Index>*pI-Wert* •

Lösungsmittel = ((("["H"]["Δ"]["Π"]["R"]["+"] | "-"] ")) | ("X(" *Bruttoformel* ")"))
 <hochgestellter Exponent>*Ξ-Wert* <tiefgestellter Index>*Phase* •

Abbildung 8. Syntax der Reaktionsbedingungen, wobei zwischen der "klassischen" Form (Detailangabe) und der in dieser Arbeit neu vorgeschlagenen Kurz-Notation (Schema) unterschieden wird (Im Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung in Abbildung 031 ist die Position der Reaktionsbedingungen innerhalb der Reaktionsgleichung mit dem Nicht-Terminalwort *Bedingungen* definiert; der *pI-Wert* ist hier definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Ionenstärke).

Zu den Reaktionsbedingungen zählen Angaben über das Lösungsmittel, über die Reaktionstemperatur, über die Atmosphäre und den Druck im Reaktionssystem, über den Einfluß von Licht, über die Katalysatoren bzw. Inhibitoren sowie über die Reaktionszeit (bzw. Verweilzeit). In der "klassischen Form" der Reaktionsgleichung wird von manchen Autoren auch die Ausbeute den Reaktionsbedingungen formal zugeordnet¹⁸⁹. In der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung bleibt es formal zulässig, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer Reaktion bei den Reaktionsbedingungen mit angegeben wird¹⁹⁰, während die Ausbeute wegen der Neudefinition des relativen empirischen Koeffizienten nicht mehr zu den Reaktionsbedingungen zählt.

¹⁸⁹ In der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung ist eine Zuordnung der Ausbeute zu den Reaktionsbedingungen überflüssig, da diese Funktion schon durch den relativen empirischen Koeffizienten erfüllt wird.

¹⁹⁰ Auch in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung sollte die Angabe der Geschwindigkeitskonstanten bei den Reaktionsbedingungen beibehalten werden. Dies ist insbesondere deswegen wichtig, weil die Bedeutung der relativen empirischen Koeffizienten davon abhängig ist, ob die Reaktion im kinetischen Kontext oder im nicht-kinetischen Kontext formuliert wurde. Durch die Angabe der Geschwindigkeitskonstanten wird der Reaktionsgleichung eindeutig ein kinetischer Kontext zugeordnet.

Tabelle 2. Die klassische Darstellungsform der Reaktionsbedingungen mit Beschreibung der Darstellungsform und deren Standardzustände, sofern diese definiert sind. (Die Spaltenangaben bei *Variable* bezeichnen die Terminalworte im Syntaxdiagramm der Abbildung 8₁₂₅.)

Reaktionsbedingungen	Variable	Darstellungsform	Standardzustand (bei fehlender Angabe)
Lösungsmittel	Lsgm	Bruttoformel	nicht definiert
	pH	pH-Wert	nicht definiert
Reaktionstemperatur	T	numerischer Wert	Raumtemperatur ($\approx 298\text{K}$)
	"reflux"	"reflux" (die Reaktionstemperatur entspricht dem Siedepunkt des Lösungsmittels)	oder oft auch unbestimmt
Inertgas	Gas	Bruttoformel	Umgebungsluft des Labors
	"dry"	"dry" (Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß)	
Druck	p	Druckangabe	1 atm = 760 Torr = 1013 hPa
Lichteinwirkung	h ν	Wellenlänge, "h ν " oder Frequenzbereich des Lichts	unbestimmt (Tageslicht oder auch Dunkelheit)
Katalysator	Kat	Bruttoformel	keine Katalyse keine Inhibition
Reaktionsdauer / Verweilzeit	t	Wert in Minuten, Stunden oder Tagen	unbestimmt
Ausbeute	Ausbeute	Prozentangabe	unbestimmt

Angabe von Reaktionsbedingungen. Oft findet man in den Reaktionsgleichungen aus der Literatur nur einen Teil der Angaben zu den Reaktionsbedingungen. Beispielsweise werden auch heute noch in der Reaktionsgleichung nur selten Angaben zum Lösungsmittel gemacht. Aber schon 1981 kritisierte Reichardt mit eindeutigen Worten diesen Tatbestand, als er schrieb¹⁹¹: "Um so erstaunlicher ist es, daß Chemiker ihre Reaktionsgleichungen immer noch weitgehend ohne Angabe des benutzten Lösungsmittels formulieren und beim Vergleich von absoluten Geschwindigkeitskonstanten verschiedener chemischer Spezies oft nur deren chemische Konstitution, nicht aber die verwendeten Lösungsmittel diskutieren." Dies Zitat macht nicht nur deutlich, daß die Angabe des Lösungsmittels wichtig ist, sondern es impliziert gleichzeitig die wichtige Erkenntnis über die Erkenntnis, daß in der Regel alles Unbenannte lange unerkannt bleibt und somit auch lange nicht diskutiert werden kann. Insofern ist die Annahme plausibel, daß bei theoretischen Überlegungen oft die essentiellen experimentellen Randbedingungen (wie zum Beispiel das verwandte Lösungsmittel oder die Reaktionstem-

¹⁹¹ C. Reichardt, Chem. Unserer Zeit 15 (1981) 3. Spalte auf S. 147

peratur) aus der Versuchsvorschrift unberücksichtigt bleiben und damit theoretische Überlegungen nur einen geringen Allgemeinheitsgrad aufweisen.

Ein praktischer Grund für die im obigen Zitat festgestellte mangelnde Bereitschaft, die Reaktionsbedingungen in Reaktionsgleichungen anzugeben, könnte in der Tatsache liegen, daß ein Teil der Reaktionsbedingungen nur unzureichend standardisiert und schematisiert ist. Im folgenden werden ersteinmal die kognitiven Ursachen für die Schwächen der bisherigen Form der Reaktionsbedingungsangabe offengelegt. (Im Unterkapitel zum neuen Notationschema der Reaktionsbedingungen werden die auf kognitive Ursachen zurückführbaren Unzulänglichkeiten der bisherigen Form der Reaktionsgleichungen behoben werden.) Wie aus der Tabelle 2₁₂₆ ersichtlich ist, ist zum Beispiel eine Unzulänglichkeit die fehlende Standardisierung.

Unzulänglichkeiten bei der klassischen Angabe der Reaktionsbedingungen. Wenn zu einer Reaktion eine bestimmte Reaktionsbedingung angegeben wird, so handelt es sich dabei um eine quantitative Angabe (z.B. Temperatur) und/oder um eine sehr spezifische Angabe (z.B. Bruttoformel des Lösungsmittels). Wenn dagegen die Angabe einer Reaktionsbedingung fehlt, so weiß man in der Regel *nichts* darüber. Es könnte sein, daß ein bestimmter Standardzustand eingehalten wurde. Es ist aber auch genau so gut möglich, daß der Autor der Reaktionsgleichung die Angabe für überflüssig erachtet hat. Weiterhin ist es denkbar, daß bei der Durchführung der Reaktion die fehlende Reaktionsbedingung überhaupt nicht kontrolliert wurde bzw. kontrolliert werden konnte.

Eine weitere, manchmal auftretende Unzulänglichkeit bei der Angabe der Reaktionsbedingungen sei kurz am Beispiel des Einflusses von Licht auf eine Reaktion verdeutlicht. Bei den Reaktionsbedingungen finden sich Angaben zur Temperatur, zum Lösungsmittel und zur Reaktionszeit, wobei sich eine Reaktion von Sekunden bis über mehrere Tage erstrecken kann (bzw. zur Verweilzeit, wenn die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung eine technische Reaktion beschreibt). Aus der fehlenden Angabe "hv" kann nun relativ sicher erschlossen werden, daß bei der Reaktion keine Photolampe eingesetzt wurde. An dieser Stelle stellt sich jedoch für den vorsichtigen Chemiker die Frage, ob die Reaktion bei Tageslicht durchgeführt wurde oder ob es sich bei besagter Reaktion um eine Dunkelreaktion gehandelt hat. Dabei kann schon dann von einer Dunkelreaktion gesprochen werden, wenn das normalerweise gläsernen Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie umwickelt wurde; dagegen kann bei fehlender Umhüllung das Tageslicht und/oder das Laborlicht Einfluß auf die Ausprägung der Reaktion nehmen, so daß man in diesem Falle nicht mehr von einer Dunkelreaktion sprechen darf. Auf den ersten Blick erscheint diese Unterscheidung recht spitzfindig zu sein, da das Tageslicht von relativ schwacher Intensität ist (gemessen an einer Photolampe). Die Praxis zeigt jedoch, daß solche Einflüsse für die Deutung chemischer Reaktionen wichtig sein können. Als Beispiel sei an dieser Stelle auf die Herstellung von Knoblauch-Extrakten verwiesen, bei welcher der alkoholische Knoblauch-Extrakt die ersten

vierzehn Tage dem Tageslicht ausgesetzt sein muß. Wenn das Tageslicht – wie bei einer Dunkelreaktion – nicht zum Zuge kommt, so bilden sich im Extrakt keine pharmakologisch wirksamen Stoffe¹⁹².

Dieses Beispiel zeigt, daß aus dem Nicht-Einsatz einer Photolampe nicht geschlossen werden darf, daß die Anwesenheit von Licht keinen Einfluß auf die Ausprägung einer chemischen Reaktion hat. Gerade aber diesen Fehlschluß legt die klassische Notation der Reaktionsbedingungen nahe. Im allgemeinen ist wegen der fehlenden Standardzustände die bisherige Form der Angabe der Reaktionsbedingungen unzulänglich (falls entsprechende Angaben überhaupt gemacht werden). Die Reaktionsbedingungen erlauben nämlich (mit Ausnahme der Angabe zum Ausschluß von Feuchtigkeit während einer Reaktion) bisher nicht die Angabe von Reaktionsbedingungen, die experimentell *nicht* (z.B. *kein* Licht bei der Durchführung von Dunkelreaktionen) eingestellt – also unterbunden – wurden. Bei der Festlegung des neuen Schemas der Reaktionsbedingungen wird diesem Problem des eindeutigen Ausschlusses (bzw. der eindeutigen Zufälligkeit) von bestimmten experimentellen Einflüssen Rechnung getragen. Bevor hier nun eine neue Form der Angabe der Reaktionsbedingungen vorgeschlagen wird, werden im folgenden die bisherigen Festlegungen der einzelnen in Tabelle 2₁₂₆ aufgelisteten Reaktionsbedingungen beschrieben, um alle Reaktionsbedingungen in der neuen Notation berücksichtigen zu können.

Reaktionsdruck und Atmosphäre im Reaktionssystem. Wenn sich der Druck im Reaktionsgefäß vom normalen Außendruck (0,1 MPa $\approx$ 1 atm) merklich unterscheidet, so sollte bei den Reaktionsbedingungen der Druck (inklusive der Maßeinheit) angegeben werden. Selbst in Lehrbüchern wird oft bei wichtigen Reaktionen auf die Druckangabe in der Reaktionsgleichung (zum Beispiel bei der NH₃-Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren¹⁹³) verzichtet. Da für die Durchführung von Reaktionen unter hohem Druck besondere experimentelle Aufbauten verwendet werden müssen, ist das Fehlen der Druckangabe schon unter dem Blickwinkel der Werbung zu kritisieren, weil dem Leser die werbewirksame Information über den hohen apparativen Aufwand vorenthalten wird.

Viele präparative Reaktionen werden in flüssiger Phase (meist in einem Lösungsmittel) durchgeführt. In der Regel steht die flüssige Phase selbst bei "geschlossenen Systemen" in Kontakt mit einer Gasphase. Wenn diese Gasphase mit der normalen Umgebungsluft¹⁹⁴ identisch ist, so werden in der Regel keine besonderen Angaben gemacht. Wenn die Gasphase

¹⁹² M. K. Jain, C. Scanzello, R. Apitz-Castro, Chem. Unserer Zeit **22** (1988) 193-200

¹⁹³ Dazu siehe zum Beispiel im HOLLEMAN-WIBERG auf den Seiten 544-548. Eine Angabe zum Druck bei der technischen Synthese (zirka 200 bar) findet sich zwar im Text, aber bei der Reaktionsgleichung ist diese Angabe nicht aufgeführt, obwohl der Druck – wie auch der Katalysator – für das Haber-Bosch-Verfahren essentiell ist.

¹⁹⁴ In der Regel ist die Umgebungsluft die Laborluft, die neben Wasser und Sauerstoff noch viele andere reaktive Komponenten enthalten kann. Man beachte jedoch auch, daß unter Rückflußbedingungen die Atmosphäre im Reaktionssystem hauptsächlich aus dem Lösungsmitteldampf besteht.

durch ein sogenanntes Inertgas (z.B. N₂, He, Ar) gebildet wird, so kann das Inertgas mit seiner Bruttoformel bei den Reaktionsbedingungen angegeben werden. Damit ist jedoch nicht unbedingt sichergestellt, daß im Reaktionssystem auch unter Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet wurde, denn dazu müssen alle Stoffe im Reaktionssystem (zum Beispiel das Lösungsmittel oder die Edukte) getrocknet worden sein. Ein Feuchtigkeitsausschluß für die Reaktion ist nach der klassischen Notation nur dann gewährleistet, wenn bei den Reaktionsbedingungen der dem Englischen entlehnte Begriff "dry" angegeben wurde.

Reaktionstemperatur. Die Reaktionstemperatur wird meist als Zahlenwert angegeben. Als Maßeinheiten werden dabei zumeist die Celsius- (°C) oder Kelvin-Skala (K) verwendet. Alternativ findet man manchmal bei den Reaktionsbedingungen auch die Angabe "reflux" bzw. "Rückfluß". In diesem Fall wurde unter Rückflußbedingungen gearbeitet und die Reaktionstemperatur entsprach ungefähr¹⁹⁵ dem Siedepunkt des Lösungsmittels.

Photolyse und Katalysatoren. Bei Photolysen kann entweder die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, der Frequenzbereich der Photolampe oder aber die Abkürzung "hv" angegeben werden. Zusätzlich kann eine Photolyse auch durch den speziellen Reaktionspfeil "" angedeutet werden.

Die Verwendung eines Katalysators wird üblicherweise dadurch gekennzeichnet, daß bei den Reaktionsbedingungen die Bruttoformel des Katalysators angegeben wird. Bei komplexeren Verbindungen oder bei Enzymen wird der Katalysator oft (aus Gründen der Übersichtlichkeit) statt durch die Bruttoformel durch den Trivialname des Katalysators oder durch eine sinnvolle – für den Spezialisten verständliche – Abkürzung des Katalysatornamens spezifiziert.

Reaktionszeit. Im präparativen Kontext kann eine Reaktion schon nach Bruchteilen von Sekunden (z.B. Fällung von Bariumsulfat) oder aber erst nach Stunden (z.B. Epoxidierung von Olefinen¹⁹⁶) beendet sein. Eine allgemeine "Regel" dafür, wann eine Reaktion abgeschlossen ist, läßt sich nicht angeben. Die Reaktionsdauer (bzw. die Verweilzeit), die als die Zeit zwischen der letzten Eduktzugabe und dem Beginn des ersten Abtrennungsschrittes definiert ist, wird – wenn überhaupt – größenordnungsmäßig bei den Reaktionsbedingungen in den Maßeinheiten Minuten (min), Stunden (h) oder Tagen (d) angegeben. Manchmal wird die Reaktionsdauer auch getrennt durch einen Freiraum der klassischen Reaktionsgleichung nachgestellt.

¹⁹⁵ In der Regel liegt der Siedepunkt höher, da die Edukte und Produkte im Lösungsmittel zu einer Siedepunkterhöhung führen. Bei der Bildung von azeotropen Gemischen kann der Siedepunkt manchmal aber auch unterhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels liegen.

¹⁹⁶ ORGANIKUM, S. 258

4.4.1. Neues Notationsschema für die Reaktionsbedingungen

Ein neues Notationsschema der Reaktionsbedingungen muß die gleichen Voraussetzungen erfüllen, wie ein guter Werbeslogan: die Notation muß möglichst eingängig, einfach und treffend gestaltet sein. Diese Forderung wird mit Rückgriff auf die Erkenntnisse der kognitiven Psychologie begründet. Weiter sollte das neu zu definierende Schema sich auch durch seine Form eindeutig von der bisherigen Darstellungsform abzugrenzen, um in der Übergangszeit – also bei seiner Einführung in die Literatur – die Verwendung beider Darstellungsformen zu ermöglichen.

Um die Forderung der Eingängigkeit zu erfüllen, werden die Reaktionsbedingungen in drei inhaltlich verschiedene Gruppen untergliedert. Die erste Gruppe umfaßt die Booleschen Reaktionsbedingungen, bei welcher qualitative Aussagen über äußere Einflüsse gemacht werden. Die zweite Gruppe umfaßt die metrischen Reaktionsbedingungen. Diese Bedingungen lassen sich einfach und grundsätzlich quantitativ bestimmen. Die letzte Gruppe beinhaltet drei alternative Darstellungsformen für die Notation von Lösungsmitteln. Die einzelnen Gruppen werden erst in den nachfolgenden Unterkapiteln zu diesem Kapitel detailliert definiert werden.

Schwächen der bisherigen Angabeform der Reaktionsbedingungen. Die Angabe der Reaktionsbedingungen in der Reaktionsgleichung ist immer optional, das heißt, es kann in begründeten Fällen auf die Angabe der Reaktionsbedingungen (sowohl in der "klassischen" Form als auch in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung) verzichtet werden. Im vorangegangenen wurde darauf hingewiesen, daß die "klassische" Notation der Reaktionsbedingungen sehr detailliert und nur wenig schematisiert ist. Es wurde weiter behauptet, daß sich über die Detailfülle und über die fehlende Standardisierung erklären läßt, warum die Lesbarkeit der Reaktionsgleichung durch die Angabe der Reaktionsbedingungen erschwert wird. Diese Behauptung wird im folgenden mit Rückgriff auf die Erkenntnisse der kognitiven Psychologie begründet. Einhergehend damit wird gleichzeitig herausgearbeitet, auf welche formalen Details bei der Entwicklung der neuen Form der Angabe der Reaktionsbedingungen zu achten ist.

Für das Erkennen und Verstehen einer Reaktionsgleichung müssen, wenn in derselben die Reaktionsbedingungen angegeben werden, beim Verstehensprozeß bzw. beim Lesen zusätzliche Chunks (siehe dazu die Definition 174) erzeugt werden. Da die bisher unsystematische Form der Angabe der Reaktionsbedingungen beim Leser die Schemabildung nur unzureichend unterstützt, kann man davon ausgehen, daß jede einzelne Reaktionsbedingung durch mindestens einen Chunk im Gehirn repräsentiert wird. Um nun aus mehreren Chunks eine neue sinnvolle Information abzuleiten, müssen die Chunks im Kurzzeitgedächtnis abgelegt¹⁹⁷ ("zwischengespeichert") werden. Das Kurzzeitgedächtnis kann, wie verschiedenste Untersuchungen gezeigt haben, nur eine begrenzte Anzahl von Informationseinheiten (≈ 7 Chunks) aufnehmen. Wenn nun durch zu viele Chunks das Kurzzeitgedächtnis überlastet wird, können nicht mehr alle Chunks beim Verarbeitungsprozeß berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich, daß die Reaktionsbedingungen meist fehlerhaft interpretiert werden. Selbst im günstigsten Falle wird die Lesbarkeit der Reaktionsgleichung

¹⁹⁷ ANDERSON, S. 134-137

durch die Fülle der beim Lesen neu erzeugten Chunks so stark erschwert, daß sich der Leser relativ lange mit der Reaktionsgleichung beschäftigen muß, so daß auch ihre Werbewirksamkeit darunter leidet.

Forderungen an das neues Notationsschema der Reaktionsbedingungen. Die obige Analyse führt die Unlesbarkeit der Reaktionsgleichung, sofern die Reaktionsbedingungen in klassischer Form angegeben werden, auf die große Zahl von erzeugten Chunks zurück. In der Literatur wird dieses Problem der "zu vielen Chunks" bisher meist dadurch gelöst, daß man auf die Angabe der Reaktionsbedingungen weitgehend verzichtet. Damit werden die Chunks überhaupt nicht erst erzeugt und man nimmt bewußt einen Informationsverlust in Kauf.

In der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung soll das Problem der "zu vielen Chunks" auf eine andere Weise gelöst werden. Die Definition {174} der Chunks zeigt, daß die Bildung eines Chunks von dem jeweiligen Informationsstand des Leser abhängig ist. Wenn nun die neu zu definierende Notation der Reaktionsbedingungen für den Leser leicht erlernbar wäre, so würde diese leichtere Erlernbarkeit schon nach einiger Übung zu einer Schemabildung führen. Gleichzeitig werden die Angaben zu den Reaktionsbedingungen – bedingt durch die Schemabildung – als einheitliches Gebilde wahrgenommen, wodurch nach einiger Übung alle Angaben zu den Reaktionsbedingungen vom Leser lediglich nur noch als ein einzelner Chunk wahrgenommen werden. Erst wenn er die Reaktionsbedingungen bewußt lesen will, wird er den Chunk der Reaktionsbedingungen nach dem erlernten Schema aufschlüsseln und erst dann die Angaben zu den Reaktionsbedingungen genau verstehen.

Der Leser hat also erst bei einer schematischen Notation der Reaktionsbedingungen die Möglichkeit, beim Lesen der Reaktionsgleichung qualitativ seinen eigenen Informationsfluß zu steuern. Durch die schematisierte Darstellung der Reaktionsbedingungen wird also wegen der Schemabildung beim Leser die Informationsdichte der Reaktionsgleichung (im Vergleich mit der bisherigen Praxis zur Angabe der Reaktionsbedingungen) erhöht, ohne daß dabei gleichzeitig der Lesefluß wesentlich gestört wird.

Eine Konsequenz des Zwangs zur Schematisierung ist natürlich, daß die Informationen relativ stark abstrahiert werden müssen. Die Abstraktion ist notwendig, um eine möglichst einheitliche Form für die Darstellung der Reaktionsbedingungen zu erhalten und um dem ungeübten Leser das Erlernen des Schemas zu erleichtern. Die Abstraktion bei der neuen Notation der Reaktionsbedingungen führt in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung aber auch dazu, daß sich jede Reaktionsbedingung immer nur qualitativ bzw. halbquantitativ angeben läßt. Gegenüber der bisherigen klassischen Darstellungsform wird mit der notwendigen Abstraktion natürlich formal ein gewisser Informationsverlust in Kauf genommen; aber wie groß ist schon der effektive Informationsverlust, wenn man bedenkt, daß die klassische und detailliertere Notationsform kaum angewandt wird.

Weiterhin ist zu fordern, daß die neue Notation sich von der bisherigen Notationsform eindeutig unterscheidet. Dies ist wichtig, um in der Übergangszeit, in welcher beide Notationsformen nebeneinander verwendet werden, immer eine eindeutige Zuordnung zu gewährleisten. Eingedenk der oben angeführten Schwächen der bisherigen Form der Angabe der Reaktionsbedingungen sollte das neue Schema auch immer einen eindeutig definierten Standard für jede Reaktionsbedingung aufweisen. Weiterhin muß aber bei der Definition auch die Möglichkeit berücksichtigt werden, daß bei manchen Experimenten einige der Reaktionsbedingungen dem Zufall überlassen wurden (bzw. werden mußten). Kurz gesagt muß das neue Schema der Reaktionsbedingungen wie ein Werbeslogan gleichermaßen einfach, eingängig und treffend sein.

Strukturierung der Reaktionsbedingungen. Für die Schematisierung werden die einzelnen Reaktionsbedingungen in drei Klassen eingeteilt, die sich schon an Hand ihrer äußeren Form leicht unterscheiden lassen. Auf die genaue Definition wird in den folgenden Unterkapiteln noch detailliert eingegangen, während hier nur ein allgemeiner Überblick gegeben und die grundsätzliche Formgestaltung der einzelnen Notationsklassen beschrieben wird.

Die erste Klasse umfaßt die Booleschen¹⁹⁸ "Ja-Nein-Egal"-Angaben. Hierzu zählen folgende Reaktionsbedingungen: das Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß, das Arbeiten unter einer Inertgas-Atmosphäre, der Einfluß von Licht, von Magnetfeldern und von Stromflüssen, die Wirkung von Katalysatoren sowie sonstige qualitative oder speziell beachtete Reaktionsbedingungen. Die Syntax der Booleschen Bedingungen wird im Diagramm der Abbildung 8₁₂₅ unter dem Nicht-Terminalwort "Boolesche-Beding." zusammengefaßt. Bei jedem Zeichen dieser Gruppe findet sich lediglich im hochgestellten Exponenten eines der nachfolgende Symbole ("+", "-", "0"). Als Standardzustand, also wenn die entsprechende Angabe fehlt, ist definiert, daß die entsprechende Reaktionsbedingung dem Zufall überlassen wurde und/oder experimentell nicht kontrolliert wurde.

Die zweite Klasse umfaßt alle skalierbaren bzw. metrischen (alle quantitativ einfach meßbaren) Reaktionsbedingungen. Dazu zählen die Temperatur und der Druck im Reaktionssystem sowie die Reaktionsdauer (bzw. die Verweilzeit). Die Syntax dieser Gruppe ist in Abbildung 8₁₂₅ unter dem Nicht-Terminalwort "metrische-Beding." zusammengefaßt worden. Bei jedem Zeichen wird nur im tiefgestellten Index eine Zahl angegeben. Aus dem Zeichen und der angegebenen Zahl bestimmt sich die vorherrschende Temperatur bzw. der vorherrschende Druck im Reaktionssystem sowie die ungefähre Zeitdauer der Reaktion. Als Standardzustand ist die Raumtemperatur von zirka 300 K, der Normaldruck von zirka 1 bar und die Reaktionsdauer von zirka 15 min vorgegeben.

¹⁹⁸ Eine Boolesche Angabe bezeichnet eine logische Aussage. Diese läßt sich entweder mit Ja oder mit Nein beantworten. In manchen Fällen muß man jedoch auch feststellen, daß eine Aussage zum Problem unerheblich ist – also "Egal". Von dieser nicht-logischen Betrachtung leitet sich der Name "Ja-Nein-Egal"-Angabe ab.

Die dritte Klasse umfaßt drei verschiedene Notationsschemata für Lösungsmittel. Dabei wird unter einem Lösungsmittel ein Stoff (bzw. ein Stoffgemisch) verstanden, welcher nicht an der Reaktion teilnimmt und deshalb in der Reaktionsgleichung unberücksichtigt bleibt. Eines der drei Notationsschemata dient ausschließlich zur Charakterisierung von Reaktionen in wäßrigen Systemen. Das zweite Notationsschema ermöglicht die schematische Klassifizierung eines beliebigen Lösungsmittels (bzw. eines beliebigen Lösungsmittelgemisches), während mit dem dritten Notationsschema¹⁹⁹ das Lösungsmittel als Bruttoformel bzw. als Abkürzung direkt angegeben werden kann. Die Syntax der jeweiligen Notationsschemata ist in Abbildung 8₁₂₅ unter dem Nicht-Terminalwort "*Lsgm.Notation*" zusammengefaßt. Alle Schemata zur Angabe des Lösungsmittels unterscheiden sich schon optisch von den Booleschen und von den metrischen Reaktionsbedingungen, da jede der drei Lösungsmittelnotationsformen sowohl im tiefgestellten Index als auch im hochgestellten Index Angaben enthalten. Ist bei einer Reaktion kein Lösungsmittel zugegen gewesen, so wird natürlich bei den Reaktionsbedingungen auch keine Angabe zum Lösungsmittel gemacht. Ein fehlende Angabe bezieht sich also auf den "Standardzustand" einer Reaktion *ohne Lösungsmittel*.

4.4.1.1. Notationsschema der Booleschen Reaktionsbedingungen

Die Booleschen Reaktionsbedingungen werden auch hier als "Ja-Nein-Egal"-Angaben bezeichnet. Bei den "Ja-Nein-Egal"-Angaben unterscheidet man zwischen vier Zuständen. Entweder kann durch die Einstellung einer bestimmten Bedingung die Ausprägung einer Reaktion positiv beeinflusst werden (Angabe durch ein hochgestelltes Pluszeichen nach dem Bedingungssymbol) oder die Verhinderung einer bestimmten Bedingung beeinflusst die Reaktion im positiven Sinne (Angabe durch ein hochgestelltes Minuszeichen nach dem Bedingungssymbol) oder die Bedingung ist für die Ausprägung der Reaktion unerheblich (Angabe durch eine hochgestellte Null nach dem Bedingungssymbol) oder aber die Einstellung der Bedingung wurde im Experiment dem Zufall überlassen (keine Angabe des entsprechenden Bedingungssymbols). Als Standardzustand wird bei den "Ja-Nein-Egal"-Angaben immer vorausgesetzt, daß die Einstellung einer Reaktionsbedingung dem Zufall überlassen wurde.

Die "Ja-Nein-Egal"-Angaben umfassen qualitative Angaben über die Verwendung von Inertgasen im Reaktionssystem (Symbol: "i"), über den Anwesenheit von Feuchtigkeit bzw. Wasser im Reaktionssystem (Symbol: "w"), über den Einfluß von Licht (Symbol: "v"), über den Einfluß des magnetischen Feldes (Symbol: "μ") bzw. des elektrischen Feldes (Symbol: "ε") und über den Einfluß von sonstigen besonderen Booleschen Reaktionsbedingungen (Symbol: "?").

Weiterhin zählen auch Angaben über die Verwendung von Katalysatoren und Inhibitoren zu den Booleschen Reaktionsbedingungen. Dabei wird hier (in Abweichung vom üblichen Verständnis und unter Berücksichtigung der Gesamtkinetik einer Reaktion) unter einem Inhibitor ein Stoff verstanden, der die Ausprägung von Nebenreaktionen verhindert und somit die Ausprägung der beschriebenen Reaktion verstärkt. Die Angaben zu den Katalysatoren (Symbol zum Beispiel "KO⁺") bzw. zu den Inhibitoren (Symbol zum Beispiel "KO⁻") sind nach Stoffklassen geordnet, so daß je nach Stoffklasse die folgenden Symbole für die Beschreibung der katalytischen bzw. inhibitorischen Wirkung zu verwenden sind: "KH" für protische katalytische Stoffe, "KM" für

¹⁹⁹ Die Verwendung des dritten Notationsschemas sollte wegen seiner kognitiven Schwächen möglichst vermieden werden.

Metalle bzw. metallorganische Stoffe, "KO" für Metalloxide, "KE" für biologische Enzyme, Proteine und Steroide und "KS" für sonstige, nicht näher klassifizierte Stoffe.

Übersicht. Manche Fragen lassen sich mehr oder minder absolut mit Ja oder Nein beantworten. Zum Beispiel ist ein Mensch tot, oder er lebt. Alle Zwischenabstufungen wie zum Beispiel "er ist halbtot gewesen" bringen zumindest den Totengräber in arge Schwierigkeiten. In diesem Sinne sind die "Ja-Nein-Egal"-Angaben der Reaktionsbedingungen zu verstehen²⁰⁰. In Tabelle 3₁₃₅ wird eine systematische Übersicht über die Booleschen Bedingungen gegeben, wobei die Bedeutung der einzelnen Symbole stichwortartig definiert wird. Grundsätzlich gilt, daß bei einem Pluszeichen "+" im hochgestellten Index die betreffende Reaktionsbedingung während der Reaktion eingestellt und eingehalten wurde. Die Bedingung hat einen positiven Einfluß auf die Ausprägung der Reaktion gehabt. Bei einem Minuszeichen "-" im hochgestellten Index wird die Bedingung negiert, das bedeutet, daß für eine erfolgreiche Reaktion die betreffende Reaktionsbedingung systematisch unterbunden wurde. Mit der Angabe der Null "0" im hochgestellten Index wird angegeben, daß man experimentell nachweisen konnte, daß die betreffende Reaktionsbedingung ohne nachweisbaren Einfluß auf die Ausprägung der Reaktion ist. Bei fehlender Angabe einer Reaktionsbedingung blieb dieselbe bei der Durchführung der Reaktion unbeachtet und wurde dem Zufall überlassen.

²⁰⁰ Es gibt zum Beispiel für die Angabe, daß ein Reaktionssystem wasserfrei ist, immer Zwischenabstufungen, denn für manche Reaktionen müssen alle Stoffe mit P₄O₁₀ getrocknet werden, während in anderen Fällen die Trocknung mit MgSO₄ oder Na₂SO₄ schon ausreichend ist. Beide Arten der Trocknung erfüllen den Tatbestand, daß die Reaktion in Abwesenheit von Feuchtigkeit durchgeführt wurde, denn in beiden Systemen wurden alle eingesetzten Stoffe vor der Reaktion mit einem Trockenmittel behandelt.

Tabelle 3. Stichwortartige Beschreibung der "Ja-Nein-Egal"-Angaben gegliedert nach den jeweiligen Darstellungsformen "X⁺", "X⁰", "X⁻" oder fehlende Angabe. (Bei den Katalysatoren wird durch den zweiten Buchstaben die jeweilige Verbindungsklasse des Katalysators spezifiziert.)

Zeichen	X ⁺	X ⁰	X ⁻	keine Angabe
i	Inertgas (z.B.: He, Ar, N ₂)	Inertgas unwichtig	reaktive Gasspuren wichtig (z.B.: O ₂)	Laborluft (?)
f	H ₂ O notwendig	H ₂ O irrelevant	kein H ₂ O	Luftfeuchtigkeit (?)
v	Photolampe, Laser	Tageslicht egal	Dunkelheit wichtig	Lichteinfluß unbeachtet
μ	Magnetfeld	Erdmagnetfeld egal	kein Magnetfeld	Streifelder des Labors
ε	Stromfluß, Elektrostatik	kleine elektrische Felder irrelevant	kein Stromfluß, keine Elektrostatik	Streifelder des Labors
?	Besonderheit verstärkt (z.B. Reaktionen im Ultraschallbad)	Besonderheit unmerklich (z.B. beim Tracer-Experiment)	Besonderheit unterbunden (z.B. Entmischung im freien Fall)	keine Besonderheiten untersucht oder bemerkt
K*	Katalyse der Hauptreaktion	keine Katalysator, kein Inhibitor	Inhibitor für Nebenreaktionen	Eigenschaften von Zusatzstoffen unbekannt

mit Stoffklassennotation "*" für Zusatzstoffe mit inhibitorischen bzw. katalytischen Einfluß:

- * = H : Einfluß von protischen Stoffen
- * = M : Einfluß von Metallen oder metallorganischen Stoffen
- * = O : Einfluß von Metalloxiden
- * = E : Einfluß von Enzymen, Proteinen oder Steroiden
- * = S : Einfluß von sonstigen, nicht näher klassifizierten Verbindungen

Kurzdiskussion der Einflußfaktoren. Viele Reaktionen werden in einer flüssigen Phase durchgeführt. Bei der praktischen Durchführung steht die flüssige Phase immer in Kontakt mit einem Gasraum. Mit dem Kleinbuchstaben "i" wird angegeben, ob das Gas im Gasraum durch ein Inertgas ersetzt wurde. Wenn eine Reaktion beispielsweise unter Stickstoff als Inertgas-Atmosphäre durchgeführt wurde (und die Edukte bzw. Produkte mit dem Stickstoff nicht reagieren), so wird dies durch das Symbol "i⁺" angegeben. Wenn experimentell gezeigt wurde, daß die Ausprägung einer Reaktion (im Gegensatz zur Anwesenheit von Außenluft im Reaktionssystem) unter einer Inertgas-Atmosphäre nicht oder nur langsam abläuft, so ist statt dessen das Symbol "i⁻" anzugeben, da anscheinend reaktive Verbindungen aus der Atmosphäre für die Reaktion wichtig sind. Wenn die Ausprägung der Reaktion unabhängig von der Atmosphäre²⁰¹ ist, so ist das Symbol "i⁰" bei den Reaktionsbedingungen anzugeben. Wenn keine Angabe gemacht wird, so blieb der Einfluß der Außenluft unberücksichtigt.

²⁰¹ Man beachte jedoch, daß die vorherrschende Laborluft neben Wasser, Kohlendioxid und Sauerstoff eine Vielzahl anderer reaktiver Stoffe enthält. Man beachte weiter, daß bei Reaktionen unter Rückfluß der Fall auftreten kann, daß die Konzentration der Laborluft oberhalb der flüssigen Phase des Lösungsmittels gering ist.

Für die Kennzeichnung von Reaktionen, die unter der "Zugabe" von Wasser oder zumindest in Anwesenheit der allgegenwärtigen Feuchtigkeit²⁰² durchgeführt wurden, verwendet man das Symbol " w^+ ". Wenn experimentell nachgewiesen werden konnte, daß die Anwesenheit von Wasser bzw. Feuchtigkeit für die Ausprägung der Reaktion irrelevant ist, so wird dies bei den Reaktionsbedingungen durch das Symbol " w^0 " angegeben, während die für die Ausprägung der Reaktion notwendige Abwesenheit von Feuchtigkeit durch das Symbol " w^- " angegeben wird – also wenn die Notwendigkeit zur Trocknung der Substanzen besteht. Wenn der Feuchtigkeit bei der Reaktion keine Beachtung geschenkt wurde und der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Reaktion zufällig blieb, so fehlt eine entsprechende Angabe.

Mit dem griechischen Buchstaben " ν ", welcher in physikalischen Gleichungen unter anderen als Variable für die Frequenz verwendet wird, werden bei den "Ja-Nein-Egal"-Angaben qualitative Aussagen über den Einfluß von Licht auf die Ausprägung einer chemischen Reaktion gemacht. Wenn beispielsweise für eine Photolyse die Verwendung einer Photolampe unabdingbar ist, so ist dies durch die Angabe " ν^+ " kenntlich zu machen (die Photolyse kann in der Reaktionsgleichung zusätzlich durch den Reaktionspfeil $\rightsquigarrow$ und/oder durch die Verwendung eines entsprechenden "Energie"-Moleküls hervorgehoben werden). Die Angabe " ν^+ " ist aber auch dann zu machen, wenn, wie die Herstellung von Knoblauch Essenzen²⁰³ zeigt, das Tageslicht für die Reaktionen von entscheidender Bedeutung ist. Bei der Angabe " ν^0 " konnte ein Einfluß des Tageslichts auf die Ausprägung einer Reaktion experimentell nicht nachgewiesen werden. Die Angabe " ν^- " fordert die Durchführung einer Dunkelreaktion, da schon die Anwesenheit des Tageslichts die Ausprägung der beschriebenen Reaktion verhindert (eine Reaktion wird dann als Dunkelreaktion bezeichnet, wenn die Reaktion in permanenter Dunkelheit durchgeführt wird. Dazu ist es in der Regel ausreichend, wenn das Reaktionssystem – zum Beispiel durch das Umwickeln mit Aluminiumfolie – gegen das Tageslicht abgeschirmt wird). Die Wirkung des Tageslichts auf die Ausprägung einer Reaktion sollte insbesondere bei Reaktionen mit langen Reaktionszeiten nicht unterschätzt werden, da lange Reaktionszeiten entweder auf hohe Aktivierungsenergien oder aber auf einen komplizierten Reaktionsmechanismus hindeuten²⁰⁴.

Das " μ " bezeichnet als Variable²⁰⁵ in physikalischen Gleichungen unter anderem die magnetische Permeabilität eines Stoffes oder das magnetische Moment einer Koordinationsverbindung. Mit dem " μ " als "Ja-Nein-Egal"-Angabe wird der Einfluß eines Magnetfeldes auf

²⁰² Das Zeichen " w^+ " ist auch anzugeben, wenn nachgewiesen wurde, daß die Reaktion mit getrockneten Verbindungen nicht abläuft, da dann die Luftfeuchtigkeit essentiell für die Durchführung der Reaktion ist.

²⁰³ M. K. Jain, C. Scanzello, R. Apitz-Castro, Chem. Unserer Zeit **22** (1988) 193-200

²⁰⁴ Eine Reaktion könnte zum Beispiel über mehrere Reaktionswege mit verschiedenen Zwischenprodukten verlaufen, wobei alle Reaktionswege zum gleichen Produkt führen. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich in diesem Fall aus den geringen Konzentration der vielen verschiedenen Zwischenprodukte.

²⁰⁵ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Magnetochemie"

die Ausprägung einer Reaktion spezifiziert²⁰⁶. Nach dem Flop von Zadel²⁰⁷ steht zwar zu befürchten, daß der Einflußfaktor Magnetfeld bei chiralen Synthesen in näherer Zukunft nur sehr zurückhaltend diskutiert wird²⁰⁸. In früheren Experimenten²⁰⁹ wurde jedoch schon auf den Einfluß von Magnetfeldern hingewiesen, so daß trotz des Flops der Einflußfaktor Magnetfeld in der Notation der Reaktionsbedingungen berücksichtigt wird. Bei " μ^+ " ist die Anwesenheit von Magnetfeldern für die Ausprägung einer Reaktion wichtig und bei " μ^- " dessen Abwesenheit. Dagegen ist bei der Angabe von " μ^0 " experimentell nachgewiesen worden, daß Magnetfelder auf die Ausprägung einer Reaktion keinen Einfluß haben. (Erst nach einem derartigen Nachweis ist es möglich, zum Beispiel die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zuverlässig zu bestimmen.) Bei fehlender Angabe ist der Einfluß eines Magnetfelds unbeachtet geblieben. (In der Regel ist dann das Reaktionssystem "nur" den Streufeldern ausgesetzt, die durch die elektrischen Geräte im Labor erzeugt werden.)

Mit dem Buchstaben Epsilon " ϵ " (Symbol für die Dielektrizitätskonstante einer Substanz) wird bei den Reaktionsbedingungen qualitativ der Einfluß von elektrischen Strömen und von elektrischen Feldern spezifiziert. Bei " ϵ^+ " ist der elektrische Strom (zum Beispiel bei Elektrolysen, wobei durch die zusätzliche Verwendung des entsprechenden "Energie"-Moleküls die Elektrolyse in der Reaktionsgleichung hervorgehoben werden kann.) bzw. bei " ϵ^- " ist die Abwesenheit eines elektrischen Stroms für eine erfolgreiche(re) Reaktion erforderlich. Dagegen ist bei der Angabe von " ϵ^0 " experimentell nachgewiesen worden, daß der Stromfluß innerhalb bestimmter Grenzen auf die Ausprägung der beschriebenen Reaktion keinen Einfluß hat. (Erst unter diesem Nachweis bzw. unter dem Nachweis von bestimmten definierten Einflüssen auf die Reaktion durch den elektrischen Strom darf dieser zur Charakterisierung derselben herangezogen werden.) Bei fehlender Angabe ist der Einfluß von elektrischen Strömen (Kriechströme, mesoskopische Potentialdifferenzen bei Metallkatalysen) unbeachtet geblieben.

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet man im Experiment oft Katalysatoren. In der hier vorgestellten Notation wird ein der Reaktion zugesetzter Stoff als Kata-

²⁰⁶ Als Beispiel für den Einfluß des Magnetfelds auf eine Reaktion sei auf die Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 auf einer Zinnoxidoberfläche bei Anwesenheit eines Magnetfelds verwiesen. Näheres ist zum Beispiel bei H. Ohnishi, H. Sasaki, M. Ippommatsu, *Zeitschr. Phys. Chem.* **182** (1993) 309-319 beschrieben.

²⁰⁷ P. Gölit, *Angew. Chem.* **106** (1994) 1525; G. Zadel, C. Eisenbraun, G.-J. Wolf, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **106** (1994) 460-463

²⁰⁸ Ein eventuell möglicher konzeptioneller Fehler in Zadels Arbeit ist in der Tatsache zu suchen, daß dort in einem homogenen Lösungsmittel unter dem Einfluß des Magnetfelds eine enantio-selektive Synthese versucht wurde. In diesem Fall ist schon aus theoretischer Sicht heraus die alleinige Anwesenheit eines Magnetfelds nicht hinreichend. Eine enantio-selektive Synthese wird jedoch dann denkbar, wenn das Magnetfeld auf eine Reaktion an einer Oberfläche (Reaktion an magnetisierbaren Kolloiden?) Einfluß nehmen könnte. In diesem Falle ist zumindest eine enantio-selektive Synthese denkbar. – Aber ohne einen experimentellen Beweis sind diese Überlegungen natürlich rein spekulativ!

²⁰⁹ z.B.: W. Böhnstedt, D. H. Buß, E. Häusler, O. Glemser, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 941-945

lysator bezeichnet, der eine schnellere Bildung des Zielprodukts erlaubt. Entsprechend wird zum Beispiel ein katalytisch wirksames Metalloxid bei den Reaktionsbedingungen als "KO⁺" angegeben. Als Inhibitor wird in dieser Arbeit (in einer etwas ungewohnten Sichtweise) dagegen jeder zugesetzte Stoff bezeichnet, welcher die Bildung von Nebenprodukten *im Reaktionssystem behindert* und so unter Berücksichtigung dieser Nebenreaktionen im Reaktionssystem *die Ausbeute des Zielprodukts erhöht*.

In der Notation wird daher zum Beispiel ein in dem obigen Sinne inhibitorisch wirkendes Metalloxid als "KO[–]" angegeben. Wenn aber experimentell nachgewiesen werden konnte, daß ein bestimmtes Metalloxid weder die Reaktion beschleunigt noch die Bildung von Nebenprodukten verhindert, so wird dies in der Reaktionsgleichung entsprechend durch das Symbol "KO⁰" angegeben. Wenn den katalytischen und/oder inhibitorischen Wirkungen von zugesetzten Stoffen, die man nicht unbedingt als Edukte angeben muß, keine Beachtung geschenkt wurde, so unterbleibt eine Angabe.

Neben den Metalloxiden "KO" wird in der Notation verfeinernd zwischen den Stoffklassen der Protonensäuren und -basen ("KH"), den Metallen und den metallorganischen Stoffen ("KM"), den biologischen Enzymen und Proteinen und auch Steroiden ("KE") sowie den sonstigen nicht näher klassifizierten Verbindungen ("KS") unterschieden. Es sei hier angemerkt, daß ein zugesetzter Stoff unabhängig von der Angabe in den Reaktionsbedingungen auch als Formel mit dem stöchiometrischen Koeffizienten Null in die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung eingeführt werden darf (siehe Kapitel "Stöchiometrische Koeffizienten").

Wenn der Einfluß bestimmter, bisher nicht genannter Faktoren auf eine Reaktion untersucht wurde, kann der Autor einer Reaktionsgleichung den Leser mit dem Symbol des Fragezeichens "?" auf diese besondere Untersuchung hinzuweisen. In Tabelle 3₁₃₅ sind einige Beispiele genannt, die die Verwendung des Symbols "?" notwendig machen.

4.4.1.2. Notationsschema der metrischen Reaktionsbedingungen

Der Druck (p) im Reaktionssystem, die Reaktionstemperatur (T) sowie die Dauer (t) eines chemischen Experiments (Reaktions-, Verweil- oder Meßzeit) werden mittels des neuen Notationsschemas der metrischen Reaktionsbedingungen angegeben. Bei fehlenden Angaben bezieht man sich auf den Standardzustand: $p_0 \approx 1013 \text{ hPa}$, $T_0 \approx 300 \text{ K}$ und $t_0 \approx 1000 \text{ s}$ ($\approx 15 \text{ min}$).

Der Druck im Reaktionssystem bzw. die Zeitdauer des Experiments wird im tiefgestellten Index des jeweiligen Symbols über eine Zahl mit höchstens einer Nachkommastelle kodiert, wobei die Zahl auf eine logarithmische Skala (zur Basis 10) bezogen ist. Dabei gilt folgende Beziehung zwischen dem Reaktionsdruck und dem Index: $p_x = 10^{(3+x)} \text{ hPa}$. Analog gilt für die Zeitdauer die Beziehung: $t_x = 10^{(3+x)} \text{ s}$. Für die Temperatur wird eine lineare Skala gebildet, wobei die Beziehung $T_x = ((x+3) \cdot 100) \text{ K}$ gilt. Daraus resultiert, daß für die Temperatur kein Index kleiner als -3 definiert ist.

Übersicht. Die Temperatur und der Druck im Reaktionssystem sowie die Dauer einer Reaktion (bzw. Messung) lassen sich quantitativ "beliebig" variieren. Auf Grund ihrer einfachen Quantifizierbarkeit werden diese drei Bedingungen in die Klasse der metrischen Reaktionsbedingungen eingruppiert. Der Wert im tiefgestellten Index beim Symbol der metrischen Bedingung gibt die ungefähre Größenordnung des Parameters an²¹⁰. In Tabelle 4₁₄₀ sind die Indexzahlen den Wertebereichen der Bedingungen zugeordnet.

Zeitdauer und Druckangaben. Da sich sowohl der Druck " p " im Reaktionssystem (durch Kompressoren, Pressen, Vakuumpumpen) wie auch die Zeitdauer " t " eines Experiments (entweder als Reaktions-, Verweil- oder Meßzeit) "kontinuierlich" über viele Größenordnungen hinweg variieren läßt, wird für diese beiden Größen eine logarithmische Beziehung zwischen Indexzahl und Meßskala definiert. Für den Druckbereich gilt die Beziehung: $p_x = 10^{(3+x)} \text{ hPa}$. Für die Zeitdauer gilt analog: $t_x = 10^{(3+x)} \text{ s}$. Der Index x kann für die Angabe des Druckes nur Werte mit höchstens einer Nachkommastelle annehmen, so daß in den meisten Fällen nach den üblichen Regeln zu runden ist. Wenn in der Reaktionsgleichung keine Angaben zur Zeitdauer eines Experiments und/oder über den Druck im Reaktionssystem gemacht werden, so ist grundsätzlich der Bereich des Standarddrucks ($p_0 \approx 0,1 \text{ MPa}$) und/oder die "Standard"-Reaktionszeit ($t_0 \approx 1000 \text{ s}$ bzw. $t_0 \approx 15 \text{ min}$) vorauszusetzen.

Bei Reaktionen im präparativen Kontext entspricht die Zeitdauer der Reaktionsdauer. Dies meint den Zeitraum zwischen der letzten Eduktzugabe und dem ersten Abtrennungsschritt. Bei kontinuierlich durchgeführten Synthesen (kontinuierliche Eduktzuführung und Produktentfernung) wird für die Reaktionszeit die mittlere Aufenthaltszeit im Reaktor zugrunde gelegt. Nun benötigt man selbst für eine schnelle präparative Reaktion mindestens Reaktionszeiten, die im Bereich von Sekunden liegen. In Tabelle 4₁₄₀ ist jedoch auch für extrem kurze und extrem lange Zeiträume noch die Skalierung der Zeitdauer definiert. Diese scheinbar überflüssige Notation für die extremen Zeiten dient zur Angabe von Meßzeiten,

²¹⁰ Diese Beschränkung der metrischen Angaben auf ungefähre Wertebereiche ermöglicht eine kompakte und schematische Gestaltung der Form der Notation, so daß das Schema leicht erlernbar und einfach erkennbar ist.

wobei die extrem kurzen Meßzeiten zum Beispiel bei Untersuchungen im kinetischen Kontext bzw. die extrem langen Meßzeiten zum Beispiel bei Untersuchungen im thermodynamischen Kontext auftreten können. Hierbei wird unter der Meßzeit allgemein jener Zeitraum verstanden, innerhalb dessen im Reaktionssystem die Änderung von bestimmten physikalischen Meßgrößen beobachtet wird. Im thermodynamischen Kontext definiert sich die Meßzeit als der Zeitraum, innerhalb dessen sich im untersuchten System ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Im kinetischen Kontext bezieht sich die Meßzeit dagegen auf jene Zeitdauer, innerhalb der die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen der Edukte und/oder Produkte beobachtet wurden.

Tabelle 4. Kodierung der metrischen Reaktionsbedingungen Zeit, Druck und Temperatur mit einigen exemplarischen Angaben zur praktischen Relevanz der Größenordnungen.

Index x	Reaktionsdauer t_x	Reaktionsdruck p_x	Reaktionstemperatur T_x
$x > 4$	$10^{(3+x)} \text{ s}$	$10^{(3+x)} \text{ hPa}$	$(x+3) \cdot 100 \text{ K} (\approx ((x-0,3) \cdot 100)^\circ\text{C})$
$x = 4$	$10^7 \text{ s} (\approx 111 \text{ Tage})$	10^7 hPa (technische Diamant Synthese ^a .)	$700 \text{ K} (\approx 400^\circ\text{C})$ (Temperatur beim Kontaktverfahren der H_2SO_4 -Synthese mit V_2O_5 -Kat.) ^b .)
$x = 3$	$10^6 \text{ s} (\approx 11 \text{ Tage})$	10^6 hPa	$600 \text{ K} (\approx 320^\circ\text{C})$
$x = 2$	$10^5 \text{ s} (\approx 1 \text{ Tag})$ ("Rühren über Nacht")	10^5 hPa (technische NH_3 -Synthese ^c .)	$500 \text{ K} (\approx 230^\circ\text{C})$ (Beginn des Qualmen bei einem einfachen Ölbad im Labor)
$x = 1$	$10^4 \text{ s} (\approx 2,5 \text{ h})$	10^4 hPa	$400 \text{ K} (= 126^\circ\text{C})$
$x = 0$	$10^3 \text{ s} (\approx 15 \text{ min.})$ (Standardzeit)	$10^3 \text{ hPa} (\approx 1 \text{ atm})$ (Standarddruck)	$300 \text{ K} (= 26,85^\circ\text{C})$ (ungefähr Standardraumtemperatur)
$x = -1$	$10^2 \text{ s} (\approx 2 \text{ min.})$	10^2 hPa	$200 \text{ K} (= -73^\circ\text{C})$ (Subl.: $\text{CO}_2(\text{s})$ (-78°C , $0,1 \text{ MPa}$) ^d .)
$x = -2$	10 s	10 hPa (Grobvakuum ^{aa} .)	$100 \text{ K} (\approx -173^\circ\text{C})$ (Siedebereich von Luft ($0,1 \text{ MPa}$) ^e .)
$x = -3$	1 s	$100 \text{ Pa} = 1 \text{ hPa}$	$0 \text{ K} (\approx -273^\circ\text{C})$ (Siedepunkt von He (3 K , $2,5 \text{ MPa}$) ^f .)
$x = -4$	10^{-1} s (schnelle Reaktion ^g .)	$10 \text{ Pa} = 10^{-1} \text{ hPa}$ (Feinvakuum ^{aa} .)	nicht zulässig
$x = -5$	10^{-2} s	$1 \text{ Pa} = 10^{-2} \text{ hPa}$	nicht zulässig
$x = -6$	$10^{-3} \text{ s} = 1 \text{ ms}$	$0,1 \text{ Pa} = 10^{-3} \text{ hPa}$ (Hochvakuum ^{aa} .)	nicht zulässig
$-6 > x$	$10^{(3+x)} \text{ s}$	$10^{(3+x)} \text{ hPa}$	nicht zulässig

a)-g) Lit.: HOLLEMAN-WIBERG, a) S. 704-705; b) S. 508; c) S. 544-548; d) S. 717; e) S. 375, S. 534 und S. 539; f) S. 375; g) S. 346;

aa) Lit.: ABC-CHEMIE, Stichwort: "Vakuum"

Temperaturskala. Für die Temperaturen wird eine lineare Skala definiert. Zwischen der Temperatur und dem Index gilt die Beziehung: $T_x = ((x+3) \cdot 100)$ K. Da die Temperatur nie unterhalb des absoluten Nullpunkts der Temperaturskala sinken kann, ergibt sich damit automatisch, daß der Index nie kleiner als -3 werden kann. Bei einer Temperatur von 2000°C wird also in der Notation T_{17} angegeben, während für die Temperatur von 20°C die Angabe $T_{-0,1}$ gemacht wird.

Um einen Eindruck von den Werten der linearen Temperaturskala zu geben, werden für die Temperaturskala einige chemisch relevante, gerundete Bezugspunkte genannt. Der tiefstliegende Bezugspunkt in der Temperaturskala ist " $T_{-2,9}$ ", und er liegt mit $5\text{ K} / -270^\circ\text{C}$ ²¹¹ beim Siedepunkt von Helium ($4,215\text{ K}$). Der nächste Bezugspunkt " $T_{-2,1}$ " liegt mit $90\text{ K} / -180^\circ\text{C}$ im Siedebereich der Lufthauptbestandteile (Siedepunkte: $\text{N}_2 = 77,33\text{ K}$; $\text{O}_2 = 90,18\text{ K}$; $\text{Ar} = 87,27\text{ K}$). Der Bezugspunkt " $T_{-1,1}$ " liegt mit $190\text{ K} / -80^\circ\text{C}$ beim Sublimationspunkt von festem Kohlendioxid ($194,67\text{ K}$ bei $0,1013\text{ MPa}$). Der Bezugspunkt " $T_{-0,5}$ " bezieht sich auf den Bereich um $250\text{ K} / -20^\circ\text{C}$, der mit einer eutektischen Mischung bestehend aus 31 g Kochsalz (NaCl) und 100 g Eis erreicht werden kann. Mit " $T_{-0,3}$ " wird der Temperaturbereich um den Gefrierpunkt des Wassers (unter Standardbedingungen) beschrieben. " $T_{-0,1}$ " gibt den Bereich der Raumtemperatur ($290\text{ K} / 20^\circ\text{C}$) an, während sich " $T_{0,1}$ " ($310\text{ K} / 37^\circ\text{C}$) auf die normale Körpertemperatur von Säugetieren und Menschen bezieht. Mit " $T_{0,8}$ " wird der Temperaturbereich um den Siedepunkt des Wassers ($370\text{ K} / 100^\circ\text{C}$) als Referenz verwendet. Der Bezugspunkt " T_2 " liegt mit $500\text{ K} / 220^\circ\text{C}$ in Bereich der hoch siedenden Flüssigkeiten. Ab dem Bezugspunkt " T_4 " mit $700\text{ K} / 400^\circ\text{C}$ werden hier keine weiteren wesentlichen Bezugspunkte für die oben schon beschriebene lineare Beziehung zwischen Temperatur und Index angegeben. Lediglich der Schmelzpunkt von Wolfram²¹² mit 3680 K bzw. 3410°C entsprechend des Bereichs " T_{34} " sei hier noch genannt.

4.4.1.3. Notationsschemata der Lösungsmittel

Für die Notation der Lösungsmittel werden drei verschiedene Notationsschemata vorgestellt: das Schema für wäßrige Systeme, das Schema zur Charakterisierung bestimmter Lösungsmittel sowie das Schema zur Klassifizierung beliebiger Lösungsmittel (bzw. Lösungsmittelgemische). Allen drei Schemata ist gemeinsam, daß bei jedem charakterisierenden Lösungsmittelsymbol sowohl im hochgestellten Exponenten als auch im tiefgestellten Index Angaben gemacht werden. Numerische Werte werden grundsätzlich auf die ersten Nachkommastelle gerundet.

Für Wasser bzw. für wäßrige Systeme wird auf Grund der besonderen Eigenschaften und der biologischen Relevanz ein eigenständiges Notationsschema definiert, bei welchem immer das AQ

²¹¹ Bei Gegenüberstellung der Temperaturen in der Kelvin- und der Celsius-Skala entspricht die Temperaturangabe in Grad Kelvin nur größenordnungsmäßig der Temperaturangabe in Grad Celsius. Die Funktion $x\text{ K} = 273,15\text{ K} + y^\circ\text{C}$ ist also zum Beispiel bei $5\text{ K} / -270^\circ\text{C}$ nur größenordnungsmäßig erfüllt.

²¹² HOLLEMAN-WIBERG, S. 1104

als Notationssymbol verwendet wird. Im hochgestellten Index wird der pH-Wert der wäßrigen Lösung angegeben. Im tiefgestellten Index wird der Salzgehalt der wäßrigen Phase als negativer dekadischer Logarithmus der Ionenstärke (pI-Wert) notiert.

In den beiden anderen Notationsschemata für "nicht-wäßrige" Lösungsmittel wird im hochgestellten Index der Vernetzungsgrad Ξ , der als das Verhältnis des Temperaturbereichs der Existenz einer Phase und der Molmasse des Lösungsmittels definiert ist, angegeben. Im tiefgestellten Index wird bei beiden Schemata die Phase des Lösungsmittels (s, l oder g) näher charakterisiert. Beim ersten Schema wird zur Charakterisierung des Lösungsmittels nach dem Symbol "X" in Klammern die Bruttoformel des Lösungsmittels angegeben, während beim zweiten Schema das Lösungsmittel bzw. das Lösungsmittelgemisch durch die fünf Kriterien protonenaktiv, polarisierbar, polar, aliphatisch und sauer/basisch nur schematisch klassifiziert wird.

Eigenschaften eines Lösungsmittels. Viele chemische Reaktionen werden in (flüssigen) Lösungsmitteln durchgeführt. Das Lösungsmittel soll eine gute Löslichkeit für die gasförmigen, flüssigen und/oder festen Edukte aufweisen, ohne mit den gelösten Stoffen selbst im Sinne einer chemischen Reaktion²¹³ zu reagieren. Die konstitutionelle Struktur eines Lösungsmittels steht in Wechselbeziehung mit seinem Lösungsvermögen, wie dies durch den chemischen Merksatz²¹⁴ "Similia similibus solvuntur" angedeutet wird. Der Merksatz besagt, daß Verbindungen mit ähnlichen Strukturelementen, wie sie das Lösungsmittel hat, besser gelöst werden als Verbindungen, die keine strukturelle Ähnlichkeit mit dem Lösungsmittel haben²¹⁵. Weiterhin wird von einem Lösungsmittel gefordert, daß es durch physikalische Trennverfahren – oft zum Beispiel durch eine Destillation – von gelösten Stoffen wieder leicht abzutrennen ist.

Neben dem Lösungsvermögen und der Abtrennbarkeit können weitere Faktoren die Wahl des Lösungsmittels bestimmen. Da wären aus betriebswirtschaftlicher Sicht beispielsweise der Preis des Lösungsmittels sowie die Kosten seiner Aufarbeitung bzw. Entsorgung zu nennen. Bei Überlegungen zur Betriebssicherheit und zum Arbeitsschutz bestimmen unter anderem die Flüchtigkeit und die Brennbarkeit (Flammpunkt, Explosionsgrenzen) die Wahl des Lösungsmittels. Weiterhin soll bei chemischen Reaktionen durch die Verwendung eines Lösungsmittels meist eine einfache, optimale und schnelle Durchmischung der Edukte erzielt werden, um eine hohe Produktausbeute zu erhalten. Daher bestimmt auch die Viskosität die Wahl des geeigneten Lösungsmittels, denn mit zunehmender Viskosität steigt auch der apparative bzw. der technische Aufwand für die Durchmischung der gelösten Stoffe. In speziellen Fällen sind weitere Randbedingungen zu beachten. Als Beispiel sei für Photolysen das Kriterium der optischen Transparenz genannt. Last but not least ist ein Lösungsmittel grundsätzlich immer so auszuwählen, daß eine Gefährdung durch das Lösungsmittel für

²¹³ Als ein Anhaltspunkt für das Vorliegen einer echten chemischen Reaktion kann zum Beispiel die Irreversibilität der Reaktion oder aber auch eine hohe Reaktionsenthalpie dienen.

²¹⁴ Frei übersetzt lautet diese Merksregel: "Gleich zu gleich gesellt sich gern!"

²¹⁵ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Lösungsmittel"

Mensch und Umwelt beim Gebrauch, bei eventuellen Unfällen und bei der Entsorgung fast sicher²¹⁶ ausgeschlossen ist.

Reaktionsbedingung Lösungsmittel. Aus kinetischen Untersuchungen ist bekannt, daß ein Lösungsmittel in manchen Fällen entscheidend die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflußt²¹⁷. Im stark vom Lösungsmittel abhängigen Extremfall der elektrophilen Addition von Brom an Pent-1-en wird eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10^{10} beobachtet, wenn man das Lösungsmittel CCl_4 durch H_2O ersetzt. Im anderen Extremfall der vom Lösungsmittel unabhängigen Diels-Alder-Reaktion von Isopren mit Maleinsäureanhydrid kann dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich um den Faktor 10 erhöht werden, wenn man von Diisopropylether $((\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}(\text{CH}_3)_2)$ zu Nitrobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) als Lösungsmittel wechselt. In der Regel kann die Geschwindigkeit einer Reaktion schon allein dadurch, daß man ein ungeeignetes Lösungsmittel durch ein geeignetes ersetzt, um den Faktor 1000 erhöht werden. Die Wahl des Lösungsmittels kann also darüber entscheiden, ob eine Reaktion schon nach 15 Minuten oder aber erst nach 10 Tagen abgeschlossen ist.

"Allzulange sind die Uhren in manchen Teilgebieten der Lösungsmittelchemie falsch gegangen. Der Grund war, daß man oft voreilig viel zu sehr physikalisch und viel zu wenig chemisch gedacht hat." Diese auch heute noch aktuellen Sätze²¹⁸ finden sich in der Einleitung einer Arbeit über die Donor- und Acceptorzahlen. Implizit setzt das Zitat voraus, daß ein Lösungsmittel immer wichtig ist. "Um so erstaunlicher ist es, daß die Chemiker ihre Reaktionsgleichungen immer noch weitgehend ohne Angabe des benutzten Lösungsmittels formulieren und beim Vergleich von absoluten Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Spezies oft nur deren chemische Konstitution, nicht aber die verwendeten Lösungsmittel diskutieren."²¹⁹

Unter Berücksichtigung dieser beiden Zitate muß ein Notationsschema der Lösungsmittel mehrere Forderungen gleichzeitig erfüllen. Einerseits muß die Notation eine Diskussion des Einflusses des Lösungsmittels auf die Ausprägung einer Reaktion erlauben. Dies bedeutet, daß im Notationsschema die konstitutionellen Merkmale der Lösungsmittel hervorgehoben werden müssen. Das Notationsschema muß aber auch die Unterschiede zwischen vergleichbaren, konstitutionell ähnlichen Lösungsmitteln verdeutlichen. Weiterhin soll das Notationsschema der Lösungsmittel schnell zu erlernen, leicht zu erkennen und von anderen Angaben zu den Reaktionsbedingungen einfach zu unterscheiden sein. Bevor nun die drei Notationsschemata der Lösungsmittel vorgestellt werden, wird zuvor eine Übersicht über die

²¹⁶ Errare humanum est, oder eine absolute Sicherheit kann es nicht geben.

²¹⁷ C. Reichardt, Chem. Unserer Zeit **15** (1981) 139-148

²¹⁸ R. W. Soukup, Chem. Unserer Zeit **17** (1983) 129-134

²¹⁹ C. Reichardt, Chem. Unserer Zeit **15** (1981) 147, 3. Spalte

bisherigen Möglichkeiten zur Angabe des Lösungsmittels bei den Reaktionsbedingungen gegeben.

Physikalische Lösungsmittelcharakterisierung. Häufig²²⁰ teilt man die Lösungsmittel nach ihren verschiedenen physikalischen Eigenschaften ein. Bei der Klassifizierung nach den Siedepunkten (Referenzdruck: 1013 hPa) wird zwischen tief-siedenden ($T(l/g) < 100^\circ\text{C}$) (bzw. $T(l/g) < T_{0,8}$), normal-siedenden ($100^\circ\text{C} < T(l/g) < 150^\circ\text{C}$) (bzw. $T_{0,8} < T(l/g) < T_{1,3}$) und hoch-siedenden ($150^\circ\text{C} < T(l/g)$) (bzw. $T_{1,3} < T(l/g)$) Flüssigkeiten unterschieden. Bezüglich der Viskosität unterscheidet man unter Berücksichtigung des Viskositätskoeffizienten " η " (Referenztemperatur 20°C) zwischen drei Kategorien: niedrig-viskose ($\eta < 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), mittel-viskose ($2 \text{ mPa}\cdot\text{s} < \eta < 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) und hochviskose ($10 \text{ mPa}\cdot\text{s} < \eta$) Flüssigkeiten.

Chemische Lösungsmittelcharakterisierung. Von besonderer Bedeutung ist für die Charakterisierung eines Lösungsmittels der Begriff der Polarität, da bestimmte Eigenschaften eines Lösungsmittel (dissoziierende Wirkung, Ionisierung, energetische Stabilisierung von Zwischenprodukten) auf die Polarität zurückgeführt werden. Dieser Begriff ist nicht eindeutig definiert. Meist spricht man von einem polaren Lösungsmittel, wenn das Lösungsmittelmolekül Bindungen mit permanenten Dipolmoment aufweist. Das permanente Dipolmoment einer Bindung ist korreliert mit der Dielektrizitätskonstanten. Daher wird die Dielektrizitätskonstante eines Stoffes häufig als Maßzahl²²¹ für dessen Polarität verwendet.

Ein zweiter, grundsätzlich anderer Maßstab für die Polarität eines Lösungsmittels orientiert sich an der Summe aller spezifischen und unspezifischen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Molekülen des gelösten Stoffes. Hierbei können sowohl Coulomb-Wechselwirkungen (Ion-Ion, Ion-Dipol, Dipol-Dipol) als auch chemische Wechselwirkungen (Donor-Acceptor-Wechselwirkungen) das Solvationsvermögen beeinflussen. Als Bewertungsmaßstab wurde von verschiedenen Autoren eine Reihe von empirisch abgeleiteten Größen vorgeschlagen, die oft entweder auf LFE-Beziehungen zurückgehen (zum Beispiel der kinetisch orientierte Y-Wert von Winstein und Grunwald²²²) oder die sich auf die Solvatochromie ausgewählter Verbindungen (z.B. Donor- und Acceptorzahlen²²³ aus Charge-Transfer-Komplexen) beziehen.

²²⁰ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Lösungsmittel"

²²¹ Die Dielektrizitätskonstante als Maßzahl für die Polarität ist in der Literatur umstritten. Siehe dazu: R. W. Soukup, Chem. Unserer Zeit **17** (1983) 129-134.

²²² LFE-Beziehungen (LFE = lineare Beziehungen der freien Enthalpie) werden zum Beispiel durch die analoge Übertragung der Hammet-Gleichung auf den Einfluß von Lösungsmitteln erhalten, wobei die Hammet-Gleichung sonst den Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstante eines Mechanismus beschreibt. Siehe ABC-CHEMIE, Stichwort: "Lösungsmittel"

²²³ R. W. Soukup, Chem. Unserer Zeit **17** (1983) 129-134

Konstitutionelle Lösungsmittelcharakterisierung. Ein drittes Einteilungsprinzip orientiert sich an der molekularen Struktur des Lösungsmittels. Für bestimmte Anwendungen sind die protischen Säure-Base-Eigenschaften eines Lösungsmittels von Bedeutung. Je nachdem, ob ein Lösungsmittel als Protonendonator/-akzeptor oder als reine nichtprotische Lewisäure/-base fungiert, unterscheidet man zwischen den protischen und den aprotischen Lösungsmitteln.

Zu den sauren protischen Lösungsmitteln zählen die organischen und anorganischen Säuren sowie die Phenole. Zu den neutralen protischen (amphiprotischen²²⁴) Lösungsmitteln zählen die aliphatischen Alkohole und das Wasser, während das Ammoniak und die aliphatischen Amine den basischen protischen Lösungsmitteln zugeordnet werden. Basische aprotische Lösungsmittel sind zum Beispiel Pyridin, N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, während die Kohlenwasserstoffe, die fluorierten und/oder chlorierten Kohlenwasserstoffe, Ether, Ketone, Ester, Nitrile und Nitrobenzol den neutralen aprotischen Lösungsmitteln zugeordnet werden. Als saure aprotische Lösungsmittel werden zum Beispiel die Nitroalkane angesehen.

Aus dieser Einteilung ergeben sich relativ zwanglos die nukleophilen (Stabilisierung von kationischen Zwischenstufen bei einer Reaktion) und die elektrophilen (Stabilisierung von anionischen Zwischenstufen bei einer Reaktion) Eigenschaften des Lösungsmittels. Die jeweiligen Verbindungsklassen sind innerhalb gewisser Abweichungen sowohl mit den empirischen Donor- und Akzeptorzahlen als auch mit den Dielektrizitätskonstanten der jeweiligen Lösungsmittel korreliert, so daß diese empirischen Werte – behaftet mit einer gewissen Unsicherheit – als Maßzahlen für die Nukleophilie bzw. für die Elektrophilie verwendet werden können.

Lösungsmittelnotation in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung. Nach der vorangegangenen Übersicht läßt sich ein Lösungsmittel aus chemischer Sicht nach drei verschiedenen Aspekten klassifizieren: den physikalischen, den chemischen sowie den molekularen Eigenschaften des Lösungsmittels. Alle drei Aspekte sind für die chemische Bewertung des Lösungsmittels gleichermaßen wichtig. Das bedeutet, daß aus der neuen Lösungsmittelnotation die physikalischen Eigenschaften qualitativ ableitbar sein müssen. Wegen der chemisch wichtigen Untergliederung nach der Polarität und wegen der molekularen Charakterisierung (protisch / aprotisch, sauer / basisch) müssen gemäß der Regel "Similia similibus solvuntur" gleichzeitig auch diese wichtigsten konstitutionellen Merkmale des Lösungsmittels aus dem neuen Notationsschema entnehmbar sein. Die intermolekularen Wechselwirkungen können nur dann wirksam werden, wenn sich die zur Wechselwirkung befähigten, funktionellen Gruppen auf der Moleküloberfläche befinden. Um den Bezug zur Moleküloberfläche in der Definition zu verdeutlichen, wird in Tabelle 5₁₄₇ bei der

²²⁴ RÖMPP, S. 2541-2542

stichwortartigen Definition der Notationszeichen der Strukturelemente von terminalen Gruppen gesprochen.

Lösungsmittel Wasser. Viele chemisch orientierte Untersuchungen (Biochemie, Umweltchemie und -toxikologie, Elektrochemie) werden im flüssigen Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Im Wasser lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften innerhalb relativ großer Grenzen (zum Beispiel durch die Änderung des pH-Werts oder durch die Zugabe von inerten, an der Reaktion unbeteiligten Stoffen bzw. Salzen) variieren. Wegen dieser Besonderheiten wird deshalb für das Lösungsmittel Wasser eine eigenständige Notation definiert, welche im folgenden kurz beschrieben wird.²²⁵

²²⁵ Damit ergibt sich, daß das flüssige Lösungsmittel Wasser je nach Intention des Forscher bei den Reaktionsbedingungen in drei verschiedenen Darstellungsformen angegeben werden kann.

Tabelle 5. Stichwortartige Beschreibung des Notationsschemas für wäßrige Systeme und der beiden Schemata für "beliebige" Lösungsmittel. Zu allen drei Schemata werden einfache Beispiele angeführt (bezüglich der formalen Definition der Syntax siehe Abbildung 8125)²²⁶.

Notationsschema für wäßrige Systeme		
Form	$AQ_{\text{pI-Wert}}^{\text{pH-Wert}}$	
Zeichen	AQ	Berechnung der Parameter für die Notation von AQ
Index / Exponent	pH-Wert	$\text{pH} = -\log_{10} c(\text{H}^+)$
	pI-Wert	$\text{pI} = -\log_{10} \left\{ \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \right\}$
Beispiele: 0,1 m HCl-Lösung: $AQ_{0,7}^{1,0}$ 0,1 m H ₂ SO ₄ -Lösung: $AQ_{0,2}^{0,7}$		
Notationsschemata für beliebige Lösungsmittel		
Form:	$X(\text{Bruttoformel})_{\text{Phase}}^{\Xi\text{-Wert}}$ oder $\Delta \Pi R + / - \text{Notation}_{\text{Phase}}^{\Xi\text{-Wert}}$	
Zeichen:	H	Vorhandensein terminaler Protonen-aktiver Gruppe(n)
	Π	Vorhandensein terminaler polarisierbarer Gruppe(n)
	Δ	Vorhandensein terminaler polarer Einfachbindung(en)
	R	Vorhandensein terminaler unpolarer sp ³ -hybridisierter Gruppe(n)
	+	Vorliegen von vorwiegend sauren Eigenschaften
	–	Vorliegen von vorwiegend basischen Eigenschaften
	X	Angabe des Lösungsmittel als Bruttoformel
Index / Exponent	Phase	Beschreibung
	s	Feststoff, flüssiger Kristall
	l	Flüssigkeit, Gel
	g	Gas, Plasma
Berechnung des Ξ -Wert für Reinstoff i		
	s	$\Xi_i = \frac{T_i \cdot \Delta_i}{M_i}$ oder $\Xi_i = \frac{T_i \cdot \Delta_i}{M_i}$
	l	$\Xi_i = \frac{T_i \cdot \Delta_i \cdot \rho_i}{M_i}$
	g	$\Xi_i = \frac{T_{\text{exp.}}}{M_i} - \frac{p_{\text{exp.}} \cdot V_{\text{exp.}}}{n_{\text{exp.}} \cdot R \cdot M_i}$
Beispiele: Aceton: $\Delta \Pi R_{1,1}^{1,1}$ oder $X_{1,1}^{1,1} \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$		
Wasser: $AQ_{6,7}^{7,0}$ oder $\Delta \Pi R_{1,1}^{1,1}$ oder $X_{1,1}^{1,1} \text{H}_2\text{O}$		

Notationsschema für das Lösungsmittel Wasser. Mit dem Symbol "AQ" wird ein wäßriges Lösungsmittelsystem (bzw. das Lösungsmittel Wasser) spezifiziert. Der pH-Wert der Lösung wird als hochgestellter Index beim Symbol "AQ" angegeben. Neben der Protonen-

²²⁶ Statt der Molmasse M sollte der Divisor $M^{1/3}$ verwendet werden. Siehe dazu auch Fußnote 247159.

konzentration kann in einer wäßrigen Lösung auch die Konzentration von Salzen und von anderen Stoffen leicht variiert werden. Dadurch lassen sich die physikalischen (Leitfähigkeit, Viskosität, Dichte) und auch die chemischen (Löslichkeit von organischen Verbindungen, Schaumbildung, Kolloid-Bildung²²⁷) Eigenschaften wäßriger Systeme innerhalb weiter Grenzen nahezu kontinuierlich variieren. Um den Salzgehalt im Wasser angeben zu können, wird daher im tiefgestellten Index des Symbols "AQ" der negative dekadische Logarithmus der Ionenstärke²²⁸ – in dieser Arbeit bzw. in Tabelle 5₁₄₇ als pI-Wert bezeichnet – verwendet. In der Notation ist der pI-Wert auf die erste Stelle nach dem Komma zu runden. Gleiches gilt auch für den pH-Wert, der beim Symbol AQ im hochgestellten Index angegeben wird.

Notationsschemata "beliebiger" Lösungsmittel. Die zwei anderen Notationsschemata für die "beliebigen" Lösungsmittel ähneln sich trotz ihrer Angaben in hochgestellten und tiefgestellten Indices zum Symbol dem Notationsschema des flüssigen Wassers nur formal. Im tiefgestellten Index des Symbols wird statt des pI-Werts die Phase des Lösungsmittels angegeben, und im hochgestellten Exponenten wird statt des pH-Werts der Vernetzungsgrad des Lösungsmittels, der in dieser Arbeit auch als Ξ -Wert (gesprochen "chi"-Wert) bezeichnet wird, angegeben. Der Ξ -Wert ist analog zum pH-Wert auf die erste Stelle nach dem Komma zu runden. Der Aggregatzustand und der Vernetzungsgrad sind grundsätzlich immer bei beiden Lösungsmittelnotationsschemata anzugeben²²⁹.

Zur Angabe des Aggregatzustands des Lösungsmittels sei noch folgendes angemerkt. Zu der festen Phase werden auch die flüssigen Kristalle²³⁰ (zum Beispiel die smektische oder auch nematische Phase) gezählt. Der flüssigen Phase wird auch das Gel zugeordnet, während zur Gasphase auch die überkritische Phase²³¹ und der Plasmazustand²³² gehören.

²²⁷ HOLLEMANN-WIBERG, S. 767-768

²²⁸ Die Ionenstärke wird zum Beispiel in der Debye-Hückel-Onsager-Theorie über die Leitfähigkeit von Salzen in Wasser verwendet. Siehe dazu: WEDLER, S. 201-210.

²²⁹ Die beiden Notationsschemata für "beliebige" Lösungsmittel unterscheiden sich nur durch die Form, wie das Lösungsmittel durch das Symbol charakterisiert wird.

²³⁰ Flüssige Kristalle finden z.B. bei Taschenrechnern in der LCD-Anzeige (= Liquid Crystal Display) eine praktische Anwendung. Siehe dazu: R. Eidenschink, Chem. Unserer Zeit **18** (1984) 168-176.

²³¹ Von einer überkritischen Phase spricht man dann, wenn Druck und Temperatur im Reaktionssystem oberhalb des kritischen Punktes liegen, der für einen Reinstoff thermodynamisch eindeutig definiert ist. Oberhalb des kritischen Punktes lassen sich Druck und Temperatur ohne Phasenübergang beliebig variieren.

²³² Ein Plasma existiert in einem Reaktionssystem bei Temperaturen von mehreren Tausend Grad Kelvin. Derartig hohe Temperaturen führen dazu, daß es innerhalb des Plasmas zu Ionisierungen der "Gas"-Teilchen kommt (und daß sich die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen über große Raumbereiche erstrecken). Da Untersuchungen zur Chemie im Plasma auf Grund des hohen apparativen Aufwands sehr selten sind, wird der Plasmazustand in der hier vorgestellten Notation formal der Gasphase zugeordnet, obwohl sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Plasmas grundlegend von den Eigenschaften eines Gases unterscheiden. Siehe dazu: ABC-CHEMIE, Stichwort: "Aggregatzustand".

Für die Charakterisierung des Lösungsmittels kann man, je nach gewähltem Notationschema für das "beliebige" Lösungsmittel, zwischen zwei Darstellungsformen wählen. In dem einen führt man das Symbol "X" als erstes Zeichen an. Anschließend wird in Klammern die Bruttoformel (bzw. eine Abkürzung) des Lösungsmittels angegeben. Im anderen Notationschema wird ohne ein vorangestelltes X innerhalb der Klammern lediglich eine Klassifizierung des Lösungsmittels (bzw. des Lösungsmittelgemisches) nach der noch zu definierenden "HPIΔR+/-"-Notation angeführt. In Tabelle 5₁₄₇ ist das unterschiedliche Aussehen der beiden Notationsformen am Beispiel der Notation des Lösungsmittels Aceton exemplarisch vorgestellt. Bevor die "HPIΔR+/-"-Notation qualitativ abgeleitet wird, muß zuvor der Ξ -Wert – hier auch als Vernetzungsgrad bezeichnet – als charakterisierende halbquantitative Maßzahl beschrieben werden.

Definition des Vernetzungsgrades. In Tabelle 5₁₄₇ sind die Berechnungsformeln für den Vernetzungsgrad angegeben, wobei die jeweils anzuwendende Formel vom Aggregatzustand des Lösungsmittels und von den Reaktionsbedingungen abhängig ist. Für einen Feststoff definiert sich der Vernetzungsgrad einfach als der Quotient von Schmelzpunkt und Molmasse²³³. Dabei ist der Schmelzpunkt des Feststoffes immer auf den im Reaktionssystem herrschenden Druck zu beziehen. Wenn das feste Lösungsmittel unter den gegebenen Druckbedingungen im Reaktionssystem sublimieren würde, so ist bei der Berechnung statt des Schmelzpunktes der Sublimationspunkt zugrunde zulegen.

Wenn unter den gegebenen Reaktionsbedingungen das Lösungsmittel als Flüssigkeit vorliegt, so berechnet sich der Ξ -Wert als der Quotient vom Temperaturintervall des Flüssigkeitsbereiches und der Molmasse (bezüglich der Formel siehe in Tabelle 5₁₄₇)²³⁴. Der Flüssigkeitsbereich ist definiert als Differenz von Siedepunkt und Schmelzpunkt unter dem im Reaktionssystem vorherrschenden Druck²³⁵.

Bei Gasen bestimmt sich der Vernetzungsgrad, wie man aus der Formel in Tabelle 5₁₄₇ ersehen kann, als die Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur im Reaktionssystem und der Temperatur, welche man bei einem idealen Verhalten des Gases im Reaktionssystem erwarten würde; diese Temperaturdifferenz wird anschließend noch durch die mittlere Molmasse des Gasgemisches dividiert²³⁶. Der Vernetzungsgrad eines Gases bestimmt sich also als die Differenz zwischen dem idealen Verhalten eines Gases und dessen realem Verhalten. (Man beachte, daß implizit über die Angabe des Druckes im Reaktionssystem auch die "gelösten gasförmigen Edukte" in den Ξ -Wert eingerechnet werden.)

²³³ Siehe Fußnote 226₁₄₇.

²³⁴ Siehe Fußnote 226₁₄₇.

²³⁵ Wenn für die gegebenen Reaktionsbedingungen der Schmelzpunkt und der Siedepunkt bzw. Sublimationspunkt des Lösungsmittels nicht bekannt sind, so können die Werte mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung oder der Augustschen Dampfdruckformel abgeschätzt werden. Siehe dazu: WEDLER, S. 278-281.

²³⁶ Siehe Fußnote 226₁₄₇.

Interpretation des Vernetzungsgrades. Auf den ersten Blick erscheint die Benennung des Ξ -Werts als Vernetzungsgrad geradezu irreführend zu sein, da die makroskopischen Daten, wie zum Beispiel Molmasse oder Schmelzpunkt des Reinstoffes, mit dem molekularen, strukturellen Aufbau der Lösungsmittelphase nicht direkt in Beziehung stehen. In den folgenden drei Abschnitten wird zur Entkräftung dieses Einwands ein bildhaftes Modell (bzw. ein modellhaftes Bild) entworfen, welches zumindest qualitativ plausibel macht, wie der intermolekulare strukturelle Aufbau einer Phase mit den Aggregatzuständen in Zusammenhang steht. Mit diesem Bild lassen sich die Phasenumwandlungen verbildlichen und die makroskopischen Daten – wie zum Beispiel Siedepunkt oder Viskosität – können direkt mit den intermolekularen Wechselwirkungen in Beziehung gesetzt werden. Gleichzeitig wird damit deutlich werden, daß der Ξ -Wert als Vernetzungsgrad bezeichnet werden darf – vorausgesetzt das entworfene Modellbild beschreibt die Realität einigermaßen korrekt.

Analogie zwischen molekularen und intermolekularen Bindungen. Mit der Merkgel "Similia similibus solvuntur" wird ausgesagt, daß sich ein Stoff in einem Lösungsmittel immer dann gut löst, wenn das Lösungsmittel ähnliche Strukturmerkmale wie der zu lösende Stoff aufweist. Nun sind verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen bekannt (elektrostatische Wechselwirkungen, Induktionswechselwirkungen bzw. Debye-Kräfte, Dispersionswechselwirkungen bzw. London-Kräfte, Wasserstoff-Brückenbindungen²³⁷). Die einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen unterscheiden sich in ihrem Energiegehalt und in den Gesetzmäßigkeiten ihrer Kraftwirkung. Die hypothetische Annahme, daß bestimmte intermolekulare Wechselwirkungen wohl immer auf bestimmte Strukturmerkmale zurückgeführt werden müssen, eröffnet, ausgehend von den intramolekularen Wechselwirkungen (bzw. Bindungen), den Weg des folgenden Analogieschlusses zu dem gesuchten Modellbild.

Für die Beschreibung der Bindungsstruktur kennt man unterschiedliche Bindungsarten (ionische Bindung, Metall-Bindung, kovalente Bindung etc.). Diese unterscheiden sich bezüglich ihres Energieinhalts und der Gesetzmäßigkeiten ihrer Wirkung²³⁸. Die Bindungsformen sind nur dann zu beobachten, wenn die so beteiligten Atome zu den bindenden Wechselwirkungen befähigt sind. So wie ein Atom für eine bestimmte Bindung einen geeigneten Bindungspartner braucht, so ist analog ein Molekül auf einen geeigneten Wechselwirkungspartner angewiesen. In Abbildung 9₁₅₁ wurden die Bindungen den intermolekularen Wechselwirkungen – geordnet gemäß ihrer Stärke bzw. ihres Energiegehalts – gegenübergestellt.

Definition des Mollitiats zur Deutung des Vernetzungsgrades. Die Gegenüberstellung von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen in Abbildung 9₁₅₁ macht nun den Ana-

²³⁷ RÖMPP, S. 5182-5184

²³⁸ Zum Beispiel ist die Bindungsrichtung einer ionischen Bindung isotrop und ungerichtet, während eine kovalente Bindung immer mit definierter Wirkungsrichtung zwei Atome miteinander verknüpft.

logieschluß plausibel, daß man die mikroskopischen Eigenschaften einer Phase mit den Begriffen (bzw. Begrifflichkeiten) beschreiben darf, die sonst nur für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Molekülen verwendet werden. Um im weiteren zwischen den Molekülen und dem molekularistisch interpretierten Aggregatzustand eindeutig unterscheiden zu können, wird für diese Abgrenzung in dieser Arbeit der Begriff des Mollitiats eingeführt.

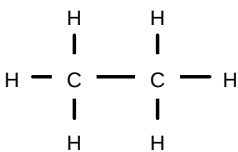
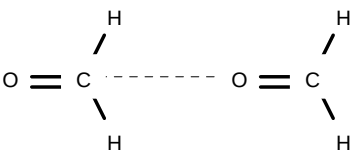
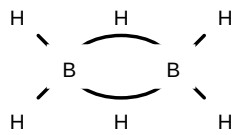
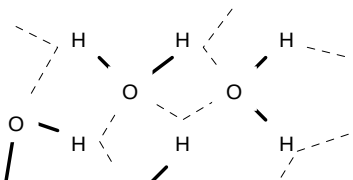
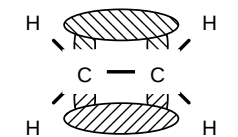
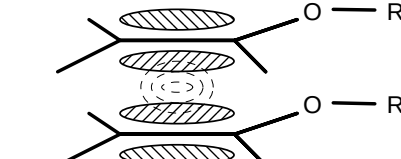
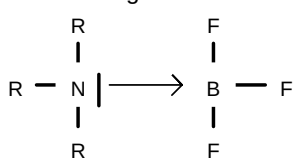
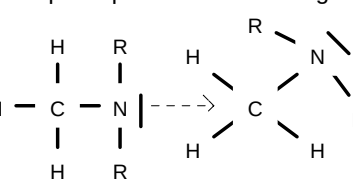
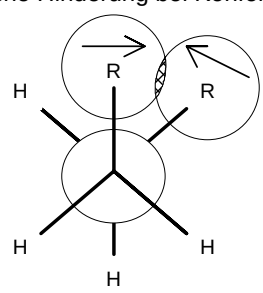
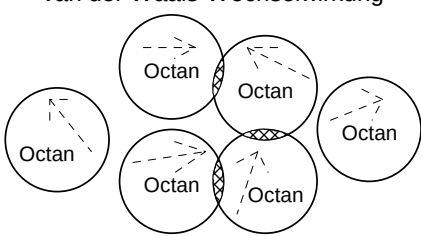
intramolekulare Bindungsarten	intermolekulare Wechselwirkungen
kovalente Bindung 	reversible Polymerbildung 
Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindung 	Wasserstoff-Brückenbindung 
Mehrfachbindung 	Wechselwirkung bei Mehrfachbindungen 
dative Bindung / Adduktbindung 	Dipol-Dipol-Wechselwirkung 
sterische Hinderung bei Konformeren 	van der Waals-Wechselwirkung 

Abbildung 9. Gegenüberstellung von (intra-)molekularen Bindungskräften (links) und intermolekularen Wechselwirkungen (rechts), wobei die Wechselwirkungen qualitativ gemäß ihrer Stärke und ihres Energiegehalts geordnet wurden.

Der Begriff Mollitiat leitet sich in klassischer unmoderner Weise²³⁹ vom lateinischen Wort²⁴⁰ *mollitia* ab, welches die Bedeutungen "Beweglichkeit, Zartheit, Mangel an Energie" umfaßt. Die Analogie zwischen Mollitiat und Molekül erleichtert das qualitative Verstehen der Vorgänge beim Phasenübergang, da durch das Analogiemodell der mikro-strukturelle Aufbau der Materie mit dem strukturellen Aufbau eines Moleküls bzw. mit den Eigenschaften der Bindungen in einem Molekül verglichen werden kann. In der weiteren Diskussion ist zu berücksichtigen, daß die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Mollitiat nicht im Sinne der Quantenmechanik sondern immer im Sinne der statistischen Thermodynamik zu interpretieren sind.

Das Mollitiat erreicht als feste Phase am absoluten Nullpunkt seinen Grundzustand. Durch die Erhöhung der Umgebungstemperatur erreicht das Mollitiat kontinuierlich immer höhere Anregungszustände. Je höher der angeregte Zustand des Mollitiats ist, desto wärmer ist der makroskopische Feststoff, desto stärker dehnt sich der Festkörper aus und desto größer wird die Zahl der Fehlstellen im Kristallgitter bzw. in der Mollitiatstruktur. Die Bildung von Fehlstellen im Kristall bzw. die Wanderung von Fehlstellen sind eine Konsequenz der Konfigurationsisomerie des angeregten Mollitiats. Die Moleküle im Mollitiat, die sich nach der angenommenen Analogie ähnlich wie die Atome in einem Molekül verhalten sollen, schwingen mit zunehmender Temperatur – also mit zunehmender Anregung des Mollitiats – immer stärker auf ihren Gitterplätzen, auf welchen sie wegen der intermolekularen (bindenden) Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen gehalten werden²⁴¹. Die Bereiche, in welchen die schwingenden Moleküle mit hoher Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind, überschneiden sich jedoch trotz des angeregten Zustands des Mollitiats nicht, so daß man die Moleküle trotz des angeregten Zustands des Mollitiats quasi als auf ihren Gitterplätzen "eingefroren" ansehen muß.

Erst wenn die Schmelztemperatur erreicht wird, ist die Anregung des Mollitiats so groß, daß die bindenden intermolekularen Wechselwirkungen nicht mehr ausreichen, um die Aufenthaltsbereiche der einzelnen Moleküle voneinander zu trennen. Die Aufenthaltsbereiche, in welchen die einzelnen Moleküle im Mollitiat schwingen, beginnen sich im erheblichen Maße zu überschneiden. Am Schmelzpunkt kann "jedes" Molekül entlang bestimmter Bahnen von einem Gitterplatz zum nächsten wandern, sofern ein Gitterplatz entlang einer Bahn unbesetzt ist. Molekularistisch ausgedrückt stehen am Schmelzpunkt das flüssige (Konstitutions-)Isomere und das feste Isomere des Mollitiats im Gleichgewicht zueinander. Am ehesten vergleichbar ist diese Isomerie des Mollitiats vielleicht mit der Valenz-Tautomerie des Bull-

²³⁹ In der englisch-sprachigen Literatur hätte man den Begriff wohl eher abgekürzt, zum Beispiel als MPI für "molecularistic phase interpretation". Aber persönlich gebe ich der klassischen Methode des lateinischen Lehnworts den Vorzug, da sie leichter erlernbar ist – zumindest für den klassisch gebildeten Humanisten.

²⁴⁰ LATEIN-WÖRTERBUCH, S. 723-724

²⁴¹ Mit der Erhöhung der Anregung des Mollitiats steigt natürlich die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel eines Moleküls im Mollitiat.

valen, bei welchem entlang bestimmte Wege die Bindungsstruktur des Bullvalens in eine neue Bindungsstruktur des Bullvalens überführt werden kann²⁴².

Unter dem obigen Bild des Mollitiats würde man erwarten, daß mit Zunahme des Druckes der Schmelzpunkt des Lösungsmittels sinkt. Diesen Effekt beobachtet man jedoch nur selten, wie das Ausnahmebeispiel Wasser zeigt. In der Regel beobachtet man den entgegengesetzten Effekt, daß mit Zunahme des Druckes die Temperatur des Schmelzpunktes steigt. Hier ergibt sich ein scheinbarer Widerspruch zwischen der Realität und dem Bild des Mollitiats. Der Widerspruch löst sich aber auf, wenn man annimmt, daß mit Abnahme des intermolekularen Abstands die Energie für die bindenden intermolekularen Wechselwirkungen zunimmt. Da nun durch die Druckerhöhung der intermolekulare Abstand zwischen den Molekülen im Mollitiat verringert wird, wird ein Molekül im Mollitiat stärker auf seinen Gitterplatz gebunden. Mit der Verringerung des intermolekularen Abstandes geht eine Vertiefung des Potentials für die Schwingungen der Moleküle im Konformationsisomeren des Mollitiats einher, so daß das Mollitiat ohne Phasenumwandlung mehr Wärmeenergie aufnehmen kann. Damit erklärt sich der scheinbare Widerspruch, daß mit der Erhöhung des Druckes die Schmelztemperatur steigt.

Aus dem qualitativen Bild des flüssigen Mollitiats erklärt sich auch, warum eine Flüssigkeit in der Regel eine höhere Wärmekapazität als der Feststoff aufweist. Nach dem oben Gesagten sind die Moleküle im Mollitiat nicht nur Schwingungs-angeregt, sondern sie haben zusätzlich auch noch Translationsfreiheitsgrade (entlang "definierter" Pfade). Da sich qualitativ aus der statistischen Thermodynamik ergibt, daß mit Zunahme der molekularen Freiheitsgrade im Mollitiat auch die Wärmekapazität der Phase zunimmt, muß die Wärmekapazität einer Flüssigkeit größer als die Wärmekapazität des Feststoffs sein²⁴³ – und auch größer als die Wärmekapazität des Gases. Durch die gerichtete Translation der Moleküle im Mollitiat erklärt sich auch, warum eine Flüssigkeit eine niedrigere Viskosität (bzw. für gelöste Verbindungen einen höheren Diffusionskoeffizienten) aufweist als der Feststoff.

Beim Siedepunkt bzw. beim Sublimationspunkt reichen die Kräfte der intermolekularen (bindenden) Wechselwirkungen an der Oberfläche des Mollitiats nicht mehr aus, um die Moleküle an der Oberfläche auf bestimmte Translationspfade zu zwingen und um so die Moleküle im festen bzw. flüssigen Mollitiat zu halten. Am Siedepunkt steht das flüssige

²⁴² Während das Bullvalen bei hohen Temperaturen im ^1H -NMR-Spektrum auf Grund der Valenz-Tautomerie lediglich ein Signal zeigt, beobachtet man bei tiefen Temperaturen vier Signale. Durch dieses Experiment wurde die Valenz-Tautomerie des Bullvalens nachgewiesen. Näheres siehe bei: ORG.-CHEM, S. 521-522.

²⁴³ In der Gasphase hat das N_2 -Molekül drei Translation-, zwei Rotations- und einen (doppelt zählenden) Schwingungsfreiheitsgrad (für die Bindung), so daß für dieses Gas eine maximale Wärmekapazität von $3,5R$ zu erwarten ist. Da im Festkörper nur die Moleküle gegeneinander schwingen, kann ein Festkörper maximal die Wärmekapazität von $3R$ erreichen. In einer Flüssigkeit, in welcher die Moleküle sowohl in Schwingungs-angeregten als auch in Rotations-angeregten und in Translations-angeregten Zuständen vorliegen können, sollte man daher im Maximalfall eine Wärmekapazität von $6,5R$ erwarten dürfen, was man in erster Näherung beim flüssigen Stickstoff auch beobachtet. Siehe dazu: WEDLER, S. 270 (Abb.: 2-14).

Mollitiat also im Gleichgewicht mit dem gasförmigen Mollitiat. Die Energie, die ein Molekül im (flüssigen oder) festen Mollitiat noch als (gerichtete Translations- und) Schwingungsenergie aufweist, wird beim Übergang ins gasförmige Mollitiat vollständig in ungerichtete Translationsenergie umgewandelt. Wegen dieser ungerichteten Translation der Gasteilchen wird verständlich, warum ein Gas eine niedrige Viskosität als eine Flüssigkeit bzw. als ein Feststoff besitzt.

In Abbildung 10¹⁵⁴ wird mit Bezug auf den vorangegangenen Text der Unterschied zwischen den drei verschiedenen (Konstitutions-)Isomeren des Mollitiats illustriert, indem die wahrscheinlichsten Aufenthaltsbereiche der Atome relativ zu einem gedachten Kristallgitter dargestellt wurden. Wie es oben schon angedeutet wurde, ergibt sich unter dem Bild des Mollitiats, daß die Temperatur der Phasenumwandlung eines Stoffes bei gegebenem Druck von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen abhängig ist. Dies bedeutet, daß sich mit zunehmender Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen der Schmelzpunkt, der Sublimationspunkt bzw. der Siedepunkt zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Der Ξ -Wert charakterisiert nun ein Lösungsmittel über die Differenz der von den Reaktionsbedingungen abhängigen Phasenumwandlungstemperaturen²⁴⁴. Somit kann der Vernetzungsgrad zumindest qualitativ als Maß der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen interpretiert werden.

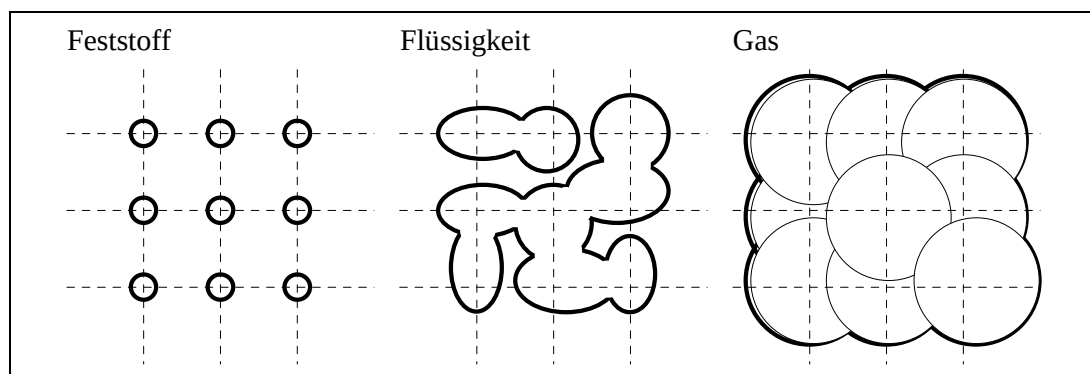


Abbildung 10. Unterscheidung der Aggregatzustände eines Stoffes (bzw. der drei Konstitutionsisomeren eines Mollitiats) an Hand der Aufenthaltsbereiche der Moleküle relativ zu einem gedachten Kristallgitter. Die Aufenthaltsbereiche der Moleküle ergeben sich aus den bindenden intermolekularen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen.

In der Analogie zwischen Molekül und Mollitiat wird vorausgesetzt, daß die intermolekularen Wechselwirkungen im Mollitiat gerichtet sind. Damit ergibt sich, daß die Temperaturen der Phasenumwandlung nicht nur von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen, sondern auch von der Zahl der intermolekularen Bindungen (bzw. der intermolekularen Koordinationszahl) abhängig ist. Bei der Definition des Ξ -Werts wurde

²⁴⁴ Dies gilt zumindest für den Feststoff und die Flüssigkeit. Da dagegen per Definition beim idealen Gas der Vernetzungsgrad Null sein muß, wird bei Gasen das ideale Gas als Referenzzustand verwendet.

davon ausgegangen, daß die intermolekulare Koordinationszahl – also die Zahl der intermolekularen Bindungen zu benachbarten Molekülen – linear mit der Molekülmasse zunimmt. Mit der Division der (Phasenumwandlungs-)Temperaturen durch die Molmasse des Lösungsmittelmoleküls wird jedes Lösungsmittel auf ein Einheitslösungsmittel mit der formalen Molmasse Eins normiert. Der Ξ -Wert charakterisiert bezogen auf das Einheitslösungsmittel die mittlere Stärke der intermolekularen Bindungen²⁴⁵.

Ableitung der "HPIAR+/-"-Notation. Ein mittelgroßer Vernetzungsgrad deutet darauf hin, daß zwischen den Lösungsmittelmolekülen eine mittelgroße intermolekulare Wechselwirkungsichte besteht. Diese kann darauf zurückzuführen sein, daß relativ wenige starke intermolekulare Bindungen ausgebildet werden oder aber relativ viele, aber schwache intermolekulare Bindungen bestehen. Mit der alleinigen Angabe des Ξ -Werts kann daher oft nicht entschieden werden, welcher Effekt beim jeweiligen Lösungsmittel vorherrschend ist. Unter dem Bild des Mollitiats wird nun davon ausgegangen, daß es sich bei intermolekularen Wechselwirkungen immer um "Bindungen" handelt, für welche bestimmte molekulare, konstitutionelle Voraussetzungen erfüllt sein müssen. Damit ergibt sich das Problem, die konstitutionellen Merkmale der Lösungsmittel zumindest qualitativ zu charakterisieren, um die Stärke bzw. die Relevanz der intermolekularen Wechselwirkungen abschätzen zu können. Dies Problem löst ansatzweise und qualitativ die einfach anzuwendende "HPIAR+/-"-Notation.

In der "HPIAR+/-"-Notation wird ein Lösungsmittel durch die Zeichen "+" bzw. "-" charakterisiert, wenn es entweder überwiegend saure "+" oder überwiegend basische "-" Eigenschaften aufweist. Die Zuordnung von "+" bzw. "-" erfolgt immer auf der Basis der Lewischen Definition der Säuren und Basen. Wenn ein Lösungsmittelmolekül als neutral (geringe Autoprotolyse, fehlende Lewis-saure bzw. Lewis-basische Gruppen) zu bezeichnen ist, so wird natürlich in der "HPIAR+/-"-Notation weder das "+"-Zeichen noch das "-"-Zeichen angegeben. Wenn Unsicherheiten bezüglich der sauren und basischen Eigenschaften des Lösungsmittels bestehen, so kann man sich für die Einteilung der Lösungsmittel in saure, basische und neutrale Lösungsmittel unter anderem an der Übersicht orientieren, welche schon im Abschnitt "konstitutionelle Lösungsmittelcharakterisierung" auf Seite 145 gegeben wurde. (Für einige oft verwendete und bei Raumtemperatur flüssige Lösungsmittel kann das "HPIAR+/-"-Symbol des entsprechenden Lösungsmittel auch direkt aus der Tabelle 6¹⁵⁶ entnommen werden.)

²⁴⁵ Man könnte auch sagen, daß der Ξ -Wert ein Maß für die mittlere intermolekulare Bindungsichte ist.

Tabelle 6. Auflistung einiger ausgewählter, bei Raumtemperatur flüssiger Lösungsmittel mit Angabe der Bruttoformel, des Schmelzpunktes, des Siedepunktes, der Molmasse, des Vernetzungsgrades sowie des "HPIΔR+/-"-Symbols ²⁴⁶.

Lösungsmittel	{ Bruttoformel }	T _F [°C]	T _S [°C]	M [g/mol]	Ξ-Wert [K·mol/g]	Symbol
Aceton	{ CH ₃ -CO-CH ₃ }	–95,3	56,2	58	2,61	ΠR
Acetonitril	{ CH ₃ -CN }	–45,7	81,6	41	3,10	ΠR
Anilin	{ C ₆ H ₅ -NH ₂ }	–6,3	184,0	93	2,04	HPIΔ–
Anisol	{ C ₆ H ₅ -O-CH ₃ }	–37,5	155,4	108	1,78	PIΔR
Benzol	{ C ₆ H ₆ }	5,5	80,1	78	0,95	Π
Benzonitril	{ C ₆ H ₅ -CN }	–13	190,7	103	1,97	Π
Brombenzol	{ C ₆ H ₅ -Br }	–30,8	156,0	156,9	1,19	PIΔ
Butanol	{ C ₂ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -OH }	–89,8	117,3	74	2,79	HR
tert-Butanol	{ { CH ₃ } ₃ C-OH }	25,5	82,5	74	0,77	HR
Chinolin	{ C ₉ H ₉ N }	–15,6	238	131	1,93	Π–
Chlorbenzol	{ C ₆ H ₅ -Cl }	–45,6	132	112,5	1,57	PIΔ
Chloroform	{ CHCl ₃ }	–63,5	61,7	119,5	1,04	Δ
Cyclohexan	{ C ₆ H ₁₂ }	6,5	80,7	84	0,88	R
Diethylenglycol	{ HOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH }	–6,5	244,3	106	2,36	HΔR
Diethylether	{ C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅ }	–116,2	34,5	74	2,03	ΔR
Dimethylacetamid	{ (CH ₃) ₂ N-CO-CH ₃ }	–20	165	87	2,12	PIΔR
Dimethylformamid	{ (CH ₃) ₂ N-CO-H }	–60,5	153	73	2,92	PIΔR–
Dimethylsulfoxid	{ (CH ₃) ₂ SO }	18,4	189	78	2,18	PIΔR–
Dioxan	{ C ₄ H ₈ O ₂ }	11,8	101	88	1,01	ΔR
Eisessig	{ CH ₃ -COOH }	16,6	117,9	60	1,68	HPIR+
Essigsäureanhydrid	{ (CH ₃ -CO) ₂ O }	–73,1	139,5	102	2,08	PIΔR+
Essigsäureethylester	{ CH ₃ -COO-C ₂ H ₅ }	–83,6	77,06	88	1,82	PIΔR
Ethanol	{ C ₂ H ₅ -OH }	–114,5	78,3	46	4,19	HR
Ethylendichlorid	{ CH ₂ Cl-CH ₂ Cl }	–35,3	83,5	99	1,20	Δ
Ethylenglycol	{ HO-C ₂ H ₄ -OH }	–13	197	62	3,38	HR

²⁴⁶ Die Lösungsmitteldaten wurden der Innenseite des Buchdeckels von ABC-CHEMIE, Band 2, entnommen.

– Reaktionsbedingungen –

Ethylenglycoldimethylether { CH ₃ -O-C ₂ H ₄ -O-CH ₃ }	–58	83,5	90	1,57	ΔR
Formamid { H-CO-NH ₂ }	2,5	210,5	45	4,62	ΠΔ–
n-Hexan { CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ }	–95	68	86	1,89	R
Isopropanol { (CH ₃) ₂ CH-OH }	–89,5	82,3	60	2,86	HR
Methanol { CH ₃ -OH }	–97,8	64,7	32	5,07	HR
3-Methylbutan-1-ol { (CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -OH }	–117,2	130,5	88	2,81	HR
4-Methyl-1,3-dioxol-2-on ("Propylencarbonat") { C ₄ H ₆ O ₃ }	–48,8	241,7	102	2,84	ΠΔR
Methylenchlorid { CH ₂ Cl ₂ }	–95,1	40	85	1,58	Δ
Methylethylketon { CH ₃ -CO-C ₂ H ₅ }	–86,3	79,6	72	2,30	ΠR
N-Methylformamid { (CH ₃)NH-CO-H }	–3,8	182,5	59	3,15	ΠΔR–
Nitrobenzol { C ₆ H ₅ -NO ₂ }	5,76	210,8	123	1,66	ΠΔ
Nitromethan { CH ₃ -NO ₂ }	–28,5	100,8	61	2,11	ΠΔR+
Piperidin { C ₅ H ₁₁ N }	–9	100,6	85	1,28	HΔR–
Propanol { CH ₃ -C ₂ H ₄ -OH }	–126,1	97,2	60	3,72	HR
Pyridin { C ₅ H ₅ N }	–42	115,5	79	1,99	Π–
Schwefelkohlenstoff { CS ₂ }	–110,8	46,3	76	2,06	Π
Sulfolan { C ₄ H ₈ O ₂ S }	27	285	120	2,15	ΠR–
Tetrachlorethen { C ₂ Cl ₄ }	–19	121	166	0,84	ΠΔ
Tetrachlorkohlenstoff { CCl ₄ }	–23	76,5	154	0,64	Δ
Tetrahydrofuran { C ₄ H ₈ O }	–108,5	66	72	2,42	ΔR
Toluol { C ₆ H ₅ -CH ₃ }	–95	110,6	92	2,23	ΠR
1,1,1-Trichlorethan { CCl ₃ -CH ₃ }	–30,4	74,1	133,5	0,78	ΔR
Trichlorethylen { CH ₂ Cl-CHCl ₂ }	–73	87	133,5	1,19	Δ
Triethylamin { (C ₂ H ₅) ₃ N }	–114,7	89,3	101	2,01	HΔ–
Triethylenglycol { HO-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -OH }	–5	278,3	150	1,88	HΔR
Wasser { H ₂ O }	0	100	18	5,55	HΔ

Aus der Gegenüberstellung von intra- und intermolekularen Bindungen in Abbildung 9₁₅₁ ergibt sich, daß die Wasserstoffbrückenbindung die stärkste intermolekulare Bindung ausbildet. Wenn sich auf der Oberfläche des Lösungsmittelmoleküls protische Gruppen befinden, zum Beispiel eine OH-Gruppe, so wird dies in der "HΠΔR+/-"-Notation durch den

charakterisierenden Buchstaben "H" erfaßt. Dabei ist das "H" grundsätzlich an erster Stelle in der Notation zu nennen. Das charakterisierende Symbol eines sauren protischen Lösungsmittels (nicht jede protische OH-Gruppe ist sauer!) beginnt immer mit einem "H" und wird durch ein "+" abgeschlossen. Man beachte in dem Zusammenhang, daß ein basisches Lösungsmittel, wie zum Beispiel Pyridin, oder ein saures Lösungsmittel, wie zum Beispiel Essigsäureanhydrid) im Sinne der "HΠΔR+/-"-Notation nicht zwangsläufig eine Protonen-aktive Gruppe aufweisen muß.

Nach der stichwortartigen Beschreibung aus Tabelle 5₁₄₇ wird mit dem Zeichen "Π" in der "HΠΔR+/-"-Notation angegeben, ob ein Lösungsmittelmolekül mindestens eine terminale polarisierbare Gruppe besitzt. In Sinne der Notation wird nur eine π-Bindung als eine polarisierbare Gruppe bezeichnet, da nur diese, wie in Abbildung 9₁₅₁ schematisch dargestellt, untereinander intermolekulare Bindungen ausbilden können. In der Regel sind diese intermolekularen Wechselwirkungen stärker als einfache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, sofern die π-Bindung noch zusätzlich durch weitere funktionelle Gruppen polarisiert ist. Dies ist zum Beispiel bei Aceton (CO-Doppelbindung) oder bei Acetonitril (CN-Dreifachbindung) der Fall. Als Beispiel für die relative Schwäche eines unpolarisierten π-Bindungssystems sei an dieser Stelle auf den (im Vergleich mit Toluol) kleinen Ξ-Wert von Benzol verwiesen.

Mit dem Zeichen "Δ" wird in der "HΠΔR+/-"-Notation angegeben, daß ein Molekül terminale Einfachbindungen mit einem permanenten Dipolmoment aufweist. Bei der Charakterisierung bleiben jedoch alle terminalen protischen Gruppen, wie zum Beispiel die Bindungen der R-O-H-Gruppe, unberücksichtigt. Zu den mit Δ angegebenen Bindungen gehören unter anderem die Ether-, die Ester-, die Amid- und die Halogen-Kohlenstoff-Bindungen.

Mit dem Zeichen "R" im Symbol werden alle anderen unpolaren Bindungen an der Moleküloberfläche spezifiziert. Bei den in Tabelle 6₁₅₆ angegebenen Lösungsmitteln wird diese Bedingung nur bei den terminalen sp³-hybridisierten CH₃-Gruppen (bzw. bei den auf der Moleküloberfläche angesiedelten sp³-hybridisierten CH₂-Gruppen) erfüllt.

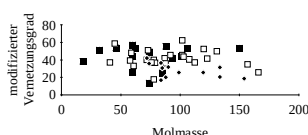
Aussagekraft der "HΠΔR+/-"-Notation. Mit der "HΠΔR+/-"-Notation wird ein Lösungsmittel qualitativ nur bezüglich seiner intermolekularen elektronischen Eigenschaften charakterisiert. Bei dieser Notation handelt es sich um einen ersten Definitionsversuch, so daß oftmals die Festlegung der Notation für ein Lösungsmittel der chemischen Intuition überlassen bleiben muß.

Ein weiteres Manko der "HΠΔR+/-"-Notation ist die Tatsache, daß bisher nur die elektronischen Eigenschaften der Lösungsmittel berücksichtigt wurden. Sterische Einflüsse bleiben unbeachtet. Beispielsweise sollte ein Lösungsmittelmolekül mit annähernd kugelsymmetrischer Form andere Lösungsmiteileigenschaften aufweisen, als ein "stäbchenförmiges" Molekül. Als Beispiel für diese "Schwäche" der Notation sei auf die unterschiedlichen Ξ-Werte von n-Butanol und tert-Butanol in Tabelle 6₁₅₆ verwiesen.

Trotz dieser Schwächen ermöglicht die " $\Pi\Delta R+/-$ "-Notation dennoch eine erste Klassifizierung der Lösungsmittel. In dem Diagramm 11₁₆₀ wurden die Molmassen der in Tabelle 6₁₅₆ genannten Lösungsmittel gegen die entsprechenden Ξ -Werte aufgetragen. Die schwarzen Quadrate repräsentieren dabei die protischen Lösungsmittel, während die offenen Quadrate die Lösungsmittel mit polarisierbaren Gruppen (ohne protonen-aktive Gruppen) und die schwarzen Rauten alle sonstigen Lösungsmittel (ohne protonen-aktive und/oder polarisierbare Gruppen, also hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe und Ether) umfassen. Zumindest für die leichteren Moleküle gilt, daß die intermolekularen Bindungen den Vernetzungsgrad im Mollitiat wesentlich mitbestimmen, wobei Mollitiate mit starken intermolekularen Bindungen einen höheren Vernetzungsgrad aufweisen als Mollitiate mit schwachen intermolekularen Bindungen. Die in Abbildung 9₁₅₁ bezüglich der Stärke vorgegebene Reihenfolge der intermolekularen Bindungen wird zumindest für kleinere Moleküle im Diagramm 11₁₆₀ gut bestätigt.

Schwächen bei der Berechnung des Vernetzungsgrades. Die Abnahme des Ξ -Wertes bei zunehmender Molmasse in Abbildung 11₁₆₀ zeigt, daß die bei der Definition des Ξ -Werts gemachte Annahme, daß die intermolekulare Koordinationszahl linear mit der Molmasse des Lösungsmittelmoleküls zunimmt, nicht korrekt ist, denn durch die Normierung sollte eigentlich eine Molmassenunabhängigkeit des Vernetzungsgrades erreicht werden. Gleichzeitig sollte durch die Einführung des Vernetzungsgrades die Abstufung zwischen den intermolekularen Wechselwirkungen stärker hervorgehoben werden. Dies sollte bei einer Verbesserung der Notation bzw. bei der Verbesserung der Formeln zur Berechnung des Vernetzungsgrades berücksichtigt werden²⁴⁷.

²⁴⁷ Erst nach der Einreichung der Dissertation stellte ich fest, wie die Auftragung des mit dritter Wurzel der Molmasse normierten Vernetzungsgrads gegen die Molmasse im folgenden Diagramm zeigt, daß der Vernetzungsgrad nur noch von den intermolekularen Wechselwirkungen abhängig ist. Wenn man also das Temperaturintervall der Phasenbreite statt durch die Molmasse durch die dritte Wurzel der Molmasse dividiert, dann ist der Vernetzungsgrad von der Molmasse relativ unabhängig. Diese Beziehung ist nur empirisch gefunden worden und kann bisher theoretisch noch nicht gedeutet werden.



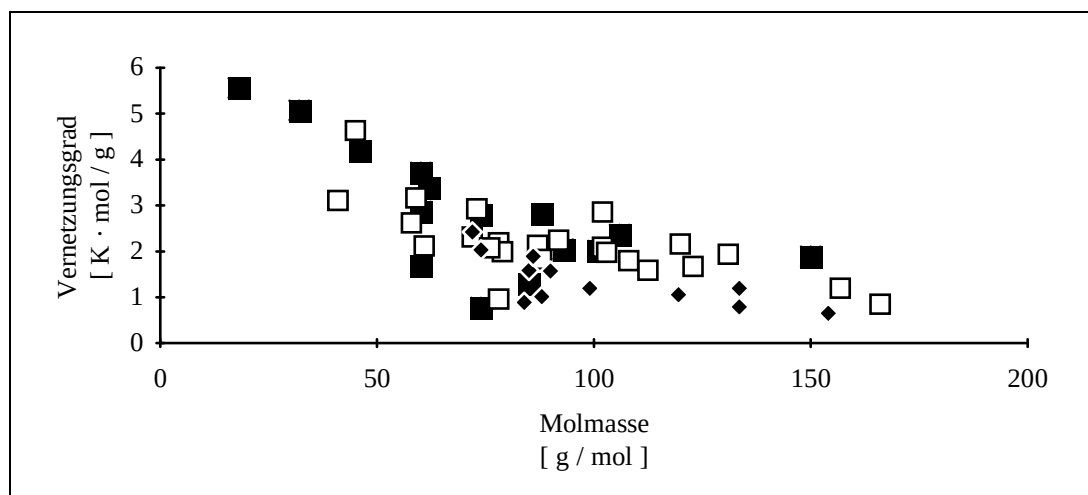


Abbildung 11. Beziehung zwischen dem nach den Formeln in Tabelle 5147 berechneten Vernetzungsgrad und der Molmasse für die Lösungsmittel aus Tabelle 6156, wobei zwischen den Lösungsmitteln mit protischer Aktivität "■", den mit Wechselwirkungen zwischen π -Bindungen "□" (ohne protische Aktivität) und den sonstigen Lösungsmitteln "♦" (nicht protisch, keine π -Bindungen) unterschieden wird.

Weiterhin zeigt sich in Abbildung 11₁₆₀ eine Angleichung der Ξ -Werte bei zunehmender Molmasse. Hierfür könnten sterische Effekte, z.B. durch die Form der Lösungsmittelmoleküle, ursächlich sein. Unter Verwendung des Bildes des Mollitiats wird zwar plausibel, daß die Form des Moleküls die Form der Schwingungsbereiche im Kristallgitter bestimmen sollte²⁴⁸, aber durch die bisherige "HIIΔR+/-"-Notation werden die Besonderheiten des Lösungsmittelmoleküls nicht erfaßt. Bei einer Verbesserung des Notationsschemas "beliebiger Lösungsmittel" sollte daher auch die Sterik des Lösungsmittelmoleküls eine formale Berücksichtigung finden.

Vorteile der "HIIΔR+/-"-Notation. Nach obigen Ausführungen weist die "HIIΔR+/-"-Notation einige schwerwiegende Schwächen auf, die in der vorliegenden Arbeit noch nicht ausgeräumt werden konnten. Die Notation wurde trotz ihrer offensichtlichen Schwächen aus zwei Gründen eingeführt. Zum einen wird sie bei der Definition der Trennverfahren benötigt und zum anderen "ermöglicht" sie die qualitative Klassifizierung von Lösungsmittelgemischen.

An früherer Stelle in diesem Kapitel wurde darauf verwiesen, daß sich mit Hilfe der "HIIΔR+/-"-Notation auch Lösungsmittelgemische formal klassifizieren lassen. Das Symbol für ein Lösungsmittelgemisch setzt sich aus drei Teilen zusammen: dem Grundsymbol, der Phasenangabe im tiefgestellten Index und dem Ξ -Wert im hochgestellten Exponenten. Am

²⁴⁸ Beispielsweise sollte man bei stäbchenförmigen Molekülen erwarten, daß auch die Schwingungsbereiche eine stäbchenartige Form besitzen. Im angeregten Zustand ist es dabei durchaus denkbar, daß sich lediglich die Enden der stäbchenförmigen Aufenthaltsbereiche überschneiden. Damit ist die Translation der Moleküle im Mollitiat lediglich auf eine Richtung beschränkt und man sollte bei größeren Molekülen, wie dies zum Beispiel in nematischen Kristallen auch beobachtet wird, eventuell eine Anisotropie der Viskositätskoeffizienten erwarten.

einfachsten läßt sich dabei noch die Phase des Gemisches bestimmen, da es sich hierbei nur entweder um einen Feststoff, eine Flüssigkeit, ein Gas oder eine kolloidale Phase handeln kann. Die kolloidale Phase ist nur dann anzugeben, wenn experimentell sichergestellt werden kann, daß die beschriebene Reaktion ausschließlich an der Oberfläche des Kolloids abläuft. (Wenn im Lösungsmittel ein Kolloid enthalten ist, welches sicher *nicht* an der Reaktion beteiligt ist, so wird das Kolloid auch bei der Berechnung des Vernetzungsgrades nicht berücksichtigt.)

Auch der Vernetzungsgrad eines Lösungsmittelgemischs läßt sich relativ einfach bestimmen. Man bestimmt im ersten Schritt die jeweiligen Ξ -Werte der Reinstoffe, die im Gemisch enthalten sind. Wenn man nun ein homogenes Lösungsmittelgemisch charakterisieren will, so bestimmt man für jeden Gemischbestandteil den Molenbruch. Anschließend multipliziert man die Ξ -Werte der reinen Lösungsmittel mit den entsprechenden Molenbrüchen und berechnet die jeweiligen partiellen Ξ -Werte im Lösungsmittelgemisch. Die Summation über die partiellen Ξ -Werte liefert den Vernetzungsgrad des homogenen Lösungsmittelgemischs.

Bei heterogenen Lösungsmittelgemischen, also zum Beispiel bei einem Lösungsmittel mit Kolloidanteilen, geht man noch einen Schritt weiter. Nach dem obigen Algorithmus bestimmt man für die jeweiligen homogenen Phasen die entsprechenden Ξ -Werte der Gemischphasen. Erst der anschließend bestimmte arithmetische Mittelwert aus den Vernetzungsgraden der jeweiligen homogenen Phasen gibt dann den Ξ -Wert des heterogenen Gemisches an. Für einen kolloidal gelösten Feststoff bestimmt man also im ersten Schritt separat den Ξ -Wert des Feststoffes und den Ξ -Wert des Lösungsmittels. Im zweiten Schritt addiert man dann beide Ξ -Werte, dividiert die Summe durch Zwei und erhält so den Vernetzungsgrad für das kolloidal gelöste Lösungsmittel (zum Beispiel eine Feststoffoberfläche).

Die Bestimmung des Grundsymbols in der " $\text{HII}\Delta\text{R}/-/-$ "-Notation ist relativ schwierig und konnte bisher nur in ersten Ansätzen gelöst werden. Man bestimmt dazu für die einzelnen Gemischbestandteile das jeweilige Grundsymbol des Reinstoffes. Nun schätzt man qualitativ (bzw. intuitiv) ab, welche der jeweiligen terminalen Gruppen eigentlich für die Eigenschaften des Lösungsmittels wesentlich sind. Beispielsweise könnte man einem Aceton-Wasser-Gemisch das Symbol " $\text{HII}\Delta\text{R}$ " zuordnen, wenn das Gemisch sich aus ungefähr gleichen Teilen Wasser und Aceton zusammensetzt. Wenn dagegen das Gemisch überwiegend aus Aceton besteht, so sollte man das Symbol " IIR " präferieren, während ein wasserreiches Gemisch wohl am ehesten durch das Symbol " $\text{H}\Delta$ " zu charakterisieren ist²⁴⁹. Wenn ein Gemisch sowohl saure als auch basische Bestandteile enthält, so muß man für die

²⁴⁹ Es sei an dieser Stelle auf die Idee verwiesen, die wesentliche Eigenschaften des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches in der " $\text{HII}\Delta\text{R}$ "-Notation durch die Großbuchstaben repräsentieren zu lassen, während die unwichtigeren, aber nicht vernachlässigbaren "Neben"-Eigenschaften durch die entsprechenden Kleinbuchstaben " $\text{h}\pi\delta\text{r}$ " angegeben werden.

Bestimmung des vollständigen Grundsymbols qualitativ abschätzen (besser ist natürlich ein experimenteller Nachweis), ob das Gemisch eher saure oder eher basische Eigenschaften aufweist.

5. *Syntax und Semantik der neuen Angaben in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung*

5.1. Gründe für die Berücksichtigung der Trennmethodik und der Identifizierung in der Reaktionsgleichung

Wichtige Arbeitsgänge bei einem chemischen Experiment sind die Isolierung und Identifizierung der erhaltenen Produkte. Für diese Arbeitsgänge wurden neue Notationsschemata entwickelt. Im Gegensatz zur "klassischen" Reaktionsgleichung finden in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung nunmehr auch die Trennmethodik und die Identifizierung ihren Niederschlag und erhöhen so die wissenschaftliche Aussagekraft der Reaktionsgleichung. Die explizite Definition der Notation der Trennmethodik (bzw. der Identifizierungsmethoden) wird erst im nächsten (bzw. übernächsten) Kapitel vorgestellt.

Gründe für die Einführung. Gemäß Definition {0₁₄} wird durch die Reaktionsgleichung ein chemischer Vorgang beschrieben. Die eingesetzten Verbindungen werden in der Reaktionsgleichung durch ihre Molekülformeln repräsentiert. Ohne weitere Angaben – zum Beispiel ohne Angabe der Reaktionsbedingungen – degeneriert eine Reaktionsgleichung zu einem molekularistischen Modell des chemischen Vorgangs. Das heißt, es läßt sich aus der Reaktionsgleichung nicht mehr das Experiment ableiten, welches der Reaktionsgleichung eigentlich zugrunde liegt²⁵⁰. Selbst wenn die Reaktionsbedingungen und alle im Vorangegangenen definierten Angaben in der Reaktionsgleichung angegeben werden, ist die Reaktionsgleichung ohne Berücksichtigung der Versuchsbeschreibung dennoch nichts weiter als eine Spekulation. Für eine wissenschaftlich solide Aussage fehlen die wichtigen Angaben, wie die Produkte isoliert und identifiziert wurden. Der Leser einer "klassischen" Reaktionsgleichung muß also glauben, daß die angewandten Trennmethoden sowie die Charakterisierungs- und Identifizierungsmethoden keinen Einfluß auf die Bildung der Produkte haben konnten und daß somit eine alternative Deutung der Versuchsergebnisse auf Grund der angewandten Verfahren unmöglich ist. Wenn der Leser Zweifel hat, so steht es ihm natürlich offen, die obligatorisch (immer?) angegebene Versuchsbeschreibung zu lesen.

²⁵⁰ Wenn die Reaktionsgleichung das Experiment eines chemischen Vorgangs beschreibt, bedeutet jegliches Weglassen von präparativen Rahmenbedingungen eine unzulässige und damit eine unwissenschaftliche Verallgemeinerung der Reaktionsgleichung.

Prinzipiell bleibt festzuhalten, daß die klassische Reaktionsgleichung wegen der fehlenden Informationen die Formulierung einer Kritik an der Aussage, die in der Reaktionsgleichung getroffen wird, nicht gerade fördert. Im Gegensatz dazu kann der Leser einer Experiment-orientierten Reaktionsgleichung zumindest qualitativ nachvollziehen, auf welche experimentelle Grundlage sich eine Reaktionsgleichung stützt. Im Vergleich mit der klassischen Reaktionsgleichung erleichtert die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung mit ihren Angaben zur Identifizierung und Isolierung das Entstehen von wissenschaftlicher Kritik.

Formale Anforderungen an die neuen Angaben. Im nächsten Kapitel über die Trennmethodik werden zwei Notationsschemata vorgeschlagen, und für die Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden wird im übernächsten Kapitel ein piktographisches Notationsschema vorgestellt. Mit der Notation der Trennmethodik soll qualitativ der experimentelle Weg nachgezeichnet werden²⁵¹, wie aus dem Reaktionsgemisch das Zielprodukt (bzw. die Zielprodukte) isoliert wurden. Dabei werden, sofern dies notwendig ist, in der Trennmethodik zusätzlich die Bedingungen angegeben, unter welchen das Zielprodukt stabil ist.

Im übernächsten Kapitel wird die piktographische Notation der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden definiert. Auf Grund der Syntax der Reaktionsgleichung kann mit dem Piktogrammschema auch angegeben werden, mit welchen Methoden die Kinetik einer Reaktion untersucht wurde. In diesem Fall ist das Piktogramm – natürlich wie die anderen physikalischen Kenndaten zu einer Reaktionsgleichung auch – getrennt durch einen Leerraum nach der Reaktionsgleichung anzugeben, während im Fall der Produktidentifizierung das Piktogramm direkt unter der Formel des Zielprodukts in der Reaktionsgleichung angegeben wird.

5.2. Notation der Trennmethodik

Die Trennmethodik beschreibt schematisch, wie aus einem Reaktionsgemisch das Zielprodukt isoliert worden ist. In der Trennmethodik werden die Phasenzusammensetzung des Produktgemisches, die Abfolge der Trennverfahren, der Aggregatzustand des Zielprodukts sowie die eventuell für das Zielprodukt einzuhaltenen Stabilitätsbedingungen angegeben.

Bei der Entwicklung der Notation der Trennmethodik bestand ein wesentliches Problem darin, eine kurze, aber auch umfassende Notation für die Trennverfahren zu finden. Dieses Problem konnte bisher nicht zufriedenstellend gelöst werden. Der erste Versuch, alle Trennverfahren notativ zu erfassen, führte zu einem Schema, welches relativ viel (Schreib-)Platz in Anspruch nimmt. Die zweite und etwas bessere Notation, die sich an den gebräuchlichen Trennverfahren orientiert, führt

²⁵¹ Beide Notationsschemata zu den Trennmethoden müssen derzeit aus kognitiver Sicht und wegen ihres großen (Schreib-)Platzbedarfs noch als unbrauchbar bezeichnet werden.

zwar zu einem kompakteren Schema; aber nachteilig ist an diesem, daß sich damit nur ausgewählte Verfahren beschreiben lassen.

5.2.1. Syntax der Notation der Trennmethodik

Die Trennmethodik beschreibt, wie ein Produkt isoliert wurde. Zuerst wird die Phasenzusammensetzung des Reaktionsgemisches angeführt. Getrennt durch einen Schrägstrich folgt als zweite Angabe die Beschreibung der Abfolge der angewandten Trennverfahren. Bei der Angabe der Trennverfahren kann beliebig zwischen den beiden, weiter unten definierten Notationsschemata gewählt werden. Anschließend wird wiederum getrennt durch einen Schrägstrich der Aggregatzustand des isolierten Reinstoffes angegeben. Wenn eine Verbindung nur unter speziellen Bedingungen stabil ist, sind diese als Viertes mittels der Notation der Reaktionsbedingungen anzugeben.

Obwohl für die Trennverfahren zwei Notationsschemata definiert wurden, haben beide in Bezug auf die Trennmethodik den gleichen prinzipiellen Aufbau. Die verschiedenen Trennverfahren werden durch bestimmte Zeichenfolgen kodiert. Als tiefgestellter Index zu dieser Zeichenfolge wird in der Trennmethodik immer die während der Anwendung des Trennverfahrens maximal erreichte Temperatur angegeben. Im hochgestellten Index der Zeichenfolge ist dagegen die Phasenzusammensetzung der isolierten Phase (bzw. des isolierten Phasengemischs) anzugeben. Bei einem chromatographischen Trennverfahren oder bei einer fraktionierten Destillation ist der Phasenangabe im Index zusätzlich noch die charakteristische Trennzeit, die weiter unten noch als Maß für die Verfahrensqualität von Destillationen, Sublimationen und chromatographischen Verfahren definiert wird, voranzustellen.

Gründe für die Angabe der Trennmethodik. Die Trennmethodik zu einer Präparation wird immer in der Versuchsvorschrift angegeben. Nach dem Anspruch in dieser Arbeit müssen diese Informationen auch in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung enthalten sein, denn schließlich ist es denkbar, daß ein Produkt nicht während der vermeintlichen Reaktion, sondern erst bei der Anwendung eines bestimmten Trennverfahrens gebildet wurde. Als Beispiel sei die azeotrope Veresterung einer Carbonsäure mit Alkohol genannt, bei der die destillative Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsgemisch zu brauchbaren Esterausbeuten führt (siehe dazu den Text bei Formel (09g)). Da sich ein Produkt erst bei der Isolierung gebildet haben könnte darf bei Präparationen²⁵² nie die Angabe der Trennmethodik fehlen.

Syntax der Notation der Trennmethodik. Nach dem Syntaxdiagramm der Reaktionsgleichung aus Abbildung 031 ist bei den Reaktionsgleichungen die Trennmethodik unter der Formeldarstellung des Produkts anzugeben. Bei mehrstufigen Reaktionen (mit äußeren Reaktionsschritten) ist die Trennmethodik entsprechend unterhalb der Produktbilanz anzugeben. In Abbildung 12167 ist die Syntax der Trennmethodik über die Backus-Naur-Form definiert worden. Die Positionsdefinition für die Angaben zur Trennmethodik finden sich dagegen

²⁵² Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Angabe der Trennmethodik optional ist. Aus inhaltlichen (Reaktionen im kinetischen Kontext etc.) oder optischen (Trennmethodikangabe benötigt mehr Schreibplatz als die "eigentliche" Reaktionsgleichung) Gründen kann man manchmal auf die Angabe der Trennmethodik verzichten.

schon in der Abbildung 031 beim Syntaxdiagramm der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung.

Trennmethodik = Phasenmix "/" { Trennmethode [("#" | "&" | ",")] } "/" Phase
 ["/" [Boolesche_Beding.] [metrische_Beding.] [Lsgm]] ●

Trennmethode = Trennverfahren <tiefgestellter Index zu Trennverfahren>Temp._Index
 <hochgestellter Exponent zu Trennverfahren>([charakt._Trennzeit]
 Phasenmix) ●

Temp._Index = ganze_Zahl ●

charakt._Trennzeit = ganze_Zahl ●

Phasenmix = "(" Phase [{" , " Phase }] ")" ●

Trennverfahren = "{" Kriterium [{ ("#" | "&") Kriterium }] }" | prakt._Not. ●

prakt._Not. = ("D" | "S" | "A" | "Z") [(" Druck ")] | ("F(" | "K(" [Druck] [Phase] ")")
 | ("K" | "E" | "CS" | "LC" | "GC" | "CD" | "DC") "(" Lsgm " , " Lsgm ")"
 | "K(" Lsgm [" , " Temp] ")" | "CE(" Lsgm [" , " Lsgm] " , " Spann. ")"
 | "XX(" Temp " , " Druck [" , " Lsgm] [" , " Lsgm] [" , " Strom] [" , " Magnet] ")"
 | ("HPLC(" | "CP(" Lsgm " , " Lsgm " , " Druck ")" ●

Kriterium = Symbol <tiefgestellter Index zu Symbol>Phaseninfo
 [<hochgestellter Exponent zu Symbol>Phaseninfo]
 [<voran- und tiefgestellter Index zu Symbol>Phaseninfo]
 [<voran- und hochgestellter Exponent zu Symbol>Phaseninfo] ●

Phaseninfo = Phase [("↑" | "↑" | "↓" | "↓" | "↔" | "↔")] ●

Symbol = ("[" Phasenerzeugung " , " Interchange " , " Trennung "]")
 | ("[" Phasenerzeugung " , " Interchange "]") | Phasenerzeugung
 | ("[" Phasenerzeugung " , " Trennung "]") | Trennung | Interchange ●

Phasenerzeugung = ("①" | "①" | "②" | "③") "(" ["?"] [Druck] [Temp]
 [Strom] [Magnet] [{ "+" Lsgm }] ")" ●

Interchange = "I(" ["K_A"] ["K_C"] ["K_P"] ["D_P"] ["D_C"] ["D_A"] ["D_ε"] ["D_μ"]
 ["A"] ["?"] ")" ●

Trennung = "T(" ["?"] [{ Druck }] ["f"] ["g"] [Strom] [Magnet] ["m"] ["a"] ["t"] ")" ●

Strom = "ε" <tiefgestellter Index zu ε>Spann. ●

Magnet = "μ" <tiefgestellter Index zu μ>Magn. ●

Lsgm = Lsgm.-Notation ●

Abbildung 12. Syntax der Trennmethodik [die Terminalworte *Phase* (siehe Abbildung 1102 und Tabelle 1103), *Boolesche_Beding.*, *metrische_Beding.* und *Lsgm.-Notation.* (siehe Abbildung 8125, sowie die Tabellen 3135, 4140 und 5147) wurden schon bei den Reaktionsbedingungen definiert. Für *Temp._Index* gilt das bei den Reaktionsbedingungen definierte Indexschema der Temperatur (siehe Tabelle 4140). Der Zahlenwert der Terminalworte *Spann.* bzw. *Magn.* wird nach der Formel $Spann. = \log_{10}(x [V/cm])$ bzw. $Magn. = \log_{10}(x [Gauss])$ berechnet.

Beschreibung des Reaktionsgemisches. Unter der Trennmethodik wird der Vorgang verstanden, der beschreibt, wie aus dem Reaktionsgemisch das Produkt²⁵³ abgetrennt wurde. Die erste Angabe – das Nicht-Terminalwort "Phasenmix" beim Nicht-Terminalwort "Trennmethodik" in Abbildung 12₁₆₇ – benennt die Phasen, aus denen sich das Reaktionsgemisch zusammensetzt. Ein Wasser-Öl-Gemisch oder ein Wasser-Chloroform-Gemisch wird also zum Beispiel als "(l,aq)" oder als "(aq,l)" angegeben (bezüglich der Syntax der Phasennotation siehe Abbildung 1₁₀₂ und Tabelle 1₁₀₃; bei der Notation der Trennmethodik ist die Phase grundsätzlich nur in der Buchstabennotation anzugeben).

Angabe der Trennverfahren. Von der Beschreibung des Reaktionsgemisches – abgegrenzt durch einen Schrägstrich "/" – werden anschließend die Trennverfahren in der Reihenfolge ihrer Anwendung aufgezählt. Die Trennverfahren können qualitativ mit Hilfe von zwei verschiedenen Notationsschemata angegeben werden, die sich notativ immer unterscheiden lassen. Jedes Trennverfahren wird durch eine bestimmte Zeichenfolge eindeutig charakterisiert. Im tiefgestellten Index dieser Zeichenfolge ist der Temperaturbereich²⁵⁴ anzugeben, der bei der Anwendung des Trennverfahrens maximal erreicht wurde. Für die Kodierung der Temperatur wird die gleiche Notationsform verwendet, die schon bei den Reaktionsbedingungen in Tabelle 4₁₄₀ definiert wurde.

Weiterhin weist jede Trennverfahrensnotation eine Angabe im hochgestellten Index auf. Dort wird nur die isolierte Phase (bzw. das isolierte Phasengemisch) angegeben, die das jeweilige Zielprodukt in großen Anteilen enthält und die mit dem Trennverfahren vom Ausgangsgemisch abgetrennt werden konnte. Bei einer fraktionierten Destillation oder bei einer chromatographischen Trennung ist der Phasenangabe im Exponenten zusätzlich noch die charakteristische Trennzeit voranzustellen. Die weiter unten noch zu definierende, charakteristische Trennzeit " t_C " hat die Dimension [s/mol]. Für die Angabe ist die gleiche logarithmische Skala ($X = \log_{10}(t_C) - 3$) zu verwenden, die in Tabelle 4₁₄₀ schon für die Angabe der Reaktionszeit definiert wurde.

Verknüpfung zweier Trennverfahren in der Abfolgenbeschreibung. Wenn in einem Trennsystem (zum Beispiel bei einer zweidimensionalen Chromatographie) zwei Trennverfahren zur Anwendung kommen, so sind diese beiden Trennverfahren in der Trennmethodik durch das Zeichen "&" miteinander zu verknüpfen. Wenn zwei Trennverfahren apparativ direkt miteinander verbunden sind (zum Beispiel die kontinuierliche Phasenabscheidung in Anschluß an eine Wasserdampfdestillation), so ist stattdessen das Doppelkreuz "#" als Verknüpfungszeichen zu verwenden. Die beiden Verknüpfungszeichen werden im Rahmen

²⁵³ In mehrstufigen Reaktionsgleichungen – dargestellt mit Hilfe von Edukt- und Produktbilanzen – bezieht sich die Trennmethodik oft nur auf ein Gemisch, welches das Zwischenprodukt in großen Anteilen enthält.

²⁵⁴ Für die Trennverfahren wird in der Notation grundsätzlich eine Angabe zur Temperatur gefordert, um die denkbare Möglichkeit "ausschließen" zu können, daß sich ein Zielprodukt – bedingt durch die "hohen" Temperaturen – erst während der Durchführung des Trennverfahrens gebildet hat.

der systematischen Notation noch genauer definiert werden (im Syntaxdiagramm der Trennmethodik in Abbildung 12₁₆₇ wird die systematische Notation durch den Ausdruck "{ " Kriterium [{"#" / "&" } Kriterium] } " " repräsentiert). Die Verknüpfung von zwei Trennverfahren durch ein Komma erfolgt nur dann, wenn die beiden Trennverfahren in beliebigem zeitlichen Abstand unabhängig voneinander in verschiedenen Trennsystemen (bzw. Apparaturen) durchgeführt werden.

Linearität der Trennmethodik. Manchmal werden zur Erhöhung der Produktausbeute (zum Beispiel bei einer Umkristallisation durch das gesonderte Aufarbeiten von Mutterlauge und auskristallisiertem Stoff) bei der Isolierung des Zielprodukts verschiedene Trennverfahren parallel durchgeführt. Dieses Vorgehen bleibt in der Aufzählung der Trennverfahren unberücksichtigt. In der Trennmethodik ist immer nur der effizienteste Weg für die Isolierung des Zielprodukts aufzuführen. Die Notation erlaubt also immer nur die Angabe einer (von eventuell mehreren denkbaren) Trennverfahrensabfolgen.

Beschreibung des Reinstoffes. Nach der Aufzählung der Abfolge der Trennverfahren wird – getrennt durch einen Schrägstrich "/" – der Aggregatzustand des isolierten Reinstoffes angeführt. Wenn durch die Trennverfahren kein Reinstoff, sondern lediglich ein Gemisch isoliert wurde, so ist entsprechend die Phase des Gemisches anzugeben.

Stabilitätsbedingungen für das Zielprodukt. Wenn das Zielprodukt unter den üblichen Laborbedingungen (Raumtemperatur, umgebene Laborluft etc.) nicht stabil ist, sind nach dem Aggregatzustand – wiederum getrennt durch einen Schrägstrich "/" – die speziellen Stabilitätsbedingungen qualitativ mit Hilfe der Notation der Reaktionsbedingungen zu beschreiben (siehe dazu Abbildung 8₁₂₅ sowie die Tabellen 3₁₃₅, 4₁₄₀ und 5₁₄₇). Lediglich die Angabe der Zeit hat bei den Stabilitätsbedingungen eine andere Bedeutung als bei den Reaktionsbedingungen. Wenn die Angabe der Zeit fehlt, so ist der Stoff unter den Stabilitätsbedingungen beliebig lange (meta-)stabil. Wenn eine Zeit angegeben wird, so bezeichnet diese die Halbwertszeit des Stoffzerfalls.

5.2.2. Definition der charakteristischen Trennzeit

Die charakteristische Trennzeit dient zur Charakterisierung einer bestimmten Destillations- oder Sublimations-Apparatur bzw. eines bestimmten Chromatographen. Sie definiert sich über die Multiplikation von drei Faktoren:

- der Stoffmenge des isolierten Zielprodukts,
- der Feinheit der Fraktionierung und
- der Aufenthaltszeit der Transportphase im Trennsystem.

Da in der Regel die absolute Trennzeit bei identischer Apparatur proportional mit der Stoffmenge des isolierten Zielprodukts steigt, wird die charakteristische Trennzeit mittels der Molzahl normiert. Der Faktor "Feinheit der Fraktionierung" beschreibt, wie gut eine bestimmte Fraktion des Zielprodukts mit einem Trennverfahren von den anderen Stoffen im Gemisch getrennt werden

konnte. Mit der Aufenthaltszeit als drittem Faktor wird spezifiziert, wie lange sich das Zielprodukt im Trennsystem mindestens aufgehalten hat.

In der charakteristischen Trennzeit werden sowohl Verfahrens-spezifische als auch Trennproblems-spezifische Faktoren berücksichtigt, so daß mit dieser Kenngröße lediglich die Leistungsfähigkeit einer bestimmten Apparatur bei einem bestimmten Trennproblem beschrieben wird. Die Definition der charakteristischen Trennzeit wurde bewußt so gewählt, daß diese Kenngröße immer aus einfach zugänglichen experimentellen Daten berechenbar ist.

Definition der charakteristischen Trennzeit. Die Leistungsfähigkeit einer Destillation oder Chromatographie wird in der Literatur durch die Zahl der theoretischen Böden charakterisiert. Für ein chromatographisches Verfahren kann dieser Wert mit einer Formel²⁵⁵ aus leicht zugänglichen, experimentellen Daten bestimmt werden. Im Gegensatz dazu ist man bei einer fraktionierten Destillation²⁵⁶ für die Bestimmung der Zahl der theoretischen Böden immer auf die Kenntnis des Siedediagramms der zu trennenden Mischung angewiesen. Da aber bei der Synthese neuer Verbindungen die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches – und damit auch das Siedediagramm – nicht bekannt ist, läßt sich die Leistungsfähigkeit einer fraktionierten Destillation nicht von vorneherein durch die Zahl der theoretischen Böden charakterisieren. Da die Reinheit des Zielprodukts aber entscheidend von der Leistungsfähigkeit des jeweiligen Trennverfahrens abhängen kann, ist für die Angabe der Trennmethodik in der Reaktionsgleichung eine Angabe zur Leistungsfähigkeit des Trennverfahrens wichtig. Von einem präparativ arbeitenden Chemiker darf nicht erwartet werden, daß er, *nur* um die Zahl der theoretischen Böden angeben zu können, aufwendige physikalisch-chemische Untersuchungen durchführt, so daß sich damit die Forderung ergibt, daß die charakteristische Trennzeit als neue Maßzahl für die Leistungsfähigkeit eines Trennverfahrens immer aus leicht zugänglichen experimentellen Daten bestimmbar sein muß.

Wie schon gesagt, wird hier als Maßzahl für die Leistungsfähigkeit eines chromatographischen Verfahrens bzw. einer fraktionierten Destillation die charakteristische Trennzeit " t_C " vorgeschlagen. Dabei ist die Formel (3₁₇₁) auf die Säulen-Chromatographie (und ähnliche Verfahren), die Formel (4₁₇₁) auf die Dünnschicht-Chromatographie (und ähnliche Verfahren) und die Formel (5₁₇₁) auf die fraktionierte Destillation (und ähnliche Verfahren) anzuwenden. Die Bedeutung der einzelnen Variablen in den jeweiligen Formeln wird im folgenden noch detailliert beschrieben werden. Vorerst soll hier mit der Präsentation der Formeln lediglich die Gleichheit der Aufbaustruktur veranschaulicht werden. (Für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit aus den experimentellen Daten sind noch leichte Umformungen durchzuführen, auf die hier aus didaktischen Gründen verzichtet wurde. Die letztendlich anzuwendenden Formeln für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit sind am Ende dieses Kapitels in der Tabelle 7₁₇₈ inklusive der stichwortartigen Beschreibung der benötigten experimentellen Größen zusammengestellt.)

²⁵⁵ SCHWEDT, S. 23

²⁵⁶ WEDLER, S. 315-330

Struktur der Formeln. Die Formeln (3₁₇₁) - (5₁₇₁) sind alle nach dem gleichen Prinzip aufgebaut. (Die angegebenen Formeln dienen lediglich als Ausgangsbasis für die Ableitung von im Labor anwendbaren Formeln. Letztere sind in Tabelle 7₁₇₈ zusammengestellt, wobei an dortiger Stelle auch alle Variablen stichwortartig definiert sind.) Der erste Bruch normiert die charakteristische Trennzeit auf eine bestimmte Stoffmenge. Je kleiner die isolierte Stoffmenge ist, desto größer wird der Wert der charakteristischen Trennzeit. Der zweite Bruch charakterisiert die Feinstufigkeit der Fraktionierung. Je größer der Wert dieses Bruches wird, desto besser können Verbindungen mit ähnlichen physikalischen, trennspezifischen Eigenschaften separiert werden. Im allgemeinen nimmt die absolute Trennzeit proportional mit der Feinstufigkeit einer Trennung zu. Der dritte Bruch spezifiziert die Mindest-Aufenthaltszeit eines Stoffes in der Apparatur des Trennverfahrens. Je größer dieser Wert ist, desto länger hielt sich die Verbindung im Trennsystem auf und desto besser konnten Verbindungen mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften getrennt werden (sofern Diffusionseffekte und andere die Trennung behindernde Faktoren noch vernachlässigbar klein sind).

$$t_C = \frac{1}{n_Z} \cdot \frac{t_P}{t_{PB}} \cdot \frac{l_{mS}}{\Delta l_{LF} / \Delta t_L} \quad (3)$$

$$t_C = \frac{1}{n_Z} \cdot \frac{l_P}{l_{PB}} \cdot \frac{l_P}{\Delta l_{LF} / \Delta t_{CE}} \quad (4)$$

$$t_C = \frac{1}{n_Z} \cdot \frac{\Delta T_K}{\Delta T_F} \cdot \frac{l_{mK}}{\Delta l_{GF} / \Delta t_F} \quad (5)$$

Normierung durch die Molzahl. In der Regel steigt mit Zunahme der zu isolierenden Stoffmenge der Zeitaufwand für eine Trennung. Um zwei Trennverfahren vergleichen zu können, wird die charakteristische Trennzeit auf eine bestimmte "Einheitsstoffmenge normiert". Daraus erklärt sich bei den Formeln (3₁₇₁) - (5₁₇₁) der erste Faktor. Die "empirische" Molzahl im ersten Faktor berechnet sich nach Formel (6₁₇₁) aus der Masse der isolierten Fraktion²⁵⁷ "m_F" und der Molmasse "M_Z" des Zielprodukts²⁵⁸.

$$n_Z = \frac{m_F}{M_Z} \quad (6)$$

Feinstufigkeit: Säulenchromatographie. Die Feinstufigkeit einer Fraktionierung wird in den Formeln (3₁₇₁) bis (5₁₇₁) durch den zweiten Bruch charakterisiert. Für ein äußeres

²⁵⁷ Es wurde bei der Variablen der Masse der Fraktion bewußt der Index "F" gewählt, um anzudeuten, daß die Fraktion in der Regel noch erheblich durch verschiedene Stoffe verunreinigt sein kann.

²⁵⁸ Wenn statt eines Reinstoffes ein Gemisch mit einem Trennverfahren isoliert wurde, so ist statt der Molmasse des Zielprodukts die mittlere Molmasse des Gemisches in die Formel (6₁₇₁) einzusetzen.

Chromatogramm²⁵⁹ bestimmt sich nach der Formel (3₁₇₁) die Feinheit der Fraktionierung aus dem Verhältnis der Detektionszeit " t_p " und der Peakbreite " t_{pB} ". Die Detektionszeit " t_p " beschreibt den Zeitraum zwischen dem Zeitpunkt, bei welchem eine definierte Stoffmenge des Zielprodukts in die Säule (bzw. in das Trennsystem) eingeführt wurde, und dem Zeitpunkt, bei welchem 97,5% der Stoffmenge des Zielprodukts die Säule wieder verlassen hat. Die Peakbreite " t_{pB} " bestimmt sich bei einem äußeren Chromatogramm als der Zeitraum zwischen dem Zeitpunkt, bei welchem gerade 2,5% der Stoffmenge des Zielprodukts die Säule durchquert hat, und dem Zeitpunkt, bei welchem mindestens 97,5% der Stoffmenge des Zielprodukts das Ende der Säule erreichen. (Bei einem idealen glockenförmigen Peak²⁶⁰ entspricht dies gerade der Basisbreite²⁶¹ des Peaks.) In Abbildung 13₁₇₂ ist am Beispiel eines nicht-idealen Peaks schematisch dargestellt, wie die beiden Werte " t_p " und " t_{pB} " zu bestimmen sind.

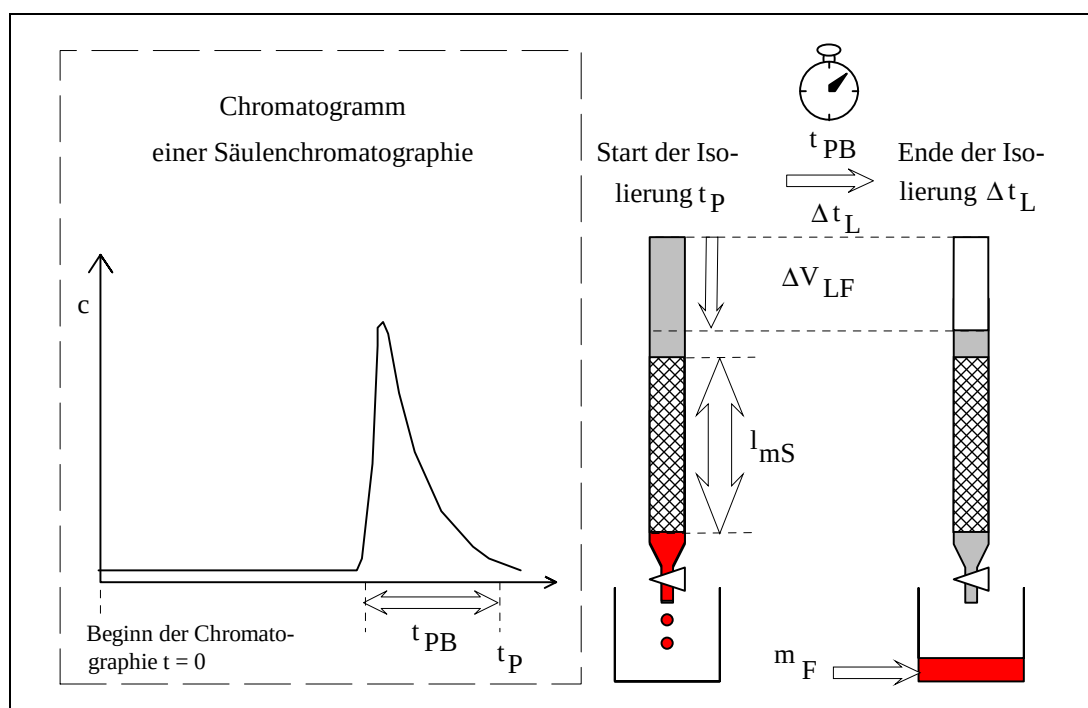


Abbildung 13. Skizze einer Säulen-Chromatographie mit schematischer Darstellung, wie die für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit notwendigen Werte bestimmt werden. (Für weitere Erläuterungen siehe Text.)

²⁵⁹ Wenn jede Verbindung eines zu trennenden Gemisches das gesamte Trennsystem durchqueren muß (wie zum Beispiel bei einer Gaschromatographie), so spricht man von einem äußeren Chromatogramm.

²⁶⁰ Im c - t -Diagramm der Abbildung 13₁₇₂ entspricht der Kurvenverlauf der beobachteten, zeitlich sich ändernden Konzentration selbst approximativ nicht der Dichtefunktion der Normalverteilung. Die Normalverteilung wird auch lax als Glocken oder korrekt als Gauß-Funktion bezeichnet und ist auf jedem Zehnmark-Schein der Bundesrepublik Deutschland abgebildet.

²⁶¹ Die Basisbreite umfaßt beim idealen Peak die vierfache Standardabweichung. Siehe: SCHWEDT, S. 20-24.

Feinstufigkeit: Dünnschicht-Chromatographie. Bei einem inneren Chromatogramm bestimmt sich die Feinstufigkeit der Fraktionierung nach Formel (4₁₇₁) aus dem Verhältnis zwischen der zurückgelegten Entfernung " l_p " des Peaks (relativ zur Startposition) und der Peakbreite " l_{PB} " des Zielprodukts²⁶². Die zurückgelegte Entfernung " l_p " bestimmt sich ihrerseits aus dem Abstand zwischen der oberen Grenze des Peaks auf der Startposition und des unteren Grenze des Peaks nach Beendigung der chromatographischen Trennung. Für die Peakbreite " l_{PB} " gilt, daß innerhalb dieser die Stoffmenge des Zielprodukts zu mindestens 95% enthalten sein muß. In Abbildung 14₁₇₃ ist angedeutet, wie die für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit notwendigen Daten aus dem inneren Chromatogramm zu bestimmen sind.

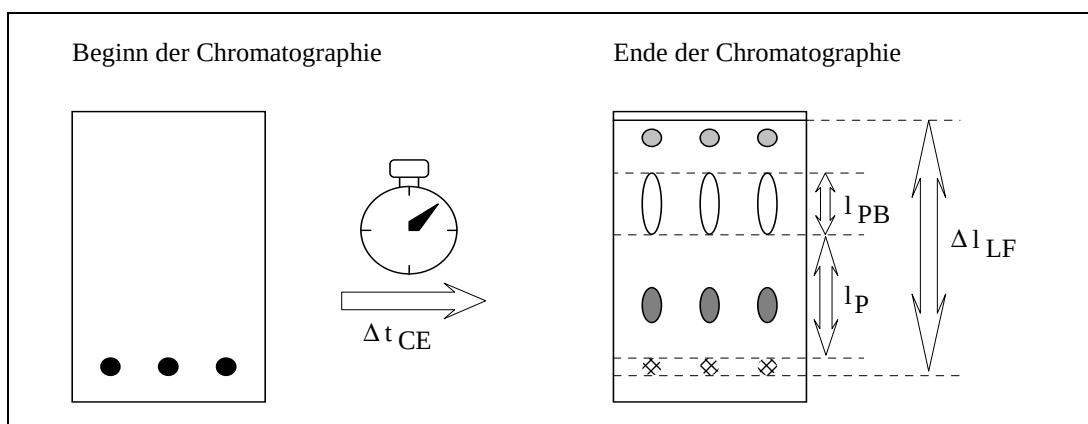


Abbildung 14. Skizze einer Dünnschicht-Chromatographie mit schematischer Darstellung, wie die für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit notwendigen Werte bestimmt werden. (Für weitere Erläuterungen siehe Text.)

²⁶² Wenn – wie zum Beispiel bei einer Dünnschicht-Chromatographie – jeder Stoff im Trennsystem nur eine definierte Strecke zurücklegen kann, so können die verschiedenen Stoffe nach ihren jeweils zurückgelegten Strecken unterschieden werden. In diesem Fall spricht man von einem inneren Chromatogramm.

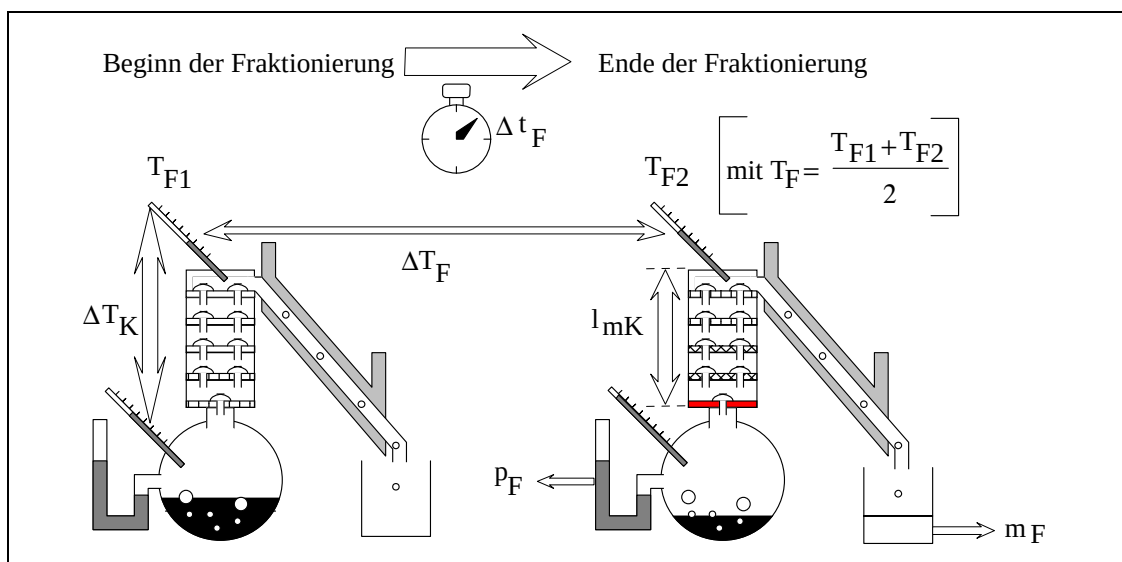


Abbildung 15. Skizze einer fraktionierten Destillation mit schematischer Darstellung, wie die für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit notwendigen Werte bestimmt werden. (Für weitere Erläuterungen siehe Text.)

Feinstufigkeit: Destillation. Bei dieser bestimmt sich nach Formel (5₁₇₁) die Feinstufigkeit der Fraktionierung aus dem Verhältnis der Temperaturdifferenz " ΔT_K " entlang der Destillationskolonne und dem Siedeintervall " ΔT_F " der Fraktion. Experimentell bestimmt sich die Temperaturdifferenz " ΔT_K " als der Differenzbetrag zwischen der Temperatur, die während der Fraktionsisolierung im Destillationskolben im zeitlichen Mittel vorherrschte, und der Temperatur, die während der Fraktionsisolierung im zeitlichen Mittel direkt am Destillationskopf herrschte. Das Siedeintervall " ΔT_F " (der Fraktion) berechnet sich analog aus dem Differenzbetrag der Temperaturen, die jeweils beim Beginn bzw. bei Beendigung der Fraktionsisolierung direkt am Destillationskopf vorherrschten. In Abbildung 15₁₇₄ ist schematisch angedeutet, wie diese Temperaturen im Experiment bestimmt werden können.

Aufenthaltszeit: Säulenchromatographie. Der dritte Bruch in den Formeln (3₁₇₁)-(5₁₇₁) gibt jeweils die Mindest-Aufenthaltszeit der mobilen Phase im Trennsystem an. Nach der Formel (3₁₇₁) bestimmt sich bei einer säulenchromatographischen Trennung die minimale Aufenthaltszeit der mobilen Phase aus dem Verhältnis der absoluten minimalen Säulenlänge²⁶³ " l_{mS} " und der Geschwindigkeit der mobilen Phase²⁶⁴ " $\Delta l_F / \Delta t_L$ " im Trennsystem. In Abbildung 13₁₇₂ wurde schon schematisch dargestellt, wie die für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit nötigen Daten beim Experiment bestimmt werden.

Zur Erläuterung sei angemerkt, daß für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit lediglich die Geschwindigkeit der Lösungsmittelfront interessiert; also die Geschwindigkeit,

²⁶³ Bei einer spiralförmigen Säule bestimmt sich die minimale Säulenlänge aus dem Innenumfang der Spirale.

²⁶⁴ Im allgemeinen Fall, zum Beispiel bei einer Gegenstrom-Chromatographie, muß statt der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase der Betrag der vektoriellen Differenz zwischen der Fließgeschwindigkeit der "mobilen Phase" und der "stationären Phase" in die Formel eingesetzt werden.

mit welcher sich die Lösungsmittelfront durch das Trennsystem bewegt. In der Regel kennt man bei einer Säulen-Chromatographie jedoch nur den Volumenfluß der flüssigen mobilen Phase " $\Delta V_L / \Delta t_L$ ". Wenn die Querschnittsfläche " A_{TS} " des Trennsystems an jeder Stelle im Trennsystem gleich ist, so berechnet sich die Fließgeschwindigkeit " $\Delta l_{LF} / \Delta t_L$ " aus dem Quotienten von Volumenfluß und Querschnittsfläche. (Wenn die Voraussetzung der im Trennsystem konstanten Querschnittsfläche nicht erfüllt ist, so berechnet man die Fließgeschwindigkeit, wie aus Formel (7₁₇₅) ersichtlich ist, aus dem Quotienten von Volumengeschwindigkeit und Volumen des Trennsystems " V_{TS} "²⁶⁵ und multipliziert den Quotienten mit der minimalen Länge " l_{mS} " des Trennsystems.

$$\frac{\Delta l_{LF}}{\Delta t_L} = \frac{\Delta V_L}{A_{TS} \cdot \Delta t_L} = \frac{l_{mS}}{V_{TS}} \cdot \frac{\Delta V_L}{\Delta t_L} \quad (7)$$

Wenn man die Formeln (3₁₇₁) und (7₁₇₅) zusammenfaßt, so ergibt sich für die charakteristische Trennzeit einer Säulen-Chromatographie (und ähnlicher Verfahren) die Berechnungsformel (8₁₇₅). In dieser resultierenden Formel sind wie gefordert alle Variablen im Experiment durch einfache Messungen leicht zugänglich, so daß die charakteristische Trennzeit als einfaches Maß der Qualität eines Trennverfahrens gelten kann.

$$t_C = \frac{M_Z}{m_F} \cdot \frac{t_P \cdot \Delta t_L}{t_{PB}} \cdot \frac{V_{TS}}{\Delta V_L} \quad (8)$$

Aufenthaltszeit: Dünnschicht-Chromatographie. Bei einem inneren Chromatogramm bestimmt sich die Mindest-Aufenthaltszeit im Trennsystem (siehe Formel (4₁₇₁)) aus dem Quotienten der Entfernung des Peaks der Zielverbindung " l_P " und der Fließgeschwindigkeit der Lösungsmittelfront " $\Delta l_{LF} / \Delta t_{CE}$ ". In Abbildung 14₁₇₃ ist dargestellt, wie die Daten im Experiment bestimmt werden. Die Entfernung " l_P " bestimmt sich aus dem Abstand zwischen oberer Peakgrenze beim Start und unterer Peakgrenze bei Beendigung der Chromatographie.

Die Fließgeschwindigkeit " $\Delta l_{LF} / \Delta t_{CE}$ " der Lösungsmittelfront berechnet sich aus dem Quotienten der zurückgelegten Entfernung der Lösungsmittelfront " Δl_{LF} " und der Chromatographierzeit " Δt_{CE} ". Damit ist nach Formel (9₁₇₆) eine einfache Berechnung der charakteristischen Trennzeit aus experimentell einfach zugänglichen Meßdaten möglich.

²⁶⁵ Vom Bruttovolumen der Säule ist selbstverständlich das Volumen der stationären Phase abziehen. Für die Bestimmung wiegt man entweder das Säulenmaterial aus und bestimmt das Volumen über die Dichte des Säulenmaterials oder man nimmt an, daß das Säulenmaterial kugelförmig und definierter Größe ist und schätzt unter der Annahme einer dichtesten Kugelpackung das Nettovolumen der Säule ab.

$$t_C = \frac{M_Z}{m_F} \cdot \frac{l_P^2}{l_{PB}} \cdot \frac{\Delta t_{CE}}{\Delta l_{LF}} \quad (9)$$

Aufenthaltszeit: Destillation. Bei einer fraktionierten Destillation bestimmt sich die Mindest-Aufenthaltszeit im Trennsystem als der Quotient von Länge der Kolonne " l_{mK} " und Fließgeschwindigkeit der Gasfront " $\Delta l_{GF}/\Delta t_F$ " in der Kolonne. Da sich die Fließgeschwindigkeit der Gasfront wegen des Gleichgewichts zwischen dem Gas und der flüssigen Phase nicht einfach bestimmen läßt, wird zur näherungsweisen Bestimmung wiederum auf die Formel (7₁₇₅) zurückgegriffen und das (Netto-)Volumen²⁶⁶ der Kolonne (Trennsystem) " V_{TS} " sowie die Kolonnenlänge " l_{mK} " bestimmt. Die Geschwindigkeit des Gasstroms berechnet man dann unter Anwendung des idealen Gasgesetzes aus der im Experiment isolierten Masse " m_F " der Fraktion, der Temperatur²⁶⁷ " T_F ", dem Druck²⁶⁸ " p_F ", der Molmasse " M_Z " des Zielprodukts sowie der Zeitdauer²⁶⁹ " Δt_F ". Nach dem entsprechenden Umformen der Formel (7₁₇₅) ergibt sich dann die Formel (10₁₇₆):

$$\frac{\Delta l_{GF}}{\Delta t_F} = \frac{l_{mK}}{V_{TS}} \cdot \frac{T_F \cdot m_F}{p_F \cdot M_Z} \quad (10)$$

Aus der Zusammenfassung der Formeln (5₁₇₁) und (10₁₇₆) resultiert für die charakteristische Trennzeit bei einer fraktionierten Destillation die Berechnungsformel (11₁₇₆):

$$t_C = \frac{M_Z}{m_F} \cdot \frac{\Delta T_K}{\Delta T_F} \cdot \frac{V_{TS} \cdot p_F \cdot M_Z \cdot \Delta t_F}{R \cdot T_F \cdot m_F} \quad (11)$$

Conclusio. Die charakteristische Trennzeit als Kennzahl für die Leistungsfähigkeit eines Trennverfahrens läßt sich aus experimentell einfach zugänglichen Meßdaten berechnen. In der Tabelle 7₁₇₈ wurden die einzelnen verfahrensspezifischen Berechnungsformeln mit Angabe der jeweils notwendigen Daten zusammengestellt.

Anmerkung zur Aussagekraft der charakteristischen Trennzeit. Der Vergleich der Berechnungsformeln für die chromatographischen Verfahren und für die fraktionierte Destillation zeigt, daß sich die Berechnungsformeln formal unterscheiden. Bei einem chromatographischen Verfahren tritt im Nenner der Berechnungsformel für die charakteristische Trennzeit der Faktor Stoffmenge des Zielprodukts lediglich einmal auf. Bei der fraktionierten Destillation dagegen weist die Variable der Stoffmenge den Exponenten zwei auf. Die charakteristische Trennzeit wird also bei einer Destillation im Vergleich mit den chroma-

²⁶⁶ Siehe dazu die Anmerkungen in der vorhergehenden Fußnote.

²⁶⁷ Es ist die Temperatur gemeint, die im Mittel während der Isolierung am Destillationskopf vorherrschte.

²⁶⁸ Es ist der Druck gemeint, der während der Isolierung der Fraktion im Trennsystem vorlag.

²⁶⁹ Es ist die Zeit gemeint, die für die Isolierung der Fraktion mit der Apparatur benötigt wurde.

tographischen Verfahren wesentlich stärker durch die jeweils isolierte Stoffmenge des Zielprodukts bestimmt. Trotz des gleichen Namens der Verfahrensspezifischen Kennzahlen zur Leistungsfähigkeit eines Trennverfahrens ist sinnvollerweise zu beachten, daß die Kennzahlen nicht zum Verfahrens-übergreifenden Vergleich geeignet sind, obwohl gerade dies durch die Gleichheit des verwendeten Begriffs "Zahl der theoretischen Böden" nahegelegt wird.

Diese aus theoretischer Sicht unangenehme Eigenschaft der Definition hätte nun eigentlich dazu führen müssen, in der Notation der Trennmethodik die charakteristische Trennzeit durch die Kenngröße "Zahl der theoretischen Böden" zu ersetzen. Ich hege jedoch die Vermutung, daß auch die Zahl der theoretischen Böden bei destillativen Verfahren nicht mit der Zahl der theoretischen Böden bei chromatographischen Verfahren vergleichbar ist. Wie sich später im Kapitel zur praktischen Notation noch zeigen wird, ist bei den chromatographischen Verfahren für die Trennung von Verbindungen das Raoult'sche Gesetz wohl nicht gültig – besser gesagt: es ist auf Grund des Gleichgewichts zwischen einer Oberfläche und einem Volumen nicht mehr anwendbar. Da bei den destillativen Verfahren das Raoult'sche Gesetz jedoch unabdingbar für die Bestimmung der Zahl der theoretischen Böden ist, muß diese bei den destillativen Verfahren auch etwas anderes beschreiben als das, was die Zahl der theoretischen Böden bei den chromatographischen Verfahren beschreibt²⁷⁰. Eingedenk dessen brächte in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung die Ersetzung der charakteristischen Trennzeit durch die Zahl der theoretischen Böden lediglich den Nachteil mit sich, daß die Kennzahl bei den destillativen Verfahren experimentell nicht mehr ohne großen Aufwand zu bestimmen ist.

²⁷⁰ Beschreibt die Zahl der theoretischen Böden bei der Chromatographie vielleicht nur die Wechselwirkung des zu isolierenden Reinstoffes mit der (Apparatur-abhängigen) stationären Phase, während bei der Destillation die Zahl der theoretischen Böden die (Apparatur-unabhängige) Wechselwirkung des zu isolierenden Reinstoffes mit den anderen Bestandteilen des Gemischs charakterisiert?

Tabelle 7. Auflistung der Berechnungsformeln für die charakteristische Trennzeit bei einer Säulenchromatographie, bei einer Dünnschichtchromatographie und bei einer fraktionierten Destillation inklusive Aufzählung und stichwortartiger Definition aller Variablen.

Formel	Verfahren	experimentelle Parameter	
$t_C = \frac{M_Z \cdot V_{TS} \cdot t_P \cdot \Delta t_L}{m_F \cdot t_{PB} \cdot \Delta V_L}$	gültig für Säulenchromatographie und ähnliche Verfahren	m _F	isolierte Substanzmasse
		M _Z	Molmasse des Zielprodukts
		t _P	Verweilzeit auf der Säule
		t _{PB}	zeitliche Peakbreite
		Δt _L	Zeit für Lösungsmitteldurchfluß
		V _{TS}	Nettovolumen der Säule
		ΔV _L	Volumen des Lösungsmitteldurchflusses
$t_C = \frac{M_Z \cdot l_P^2 \cdot \Delta t_{CE}}{m_F \cdot l_{PB} \cdot \Delta l_{LF}}$	gültig für Dünnschicht-Chromatographie und ähnliche Verfahren	m _F	isolierte Substanzmasse
		M _Z	Molmasse des Zielprodukts
		l _P	Peakentfernung zur Startposition [cm]
		l _{PB}	Peakbreite [cm]
		Δl _{LF}	Laufstrecke der Lösungsmittelfront
		Δt _{CE}	Entwicklungszeit für das Chromatogramm
$t_C = \frac{\Delta T_K \cdot V_{TS} \cdot p_F \cdot M_Z^2 \cdot \Delta t_F}{\Delta T_F \cdot R \cdot T_F \cdot m_F^2}$	gültig für fraktionierte Destillationen und ähnliche Verfahren	m _F	isolierte Substanzmasse
		M _Z	Molmasse des Zielprodukts
		ΔT _K	Temperaturdifferenz entlang der Kolonne
		ΔT _F	Breite des Temperaturintervalls der Fraktion
		V _{TS}	Nettovolumen der Kolonne
		p _F	Druck im Trennsystem bei Isolierung der Fraktion
		T _F	mittlerer Siedebereich der Fraktion
		Δt _F	Zeitdauer für die Isolierung der Fraktion

5.2.3. Syntax und Semantik der systematischen Notation

In der Chemie hat ein Trennverfahren die Funktion, aus einem Gemisch eine Phase zu isolieren. Diese enthält das Zielprodukt in relativ großer Menge – gemessen an der Gesamtmenge des Zielprodukts im ursprünglichen Gemisch. Formal kann man sich ein Trennverfahren im Sinne des Notationsschemas so vorstellen, als ob es aus einem bzw. mehreren Trennsystemen zusammengesetzt ist. Die Trennsysteme sind innerhalb des Trennverfahrens zeitlich und/oder räumlich voneinander getrennt, wobei zwischen den Trennsystemen entlang des Ortes und/oder der Zeit ein Molekültransfer stattfindet. In dieser Arbeit wird innerhalb der systematischen Notation wegen des "additiven" Aufbaus der Trennmethodenomenklatur und wegen der Variabilität der Vorgänge innerhalb des Trennsystems die Beschreibung des zeitlich und räumlich eindeutig definierten

Trennsystems mit den dazugehörigen Vorgängen lediglich einfach nur zusammenfassend als Kriterium bezeichnet.

Beim Kriterium wird durch die Angabe der Phasen beschrieben, welche Phasen im Trennsystem zu dem jeweiligen Zeitpunkt vorlagen. Wenn innerhalb des Trennsystems bestimmte Phasen getrennt werden, so wird beim Kriterium zusätzlich auch die relative Bewegungsrichtung der Phase angegeben. Bei der Beschreibung des Kriteriums wird formal zwischen den drei Vorgängen Phasenerzeugung, Interchange und Trennung unterschieden.

Da ein Kriterium lediglich die Vorgänge in einem Trennsystem – also die Vorgänge an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit – beschreibt, wird mit der systematischen Notation oftmals erst durch die Verknüpfung mehrerer Kriterien die Beschreibung eines beliebigen Trennverfahrens möglich. Wenn zwei Kriterien als zeitliche Abfolge miteinander verknüpft sind, so sind diese durch das "Und"-Zeichen "&" miteinander zu verbinden. Das Doppelkreuz "#" verknüpft dagegen zwei Kriterien, wenn diese jeweils zwei quasi-parallele Vorgänge an zwei verschiedenen Orten im Trennverfahren beschreiben. Zur Vermeidung von unnötig vielen geschweiften Klammern gilt für die Verknüpfung mehrerer Kriterien die Regel: "Doppelkreuz- vor Und-Zeichen-Verknüpfung". Wenn dagegen ein Kriterium Vorgänge beschreiben soll, die an einem definierten Ort parallel nebeneinander ablaufen, so sind die aufgezählten Vorgänge durch Kommata voneinander abzugrenzen und durch eckige Klammern zum Kriterium zusammenzufassen.

Dieses Kapitel beschreibt lediglich die formale Definition der systematischen Notation. Beispiele zur Anwendung der systematischen Notation finden sich erst im nächsten Kapitel, in welchem das alternativ verwendbare Schema der praktischen Notation der Trennverfahren vorgestellt wird. Dort wird gleichzeitig die Gelegenheit genutzt, um die beiden Notationsschemata an Hand der Beispiele miteinander zu vergleichen.

Allgemeines: Anspruch der systematischen Notation. Mit der systematischen Notation eines Trennverfahrens – im Syntaxdiagramm der Trennmethodik (Abbildung 12₁₆₇) repräsentiert durch den Nichtterminalausdruck $\{ \{ \text{"Kriterium"} [\{ \{ \text{"#" / "&"} \} \text{"Kriterium"}] \} \}$ – läßt sich jedes Trennverfahren "eindeutig" beschreiben. Aus diesen Anspruch heraus ergibt sich, daß die verschiedenen Trennverfahren mittels der systematischen Notation auch klassifizierbar sind. In der Literatur ist eine Reihe von Klassifizierungen²⁷¹ für die Trennverfahren (zum Beispiel nach der Art der Trennenergie oder nach der Unterscheidung zwischen thermodynamisch und kinetisch kontrollierten Trennverfahren) vorgeschlagen worden, aber unter jedem der Klassifizierungsschemata erscheint mir jedoch die Zuordnung einiger Trennverfahren sehr konstruiert. Die Definition der systematischen Notation wird zeigen, daß diese "Schwäche" der Klassifizierungsschemata darauf zurückzuführen ist, daß mehrere unabhängige Eigenschaften die Wirkungsweise und die Effizienz eines Trennverfahrens bestimmen. Jeder Versuch der Klassifizierung nach einer einzigen Eigenschaft muß so in speziellen Fällen konstruiert erscheinen.

Restriktionen der systematischen Definition. Da es sich bei dem hier vorliegenden Vorschlag lediglich um einen ersten Definitionsversuch handelt, haben sich sicherlich an der einen oder anderen Stelle Fehler und Widersprüche eingeschlichen. Diese Fehler und Widersprüche lassen sich – wie zum Beispiel auch bei einem Computerprogramm – wohl erst bei der praktischen Erprobung finden. Im Kapitel über die alternativ in der Experiment-

²⁷¹ RÖMPP, S. 4691-4692

orientierten Reaktionsgleichung verwendbare und kompaktere, praktische Notation der Trennverfahren wird sich aber zeigen, daß sich mit der systematischen Notation zumindest alle im Labor gebräuchlichen Trennverfahren eindeutig beschreiben lassen²⁷².

Definition der Trennverfahren. In der systematischen Notation wird ein Trennverfahren fast immer durch mehrere Kriterien beschrieben. Da bisher für die Beschreibung der Syntax der Trennmethodik die Annahme ausreichte, daß man zwischen verschiedenen Trennverfahren unterscheiden kann, konnte bisher auf eine Definition des Begriffs Trennverfahren verzichtet werden. Dies soll mit der Definition {3180} nachgeholt werden, da die Definition für eine korrekte Ableitung der Notation wichtig ist.

Unter einem Trennverfahren wird ein zeitlich und räumlich begrenzter Vorgang verstanden, bei welchem aus einem Gemisch eine Verbindung in einer bestimmten Phase in großen Anteilen (relativ zur Gesamtmenge dieser Verbindung in der Apparatur des Trennverfahrens) aufkonzentriert und vom restlichen Gemisch im Trennsystem abgetrennt wird, ohne daß die zu isolierende Verbindung in irgendeinem Trennsystem innerhalb des Trennverfahrens an irreversiblen Reaktionen beteiligt ist. {3}

In der Definition {3180} wird der wichtige Begriff des Trennsystems²⁷³ verwendet, der in der nachfolgenden Definition {4180} definiert wird. (Zur Definition des Trennsystems ist noch folgendes anzumerken. Es wird zum Beispiel nicht vorausgesetzt, daß in einem Trennsystem eine Trennung der Phasen stattfinden muß, da das Trennsystems die Beschreibung der Vorgänge nur zu einer *bestimmten* Zeit an einem *bestimmten* Ort umfaßt.)

Unter einem Trennsystem wird ein räumlich abgegrenzter Bereich verstanden, in welchem zu einem bestimmten Zeitpunkt auf Grund des apparativen Aufbaus sowie auf Grund äußerer und/oder innerer Kräfte ein stoffspezifisches Potentialgefälle für einzelne Moleküle und/oder Phasen erzeugt wird. {4}

In der systematischen Notation wird dem Trennsystem mindestens einer der drei Vorgänge zugeordnet: die Phasenerzeugung, das Interchange und/oder die Trennung. Die Vorgänge Phasenerzeugung und Interchange sind dabei für die Beschreibung des Trennverfahrens lediglich hinreichend. Dies meint, daß diese Vorgänge nicht für jede Beschreibung eines

²⁷² Die dortigen Beispiele werden aber auch zeigen, daß die systematische Notation sehr unkompakt ist. Damit muß dieser Versuch, eine allgemeingültige, systematische Notation für die Trennverfahren zu entwickeln, aus kognitiver Sicht als gescheitert betrachtet werden. Da auch die praktische Notation sehr viel (Schreib-)Platz beansprucht, ist auch dieser Versuch einer kompakten Darstellung der Trennmethodik durch die Beschränkung auf die gebräuchlichen Trennmethoden aus kognitiver Sicht als gescheitert anzusehen.

²⁷³ Der Begriff des Trennsystems ist etwas unglücklich gewählt, da in diesem Kapitel mit dem Trennsystem der Zustand zu einem bestimmten Zeitpunkt an einem bestimmten Ort gemeint ist. Bisher ist mir noch kein besserer Begriff eingefallen. Das Benennungsproblem liegt darin, daß für die Beschreibung des Trennsystems der Ort und der Zeitpunkt nicht so wichtig sind, sondern daß damit lediglich die an diesem Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt vorliegende Dynamik der Vorgänge umfaßt werden soll.

Trennverfahrens notwendig sind²⁷⁴. Lediglich der Vorgang der Trennung ist in jeder Beschreibung eines Trennverfahrens enthalten – nicht aber in jedem Trennsystem, wenn sich die Beschreibung eines Trennverfahrens aus mehreren Trennsystemen zusammensetzt. Bevor nun die drei Vorgänge detailliert definiert werden, wird in Abbildung 16¹⁸¹ eine schematische Darstellung der inhaltlichen Bedeutung der drei Vorgänge versucht. (Für die Interpretation der Abbildung ist es hilfreich, wenn der obere Trennungsweg schematisch gleichgesetzt wird mit den Vorgängen, die bei einer Elektrophorese auftreten. Der untere Trennungsweg beschreibt in analoger Weise schematisch die zeitliche Abfolge der Vorgänge, die beim Extrahieren auftreten.)

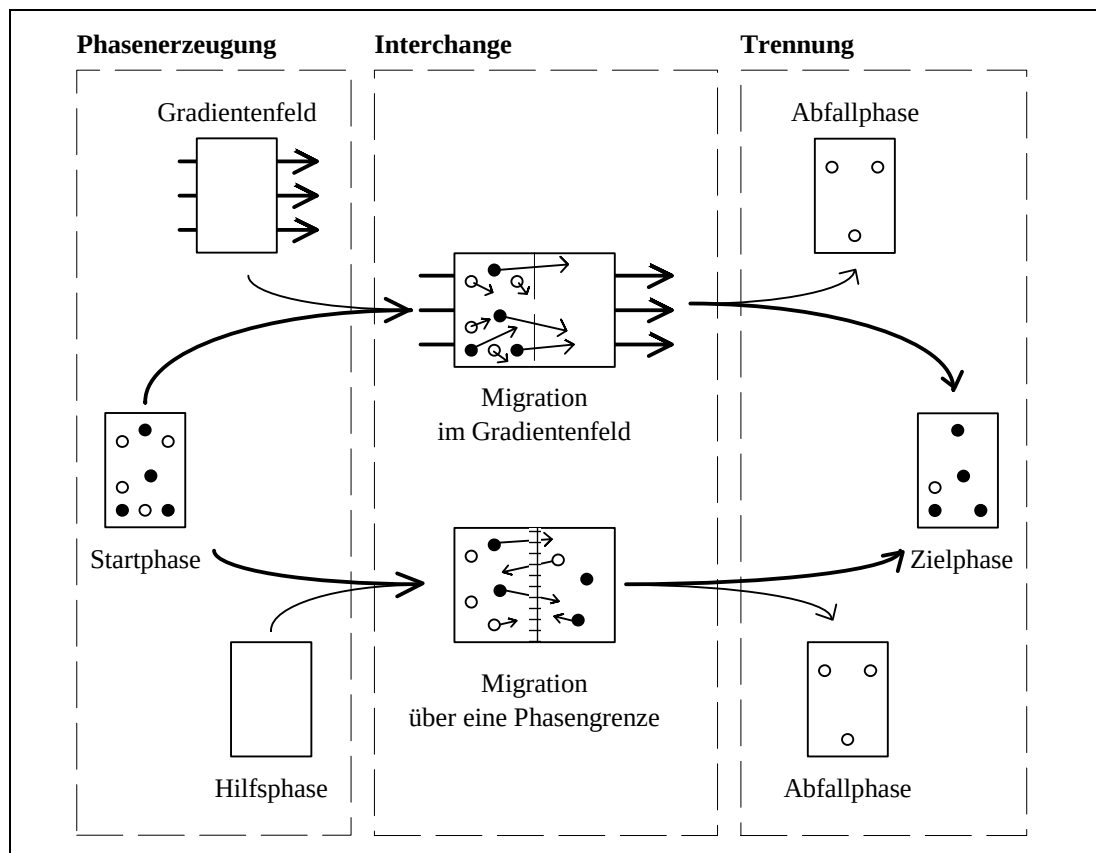


Abbildung 16. Schematische Darstellung der drei Vorgänge Phasenerzeugung, Interchange und Trennung, die hier nacheinander, also zeitlich getrennt, ablaufen. (Elaborationshilfe: Der obere Weg skizziert eine Elektrophorese, während der untere Weg eine Extraktion nachzeichnet.)

Phasenerzeugung: Notation und Definition. Einer der drei Vorgänge wird, wie aus Abbildung 16¹⁸¹ zu ersehen ist, als Phasenerzeugung bezeichnet. Dieser tritt zum Beispiel dann auf, wenn man bei einer Extraktion zu der Mutterlösung das Extraktionsmittel zugibt.

²⁷⁴ Mit einem Merksatz sei auf den Unterschied zwischen "notwendig" und "hinreichend" hingewiesen: "Eine allgemeingültige Theorie ist notwendig falsch, wenn die Grundannahmen nur hinreichend gültig sind."

Der Vorgang der Phasenerzeugung²⁷⁵ läßt sich als Verallgemeinerung aus der Klassifizierung der Trennverfahren nach der Trennenergie ableiten. Die Trennenergie impliziert, daß durch die Erzeugung einer Phasengrenze (unterer Teil in Abbildung 16₁₈₁) im Trennsystem immer ein Verbindungs- bzw. Phasen-spezifisches Konzentrations- bzw. Potentialgefälle entsteht. Als Beispiel sei die Destillation genannt, bei welcher ein Konzentrationsgefälle an der Phasengrenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit durch die Zufuhr von thermischer Energie entsteht. Als exemplarisches Beispiel für die Phasenerzeugung durch ein Potentialgefälle (oberer Teil in Abbildung 16₁₈₁) sei hier nur auf die Elektrophorese verwiesen, bei welcher man durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes die Migration der Moleküle induziert. Die beiden Vorgänge werden wegen der Definition {5₁₈₂} als Phasenerzeugung bezeichnet:

Im Trennsystem wird ein Vorgang als Phasenerzeugung bezeichnet, wenn bei diesem durch äußere Einwirkungen der thermodynamische Gleichgewichtszustand am Ort des Trennsystems derart verändert ist, daß zu einem bestimmten Zeitpunkt entlang einer eindeutig definierten Richtung ein Konzentrations- und/oder Potentialgefälle besteht.

{5}

In der Notation wird – wie aus Tabelle 8₁₈₃ ersichtlich ist – zwischen vier verschiedenen Phasenerzeugungsvorgängen unterschieden. Wenn in einem bestimmten Bereich des Trennverfahrens lediglich eine Phasenänderung (zum Beispiel das Auskondensieren von Dampf als Destillat im Destillationskopf) hervorgerufen wird, so ist der Vorgang durch das Symbol "⊙" auszudrücken. Wenn (zum Beispiel bei der Elektrophorese) durch das Anlegen eines äußeren Feldes innerhalb des Trennsystems ein Potentialgefälle erzeugt wird, so wird dies mit dem Symbol "Ⓢ" angegeben. Wenn innerhalb des Trennsystems ein zweiphasiges Gemisch (zum Beispiel die Erzeugung des Flüssigkeit-Gas-Gemisch im Destillationskolben) erzeugt wird, so wird dies in der systematischen Notation durch das Symbol "Ⓢ" repräsentiert. Wenn im Trennsystem durch äußere Einflüsse ein dreiphasiges Gemisch (zum Beispiel ein Gas-Feststoff-Flüssigkeit-Gemisch bei der Flotation) erzeugt wird, so ist entsprechend das Symbol "Ⓢ" zu verwenden.

Phasenerzeugung: *Parameter*. Innerhalb des Trennsystems läßt sich die Phasenzusammensetzung eines Gemisches durch verschiedene äußere Einflüsse verändern. Eine Rahmenbedingung ist der Druck. Unter hohem Druck kann beispielsweise bei gegebener Temperatur ein Gas in eine Flüssigkeit (unterhalb des kritischen Punktes) oder aber auch Eis in flüssiges Wasser²⁷⁶ umgewandelt werden. In der systematischen Notation der Trennverfahren wird der Druck nach dem Symbol der Phasenerzeugung innerhalb von runden Klammern angegeben.

²⁷⁵ Der Begriff Phasenerzeugung ist eigentlich schlecht gewählt, da er vom Wortbild her die Existenz einer Phasengrenze impliziert. Gemäß der Definition wird in dieser Arbeit auch von Phasenerzeugung gesprochen, wenn durch das Anlegen eines äußeren Feldes in einer homogenen Phase ein Potentialgefälle mit einer bestimmten Vorzugsrichtung erzeugt wird.

²⁷⁶ In der Regel wird dagegen bei der Erhöhung des Drucks eine Flüssigkeit in einen Feststoff umgewandelt.

Für diesen Parameter wird die gleiche Notation verwendet, die schon bei den Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 4₁₄₀) eingeführt wurde. Bei fehlender Druckangabe herrscht im Trennsystem der Standarddruck ($p_0 = 0,1 \text{ MPa}$).

Tabelle 8. Auflistung der Symbole und ihrer Parameter für die systematische Notation der Trennverfahren (bezüglich der syntaktischen Definition der Parameter *Druck*, *Lsgm* und *Temp* siehe die Abbildung 8₁₂₅ sowie die Tabellen 4₁₄₀ und 5₁₄₇).

Symbole für die Beschreibung des Trennsystems			
③	Umwandlung in andere Phase	③	Drei-Phasen-Gemisch erzeugen
①	Gradientenerzeugung im System	S	Separation in einem Trennsystem (z.B. Phasentrennung)
②	Zwei-Phasen-Gemisch erzeugen	I	Interchange: Molekül-Migration über eine "Phasen"-Grenze
Parameter für die Symbole der Phasenerzeugung ③(..), ①(..), ②(..) und ③(..)			
<i>Druck</i>	Druck im Trennsystem	<i>Temp</i>	maximal im Trennsystem erreichte Temperatur
$\varepsilon_{Spann.}$	äußeres elektrisches Feld mit Angabe von <i>Spann</i> = $\log_{10}(x \text{ V/cm})$	$\mu_{Magn.}$	äußeres Magnetfeld mit Angabe von <i>Magn.</i> = $\log_{10}(x \text{ Gauss})$
<i>+Lsgm</i>	Zugabe eines "Lösungsmittels"	?	Sonstige Verfahren oder Methoden
Parameter für das Symbol des Trennungsvorgangs S(..)			
<i>Druck</i>	Druck im Trennsystem bzw. Druckdifferenz am Filter	f	filtratives Auftrennen eines mehrphasigen Gemisches
m	Trennung an Membran, osmotische Trennung	a	Trennung durch Adhäsionskräfte, Abscheidungsfiltration, Flotation
g	Sedimentation und Auftrieb von Gasen im Gravitationsfeld	$\mu_{Magn.}$	äußeres Magnetfeld mit Angabe von <i>Magn.</i> = $\log_{10}(x \text{ Gauss})$
$\varepsilon_{Spann.}$	äußeres elektrisches Feld mit Angabe von <i>Spann</i> = $\log_{10}(x \text{ V/cm})$	?	Trennung durch sonstige Methoden
t	Experimentatorfraktionierung		
Parameter für das Vorgangssymbol des Interchange I(..)			
K_p	Dampfdruckgleichgewicht zwischen zwei Phasen	D_ε	Migration von Molekülen im elektrischen Feld (z.B. Elektrophorese)
K_A	Gleichgewicht zwischen Konzentration in einer Lösung und Bedeckungsgrad einer Oberfläche	D_A	kinetisch kontrollierte Migration von Molekülen zwischen einer Lösung und einer Oberfläche
K_C	Konzentrationsgleichgewicht zwischen zwei Phasen	D_μ	Migration von Molekülen im magnetischen Feld
D_p	Migration von Molekülen entlang eines Partialdruckgradienten	A	Adsorption des Zielprodukts oder der Nebenprodukte
D_C	Migration der Moleküle im Konzentrationsgradienten (z.B. Osmose)	?	sonstige Kräfte, die die Migration von Molekülen induzieren

Bei der Vorstellung der grundsätzlichen Notation eines Trennverfahrens ist schon beschrieben worden, daß die im Trennverfahren maximal erreichte Temperatur als tiefgestellter Index nach der Beschreibung des Trennverfahrens anzugeben ist – also nach den geschweiften

Klammern. Wenn relativ zu der Angabe im Index bei dem Vorgang der Phasenerzeugung eine niedrigere Temperatur als angegeben erreicht wurde, so ist die niedrigere Temperatur grundsätzlich als Parameter anzugeben. Für die Angabe der Temperatur verwendet man das Schema, das schon bei den Reaktionsbedingungen in Tabelle 4₁₄₀ definiert worden ist. Wenn keine Angabe zur Temperatur gemacht wurde, so gilt die im tiefgestellten Index des Trennverfahrens angegebene Temperatur als erreicht.

Eine weitere Möglichkeit²⁷⁷, eine und/oder mehrere Phasen zu erzeugen, besteht darin, dem vorhandenen Gemisch ein unmischbares "Lösungsmittel" zuzufügen. Die Zahl der Phasen im Gemisch wird durch den Zusatz des "Lösungsmittels" um eins erhöht. (Wenn zum Beispiel zu einem zweiphasigen Gemisch eine weitere Phase zugegeben wird, so ist bei der Verwendung der Symbole immer die Gesamtzahl der Phasen zu beachten. Also ist in diesem Fall für die Beschreibung der Phasenerzeugung das Symbol "③" zu verwenden.) Diese Art der Phasenerzeugung wendet man beispielsweise bei Extraktionen (durch den Zusatz eines Extraktionsmittels), beim Umkristallisieren (durch den Zusatz von Fremdstoffen zur Herabsetzung der Löslichkeit des Zielprodukts im Lösungsmittel) oder auch bei chromatographischen Trennverfahren (durch das Vorlegen der stationären Phase im Trennsystem) an. Die zugesetzte unmischbare Phase wird mit Hilfe der bei den Reaktionsbedingungen definierten "HIIAR+/-"-Notation der Lösungsmittel charakterisiert (siehe Tabelle 5₁₄₇).

Von einer Phasenerzeugung wird in dieser Arbeit aber auch dann gesprochen, wenn ein äußeres Feld im Trennsystem ein für die Trennung von Molekülen wirksames Potentialgefälle erzeugt. Wenn es sich um ein elektrisches Feld (zum Beispiel bei der Elektrophorese) handelt, so wird das äußere Feld innerhalb der runden Klammern bei den Parametern der Phasenerzeugung durch das Symbol "ε" angegeben. Im tiefgestellten Index des Parameters "ε" wird die Größenordnung des elektrischen Felds angeführt, wobei sich der Indexwert als der dekadische Logarithmus aus der Feldstärke (Dimension: V/cm) berechnet. Der Indexwert wird auf eine Nachkommastelle genau angegeben. Wenn ein Magnetfeld zur Anwendung kommt, ist das Symbol "μ" zu verwenden. Im Index wird wieder durch Logarithmieren nur die Größenordnung des magnetischen Feldes (Dimension: Gauss) angegeben.

Wenn eine Phasenerzeugung durch sonstige Methoden erreicht wurde, die bei den bisher genannten Parametern nicht definiert sind, so kann auf diese Besonderheit durch das Fragezeichen "?" bei den Parametern hingewiesen werden (zum Beispiel bei einer Umkristallisation im Ultraschallbad).

²⁷⁷ Man beachte bei der Verwendung der Symbole der Phasenerzeugung den Unterschied bei den beiden Fällen, daß einerseits im Destillationskopf beim Auskondensieren und andererseits beim Verdampfen der Flüssigkeit im Destillationskolben zwei Phasen erzeugt werden. Der Unterschied zwischen den beiden Vorgängen besteht darin, daß am Destillationskopf das Gas vollständig in eine Phase umgewandelt wird, während im Falle des Destillationskolbens nur ein Teil der flüssigen Phase in Dampf umgewandelt wird. Am Destillationskopf haben Gas und Flüssigkeit identische Zusammensetzung, während sich im Destillationskolben die Zusammensetzung des Dampfes von der der Flüssigkeit unterscheidet. Dieser Unterschied erklärt, warum in einem Fall das Symbol "①" und im anderen Fall das Symbol "②" verwendet wird.

Interchange: Notation und Definition. Ein zweiter, wichtiger Vorgang bei vielen Trennverfahren wird im Syntaxdiagramm 12₁₆₇ (siehe auch bei der Abbildung 16₁₈₁) als Interchange bezeichnet – um den Begriff zu elaborieren, denke man an den Stoffaustausch bei der Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichtes während des Ausschüttelns bei einer Extraktion. Der Begriff Interchange soll also andeuten, daß die Moleküle betrachtet werden, die durch molekulare Migrationsvorgänge über eine Phasengrenze hinweg (bis zur Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts) zwischen den beiden Phasen ausgetauscht werden. Die Vorsilbe "inter" deutet auf die "Interphasigkeit" des Vorgangs hin, während das aus dem Englischen entlehnte Hauptwort "change" einen Hinweis auf den Austausch der Moleküle bzw. auf den Orts- bzw. Phasenwechsel der Moleküle gibt. Als Interchange²⁷⁸ wird aber auch ein Vorgang bezeichnet, bei dem im Trennsystem durch ein äußeres Feld ein Potentialgefälle erzeugt wird (zum Beispiel bei der Elektrophorese). In diesem Fall wird das Interchange durch die gerichtete Migration der Moleküle im gerichteten äußeren Feld hervorgerufen. Das Interchange umfaßt also – wie die Definition {6₁₈₅} zeigt – alle Ursachen für eine gerichtete molekulare Migration. In der systematischen Notation wird das Interchange symbolisch durch den Großbuchstaben "I" repräsentiert.

Dem Interchange wird jede Ursache einer molekularen Migration zugeordnet,
welche im Trennsystem ein Konzentrations- und/oder Potentialgefälle erzeugt.
Die Gefällerichtung bestimmt die Migrationsrichtung beim Interchange. {6}

Interchange: Parameter. Mit dem Begriff "Interchange" werden die physikalisch-chemischen Prinzipien zusammengefaßt, die eine gerichtete Bewegung von Molekülen erzwingen. Wenn die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts für die Effizienz eines Trennverfahrens entscheidend ist, so wird dies nach dem Symbol innerhalb der runden Klammern symbolisch durch den Parameter "K" gekennzeichnet. Dabei wird durch einen tiefgestellten Index zwischen verschiedenen thermodynamischen Ursachen unterschieden. Ist im tiefgestellten Index ein "p" angegeben, so bestimmt im Trennsystem die Einstellung eines Dampfdruckgleichgewichts (zum Beispiel bei einer Destillation) die molekulare Migration. Ist ein "c" angegeben, so ist entsprechend die Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts gemeint (zum Beispiel bei einer Extraktion). Der tiefgestellte Großbuchstabe "L" stellt dagegen die Adsorption eines Moleküls auf einer Feststoffoberfläche als den wichtigsten molekularen Grund für das Auftreten des Interchange heraus (zum Beispiel bei chromatographischen Verfahren).

Wenn demgegenüber das Interchange wesentlich durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Moleküle bestimmt wird, so wird statt des Großbuchstabens "K" symbolisch der Großbuchstabe "D" (Abkürzung für Diffusion) angegeben. Die obigen tiefgestellten Indizes

²⁷⁸ Für den Begriff des Interchanges gelten wegen des Bezugs des Wortbilds auf eine Phasengrenze die gleichen Anmerkungen, wie für den Begriff der Phasenerzeugung (siehe dazu auch die Fußnote **Fehler! Textmarke nicht definiert.**₁₈₂).

"p", "c" und "L" behalten mit dem Bezug zum Dampfdruckgradienten, zum Konzentrationsgradienten und zum Adsorptionsgradienten ihren jeweiligen Bedeutungsinhalt. Bei einem äußerlich angelegten elektrischen und/oder magnetischen Feld sind auch noch die Indizes "ε" und/oder "μ" zu berücksichtigen. Der Index "ε" bezeichnet die relativ verschiedene Beweglichkeit der einzelnen Moleküle (bzw. besser Molekülsorten) in einem elektrischen Feld (zum Beispiel bei der Elektrophorese). Der Index "μ" indiziert analog die unterschiedliche molekulare Beweglichkeit der einzelnen Stoffe in einem Magnetfeld (zum Beispiel bei einer Magnetophorese?).

Von Adsorptionsvorgängen wird beim Interchange nur dann gesprochen, wenn entweder das Zielprodukt vollständig in einer bestimmten Phase (bzw. auf der Oberfläche einer Phase) adsorbiert wird oder wenn bestimmte Nebenprodukte vollständig in einer Phase (bzw. auf der Oberfläche einer Phase) adsorbiert werden. Letzterer Effekt wird zum Beispiel bei der Verwendung von Aktivkohle zur Beseitigung von Spuren eines Nebenprodukts ausgenutzt. Nur in diesen Fällen darf man nach dem Vorgangssymbol "I" für Interchange als Parameter den Buchstaben "A" innerhalb der runden Klammern angeben. Wenn sich dagegen ein Interchange-Vorgang mit den bisher genannten Symbolen nicht spezifizieren läßt, oder wenn die molekularen Ursachen für das Interchange unbekannt sind, so ist dann immer das Fragezeichen "?" als Parameterangabe zu verwenden.

Trennung: Definition und Notation. Der dritte zur Beschreibung eines jeden Trennverfahrens notwendige Vorgang ist der Vorgang der Trennung. Innerhalb der systematischen Notation wird die Trennung immer durch den Großbuchstaben "S" (für Separation) angegeben. In der Definition {7186} ist genau umrissen, was unter einer Trennung zu verstehen ist.

Die Trennung beschreibt immer die Art der Auftrennung eines Trennsystems in mindestens zwei unterschiedliche, makroskopisch unterscheidbare Teilbereiche mit Hilfe von äußeren Kräften und/oder mit Hilfe der Entscheidung des Experimentators.

{7}

Trennung: Parameter. Bei vielen Trennungen wird mit mechanischen Separationstechniken gearbeitet. Zum Beispiel können in bestimmten Fällen zwei flüssige Phasen mit Hilfe eines Filters getrennt²⁷⁹ werden. Im einfachsten Fall nutzt man bei der Filtration lediglich die Gravitationskräfte aus. Eine derartige Trennung wird nach dem Vorgangssymbol "S" innerhalb der runden Klammern nur durch den Parameter "f" (für eine filtrative Trennung) spezifiziert. Wenn aber ein Gemisch mit Hilfe von Druck ausgepreßt wurde, so ist daneben als zusätzlicher Parameter der Pressendruck anzugeben. Für die Angabe des Druckes verwendet man die bei den Reaktionsbedingungen definierte Notation (siehe Tabelle 4140).

²⁷⁹ Man trennt filtrativ nicht nur Feststoffe von Flüssigkeiten, sondern es lassen sich zum Beispiel bei Abscheidungsfiltrationen mittels spezieller hydrophiler bzw. lipophiler Membranfilter auch unmischbare Flüssigkeiten trennen.

Entsprechendes gilt auch, wenn die Filtration mit Hilfe von Unterdruck beschleunigt wird (zum Beispiel beim im alltäglichen Laborgebrauch sogenannten Verfahren des "Abnutschens")²⁸⁰.

Wenn bei einer Filtration die mesoskopischen Eigenschaften des Filtermaterials (zum Beispiel bei einer osmotischen Trennung oder bei einer Abscheidungsfiltration von zwei unmischbaren flüssigen Phasen) ausgenutzt werden, so ist zusätzlich der Kleinbuchstabe "m" (für eine "Membran") und/oder der Kleinbuchstabe "a" (für die Adhäsionskräfte) als weiterer, zusätzlicher Parameter anzugeben. Anzumerken bleibt noch, daß eine Abscheidungsfiltration (Trennung von zwei unmischbaren Flüssigkeiten) immer durch das Parameterpaar "fa" spezifiziert wird. Wenn bei den Parametern lediglich der Buchstabe "a" (ohne den Parameter "f") aufgeführt wird, so werden damit alle an das Flotationsprinzip angelehnten Techniken bezeichnet.

Eine weitere Möglichkeit zur Trennung von Stoffen besteht in der Ausnutzung des Archimedes-Prinzips, welches besagt, daß ein spezifisch leichterer Körper auf einem spezifisch schwereren Körper schwimmt. Dieses wird unter anderem beim Dekantieren oder Extrahieren ausgenutzt. Dieses Trennprinzip wird mit dem Parameter "g" spezifiziert²⁸¹.

Weitere, nicht an Filtrationstechniken gebundene Trennungsvorgänge können auf der Anwesenheit eines äußeren elektrischen Felds (elektrostatische Abscheidung; Symbol "ε") oder auf der Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes (Trennung magnetischer und nicht-magnetischer Stoffen; Symbol "μ") beruhen. In diesem Fall ist beim jeweiligen Parameter als tiefgestellter Index der Wert des dekadischen Logarithmusses des Feldgradienten (Dimension: *V/cm* oder *Gauss*) anzugeben.

Als weiterer Vorgang der Trennung ist noch der "willkürlich" entscheidende Experimentator zu nennen. Als Beispiel sei an dieser Stelle nur die fraktionierte Destillation genannt, bei welcher letztendlich immer der Experimentator entscheidet, welche Fraktion von ihm isoliert wird. In der systematischen Notation werden diese "willkürlichen" Trennungen durch den Parameter "t" angegeben²⁸². Wenn beim Vorgang der Trennung andere Methoden zur Anwendung kommen, die bisher nicht beachtet bzw. genannt wurden, so ist als Parameter dann aus Gründen der Vollständigkeit das Fragezeichen "?" anzugeben.

²⁸⁰ Wenn bei speziellen Fällen relativ zum Außendruck mit Überdruck oberhalb des Filters und mit Unterdruck unterhalb des Filters gearbeitet wurde, so gibt man beide Drücke als eigenständige Parameter an.

²⁸¹ Ein schönes Beispiel für die Trennung von Stoffen nach dem Archimedisches Prinzip mit "magnetischen Flüssigkeiten" findet sich bei Günther (D. Günther, Phys. Unserer Zeit, **26** (1995) 124-128).

²⁸² Die Variable "t" ist in den physikalischen Gleichungen meist als die Variable für die Zeit reserviert. Durch die Verwendung dieser Zeitvariablen in der Notation soll gleichzeitig angedeutet werden, daß die Entscheidung des Experimentators immer eine Zeitentscheidung ist. Er entscheidet, wann er mit der Isolierung einer Fraktion beginnt, und er entscheidet, wann er die Isolierung der Fraktion abbricht.

Zusammenfassung von Trennsystemen. Aus den obigen Ausführungen ergibt sich, daß sich ein Trennverfahren in der Regel aus mehreren Trennsystemen zusammensetzt, wobei sich ein (räumlich und zeitlich begrenztes) Trennsystem durch die Vorgänge Phasenerzeugung, Interchange und/oder Trennung beschreiben läßt. In manchen Fällen – wie zum Beispiel bei einer Filtration – ist die Angabe eines Trennsystems, welches nur den Vorgang der Trennung beschreibt, für die Beschreibung des Trennverfahrens ausreichend. In anderen Fällen müssen dagegen mehrere Trennsysteme zu einem Trennverfahren zusammengefaßt werden (Beispielsweise setzt sich das Trennverfahren "Extraktion" aus den Trennsystemen "Phasenerzeugung", "Interchange" und "Trennung" zusammen.).

Um in der Beschreibung der Trennmethodik zwei aufeinanderfolgende Trennverfahren eindeutig voneinander abgrenzen zu können, ist per Definition im Syntaxdiagramm (siehe Abbildung 12₁₆₇) festgelegt worden, daß alle Kriterien eines Trennverfahrens – ein Kriterium beschreibt formal die Vorgänge in einem Trennsystem – jeweils durch geschweifte Klammern einzuschließen sind; dies bestimmt die Regel {8₁₈₈} so:

Innerhalb der geschweiften Klammern werden alle Kriterien eines Trennverfahrens zusammengefaßt, wobei ein Kriterium alle Vorgänge zu einem bestimmten Zeitpunkt an einem Ort – also die Vorgänge in einem Trennsystem – umfassend beschreibt.

{8}

Verknüpfungszeichen. Da durch ein Kriterium immer alle Vorgänge in einem zeitlich und räumlich begrenzten Trennsystem beschrieben werden und da ein Trennverfahren sich in der Regel aus mehreren Kriterien zusammensetzt, müssen die Kriterien in zeitlicher und/oder räumlicher Reihenfolge miteinander verknüpft werden. Als Verknüpfungszeichen stehen das Doppelkreuz "#" und das "Und"-Zeichen "&" zur Verfügung. Mit den Verknüpfungszeichen wird eindeutig festgelegt, ob zwei Kriterien zu verschiedenen Zeitpunkten im gleichen räumlichen Bereich ablaufen oder ob die beiden in verschiedenen Bereichen des Trennsystems zeitlich quasi-parallel ablaufen. Auf diese Unterscheidung wird noch an Hand von Beispielen eingegangen werden. Wenn jedoch zwei oder mehr Vorgänge an einem bestimmten Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt tatsächlich parallel ablaufen, dann werden diese Vorgänge innerhalb von eckigen Klammern aufgezählt, und die Vorgangssymbole inklusive ihrer Parameter sind in dieser Aufzählung durch Kommata voneinander getrennt.

Priorität der Verknüpfungszeichen. Der formale Aufbau der systematischen Notation der Trennverfahren bedingt, daß man sich in der Regel ein Trennverfahren als aus mehreren Trennsystemen zusammengesetzt vorstellen muß. Unter Berücksichtigung der Funktion eines Trennverfahrens ergibt sich aus logischen Überlegungen, daß jedes Molekül den räumlichen Bereich eines Trennsystems im Mittel nur endlich oft durchqueren darf²⁸³. Wenn sich nun

²⁸³ Der Beweis dieser Behauptung ergibt sich aus einem Widerspruchsbeweis. Wenn man im Widerspruch zur obigen Behauptung davon ausgeht, daß ein Molekül in einen bestimmten Bereich des Trennverfahrens beliebig oft zurückkehren darf, so muß sich in diesem Bereich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. Wenn

aber zwei Kriterien, denen per Definition verschiedene Trennsysteme zugrundeliegen, auf den gleichen räumlichen Bereich im Trennverfahren beziehen, dann müssen diese beiden Trennsysteme zeitlich voneinander getrennt sein (zum Beispiel die Lösungsmittelzugabe und das Ausschütteln bei einer Extraktion am Ort "Scheidetrichter"). Derartige Kriterien werden gemäß der Regel {9₁₈₉} mit dem "Und"-Zeichen verknüpft:

Das "Und"-Zeichen (&) verknüpft zwei Kriterien (oder Trennverfahren), die eine zeitliche Abfolge von Vorgängen in einem räumlich identischen Trennsystem beschreiben, wobei der zeitliche Abstand zwischen zwei Vorgängen "beliebig" lang sein darf. {9}

Das Doppelkreuz "#" verknüpft demgegenüber gemäß der Regel {10₁₈₉} zwei an verschiedenen Orten, aber zeitlich quasi-parallel ablaufende Vorgänge miteinander. Als Beispiel denke man an die quasi-parallelen Vorgänge bei der Fraktionierung eines Gasgemisches in einer Destillationskolonne und an die dazu quasi parallel ablaufende Kondensation des Gases im Destillationskopf.

Das Doppelkreuz (#) verknüpft zwei Kriterien (oder Trennverfahren), die Vorgänge in verschiedenen räumlichen Bereichen des Trennverfahrens beschreiben, wobei die einzelnen Vorgänge – abgesehen von den apparativ bedingten Transportzeiten zwischen den Trennsystemen – zeitlich parallel verlaufen. {10}

Um die Priorität zwischen den Verknüpfungszeichen eindeutig zu regeln und um unnötige (runde) Prioritätsklammern zu vermeiden, gilt analog zur Rechenregel "Punkt- vor Strichrechnung" für die hier definierten Verknüpfungszeichen die Regel "Doppelkreuz- vor Und-Zeichen-Verknüpfung". (Die hier beschriebenen Verknüpfungszeichen lassen sich natürlich auch auf die Verknüpfung von Trennverfahren anwenden, da nach der Definition des Trennsystems ein Trennverfahren immer auch ein Trennsystem darstellt. Die Umkehrung dieser Aussage "Jedes Trennverfahren ist ein Trennsystem" gilt natürlich im allgemeinen nicht.)

Beispiele für die Verknüpfung von zwei Kriterien. Das "Und"-Zeichen verknüpft zwei Vorgänge, die im identischen Trennsystem nacheinander durchgeführt werden. Als Beispiel sei in diesem Zusammenhang nochmals die schon genannte Extraktion besprochen. Bei dieser versetzt man in einem ersten Schritt die zu extrahierende Flüssigkeit mit einer unmischbaren Flüssigkeit. In einem zweiten Schritt werden beide Flüssigkeiten gut miteinander vermengt, so

sich in diesem Bereich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, so muß dieses Gleichgewicht unendlich lange stabil sein, da das Molekül des Zielprodukts beliebig oft in diesen Bereich zurückkehren darf. Damit erfüllt das Trennsystem aber nicht mehr die Definition {3₁₈₀} der Trennverfahren. Diese Annahme der unendlich häufigen Rückkehrbarkeit steht also im Widerspruch zur Definition des Trennverfahrens. Daraus folgt der Umkehrschluß, daß ein Molekül höchstens endlich oft in dieses Trennsystem zurückkehren darf. Da es nur endlich oft zurückkehren darf, muß das Molekül den Ort des Trennsystems irgendwann verlassen und an einen neuen Ort gelangen, welches wiederum ein Trennsystem sein muß. Auch dieses muß das Molekül irgendwann (oder nie mehr) verlassen, so daß man letztendlich zu der Aussage kommt, daß bei einem Trennverfahren ein Molekül ein Trennsystem nur endlich oft durchqueren darf.

daß sich zwischen diesen beiden ein Phasengleichgewicht einstellen kann. Im dritten Schritt werden dann die beiden Flüssigkeiten mechanisch mit Hilfe eines Scheidetrichters wieder voneinander getrennt. Der erste Schritt entspricht dem Vorgang der Phasenerzeugung, der zweite dem Interchange und der dritte der Trennung. Aus der Beschreibung ist ersichtlich, daß alle Schritte zeitlich voneinander getrennt im identischen (räumlichen) Bereich des Trennverfahrens stattfinden. Die Zeitdauer zwischen den einzelnen Vorgängen (bzw. Trennsystemen) kann dabei "beliebig" variiert werden. Daher sind die drei Kriterien durch das "Und"-Zeichen "&" miteinander zu verknüpfen, und es ergibt sich für die Extraktion schematisch die folgenden Notationsabfolge: {②(..)&I(..)&T(..)}.

Mit dem Doppelkreuz "#" werden hingegen zwei Kriterien verknüpft, die in räumlich getrennten Bereichen des Trennverfahrens quasi-parallel ablaufen. Als Beispiel für eine solche Verknüpfung sei die Destillation genannt. Bei dieser wird eine Flüssigkeit im Destillationskolben zum Sieden gebracht, was dem Vorgang einer Phasenerzeugung entspricht. Das entstandene Gasgemisch gelangt "sofort" in die Kolonne, in welcher das Gas durch die parallel ablaufenden Vorgänge Phasenerzeugung, Interchanges und Trennung fraktioniert wird. Aus der Kolonne strömt das (fraktionierte) Gas anschließend in den Destillationskopf, wo es zum Destillat kondensiert und gleichzeitig vom Experimentator "willkürlich" fraktioniert wird. Am Destillationskopf laufen dabei zwei Vorgänge parallel ab: die Phasenerzeugung (bzw. die Phasenumwandlung) und die Fraktionierung durch den Experimentator. Damit ergibt sich die schematische Notationsform: {②(..)#[②(..),I(..),T(..)]#[②(..),T(..)]}, wobei das Doppelkreuz die quasi-parallel an verschiedenen Orten ablaufenden Vorgänge (bzw. Kriterien) verknüpft. (In Vorgriff auf den folgenden Text wurden in diesem Beispiel schon die tatsächlich parallel an einem Ort ablaufenden Vorgänge innerhalb der eckigen Klammern zusammengefaßt, wobei der gesamte Klammerausdruck wie ein einzelnes Kriterium zu behandeln ist.)

Parallele Vorgänge im Trennsystem. Wie das Beispiel der Destillation zeigt, können an einem definierten Ort auch mehrere Vorgänge parallel ablaufen. Um die entsprechenden Vorgänge für das Kriterium aufzuzählen, wird in der systematischen Notation diese Aufzählung durch eckige Klammern eingeschlossen. Die einzelnen Vorgangssymbole sind durch Kommata voneinander getrennt. Mit den eckigen Klammern werden gemäß der Regel {11₁₉₀} mehrere parallel in einem Trennsystem ablaufende Vorgänge zu einem Kriterium zusammengefaßt.

Alle Vorgänge, die in einem Trennsystem zu einem bestimmten Zeitpunkt parallel innerhalb eines räumlich definierten Bereichs des Trennverfahrens ablaufen, werden innerhalb der eckigen Klammern zu einem Kriterium zusammengefaßt.

{11}

Phaseninfo. Nach dem Syntaxdiagramm in Abbildung 12₁₆₇ stehen jedem Kriterium vier mögliche Positionen für die Angabe eines "Phaseninfos" zur Verfügung. Das Nicht-Terminalwort "Phaseninfo" umfaßt semantisch die Angaben zu den Phasen im Trennsystem

sowie optional auch die Angaben zur relativen Bewegungsrichtung den Phasen im Trennsystem. Je nach der Anzahl der Phasen wird das Phaseninfo nach einem Kriterium als tiefgestellter Index, als hochgestellter Index, als tiefgestelltes Präfix bzw. als hochgestelltes Präfix angegeben. Die Phasen, die im Trennsystem vorliegen, werden grundsätzlich entsprechend ihrer Dichte in der im Syntaxdiagramm der Abbildung 12₁₆₇ vorgegebenen Reihenfolge um das Kriterium herum angeordnet. Die Notation der Phasen erfolgt grundsätzlich in der Buchstabennotation. (Die piktographische Notation birgt wegen der optionalen Angaben zur relativen Bewegungsrichtung eine Verwechslungsgefahr in sich.)

Beim Trennungsvorgang im Trennsystem wird ein Teil der Stoffe vom restlichen Trennsystem abgetrennt. Bei dem abgetrennten Stoff kann es sich um eine bestimmte Phase (zum Beispiel bei einer Filtration), um eine bestimmte Fraktion (zum Beispiel bei einer Destillation oder einer Säulen-Chromatographie) oder um einen willkürlich vom Experimentator ausgewählten Abschnitt des Trennsystems (zum Beispiel bei präparativen Dünnschicht-Chromatographien) handeln.

Durch den zweistrichigen Pfeil (" $\Downarrow$ ", " $\Uparrow$ " oder " $\Leftrightarrow$ ") wird angedeutet, daß die entsprechende Phase das Zielprodukt in merklichen Anteilen enthält. Entsprechend bezeichnen die einfach gestrichenen Pfeile (" $\downarrow$ ", " $\uparrow$ " oder " $\leftrightarrow$ ") diejenigen Phasen, die das Zielprodukt nur noch in vernachlässigbar kleinen Mengen enthalten und daher im Rahmen des weiteren Vorgehens bei der Isolierung des Zielprodukts verworfen wurden. In der Tabelle 9₁₉₂ wird die Bedeutung der Pfeilform und -richtung stichwortartig aufgelistet.

Tabelle 9. Bedeutung der Form und Orientierung der Pfeilsymbole. (Bei der Angabe der Bewegungsrichtung einer Phase ist die Priorität der trennwirksamen Felder zu berücksichtigen.)

Pfeil	Bedeutung des Pfeilsymbols	
↑	Bewegung entgegen dem Feld mit der höchsten Priorität, wobei die Phase keine wesentlichen Anteile des zu isolierenden Stoffes aufweist.	
↓	Bewegung in Richtung des Felds mit der höchsten Priorität, wobei die Phase keine wesentlichen Anteile des zu isolierenden Stoffes aufweist.	
↔	Ohne Bewegung im Trennsystem, wobei die Phase keine wesentlichen Anteile des zu isolierenden Stoffes aufweist.	
↑↑	Bewegung entgegen dem Feld mit der höchsten Priorität, wobei die Phase merkliche Anteile des zu isolierenden Stoffes aufweist.	
↓↓	Bewegung in Richtung des Felds mit der höchsten Priorität, wobei die Phase merkliche Anteile des zu isolierenden Stoffes aufweist.	
↔↔	Ohne Bewegung im Trennsystem, wobei die Phase merkliche Anteile des zu isolierenden Stoffes aufweist.	

Priorität	Feld	Feldrichtung
1	Gravitationsfeld bzw. Schwerefeld	Bewegung in Richtung der Schwerkraftwirkung bzw. in Richtung der Zentrifugalkraft
2	Druckgradient	Bewegung zum kleinsten Druck hin
3	magnetisches Feld	Bewegung in Richtung des magnetischen Südpols
4	elektrisches Feld	Bewegung in Richtung der negativ geladenen Elektrode

Die Orientierung der Pfeile beschreibt die relative (experimentell erzwungene) Bewegungsrichtung der Phasen innerhalb eines Trennsystems. Nun können verschiedene Kräfte für die Bewegung der Phasen ursächlich sein – zum Beispiel die Gravitationskraft bei einer Filtration, der mechanische Druck bei einer Gas-Chromatographie, das Magnetfeld bei der Trennung von Elektronikschrott in "magnetischen" Flüssigkeiten oder elektrische Felder bei einer elektrostatischen Abscheidung bzw. bei einer Elektrophorese. Wenn im Trennsystem nur eine Kraft wirksam ist, so ist die Pfeilrichtung intuitiv klar. Bewegungslose Phasen werden mit dem Doppelpfeil "↔", dem Kraftfeld folgende Phasen durch den Pfeil "↓" und dem Kraftfeld entgegen laufende Phasen durch den Pfeil "↑" notativ erfaßt.

Innerhalb eines Trennsystems können aber mehrere, einander eventuell entgegengesetzt wirkende Kraftfelder trennwirksam sein²⁸⁴. Um in derartigen Fällen den Phasen im Phaseninfo immer eindeutig eine definierte Pfeilrichtung zuordnen zu können, ist für die verschiedenen Kraftfelder, wie auch aus der Tabelle 9¹⁹² ersichtlich ist, eine formale Rangfolge definiert worden. Dabei hat das Gravitationsfeld die Prioritätsstufe 1, der

²⁸⁴ Als Beispiel sei das Flotationsverfahren der Kupfererzanreicherung genannt, bei welchem das Gravitationsfeld und der Druck (Druckluft) trennwirksam sind. Siehe dazu: HOLLEMAN-WIBERG, S. 997.

Druckgradient die Prioritätsstufe 2, das Magnetfeld die Prioritätsstufe 3 und das elektrische Feld die Prioritätsstufe 4. Die Pfeilrichtung im Phaseninfo bestimmt sich grundsätzlich immer aus der Bewegungsrichtung der Phasen relativ zur Orientierung des im Trennsystem wirksamen Kraftfeld mit der höchsten Prioritätsstufe. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß im elektrischen (magnetischen) Feld sich eine Phase immer dann in Richtung des Kraftfeldes bewegt, wenn die Phase sich in Richtung des negativen Pols der Elektrode (des magnetischen Südpols) bewegt.

5.2.4. *Symbole gebräuchlicher Trennverfahren in der praktischen Notation*

Mit der praktischen Notation lassen sich nur die im Labor gebräuchlichen Trennverfahren innerhalb der Trennmethodik relativ kompakt angeben. Zu den gebräuchlichen Trennverfahren zählen die Filtration, das Zentrifugieren, das Dekantieren, die Destillation, die Sublimation, das "Abdampfen" (destillative Entfernung eines Lösungsmittels), das (Um-)Kristallisieren, die Extraktion sowie die verschiedenen chromatographischen Verfahren. Die Notation der gebräuchlichen Trennverfahren wurde so definiert, daß sowohl die systematische als auch die praktische Notation parallel nebeneinander verwendbar sind.

Bei der Definition der charakteristischen Trennzeit wurde die Vermutung geäußert, daß die Zahl der theoretischen Böden bei einer Chromatographie wegen der Nichtanwendbarkeit des Raoult'schen Gesetzes etwas anderes beschreibt als die Zahl der theoretischen Böden bei einer Destillation. Diese Vermutung wird in diesem Kapitel mit Hilfe von experimentellen Tabellendaten am Beispiel der Abgrenzung der Sublimation gegen die Gas-Chromatographie erhärtet.

In der praktischen Notation sind bei den Trennverfahren zusätzlich einige verfahrensspezifischen Parameter anzugeben, zum Beispiel das verwendete Lösungsmittel, der vorherrschende Druck und/oder die Temperatur. Für die Notation der Parameter wird die im Kapitel über die Reaktionsbedingungen definierte Notation verwendet.

Angaben zu den Trennverfahren. Im Gegensatz zur systematischen Notation, mit der sich jedes beliebige Trennverfahren beschreiben läßt, werden in der praktischen Notation lediglich die im Labor gebräuchlichen Trennverfahren berücksichtigt. Diese Verfahren haben eine große experimentelle Variationsbreite und lassen sich meist einfach auf die verschiedensten Trennprobleme anpassen. Wie aus der Abbildung 12₁₆₇ zur Syntax der Trennmethodik zu ersehen ist, werden dem Trennverfahrenssymbol in der praktischen Notation im hochgestellten Index die isolierte Phase und im tiefgestellten Index die während des Trennverfahrens maximal erreichte Temperatur zugeordnet. Diese Angaben sind mit den Angaben identisch, die schon bei der Beschreibung eines Trennverfahrens durch die systematische Notation definiert wurden²⁸⁵.

²⁸⁵ Anzumerken bleibt, daß bei einer fraktionierten Destillation oder bei einem chromatographischen Verfahren im hochgestellten Exponenten der Phasenangabe zusätzlich die charakteristische Trennzeit voranzustellen ist. Die Berechnungsformeln für die charakteristische Trennzeit sind in Tabelle 7₁₇₈ zusammengefaßt.

Gründe für die zusätzliche Definition der praktischen Notation. Nach dem Syntaxdiagramm der Trennmethodik in Abbildung 12₁₆₇ wird zwischen der systematischen Notation (Nicht-Terminalausdruck: "{ Kriterium [{"#" / "&"}]}") und der praktischen Notation (Nicht-Terminalwort: *prakt._Not.*) unterschieden. Mit der im vorangegangenen Kapitel definierten, systematischen Notation lassen sich alle denkbaren Trennverfahren beschreiben. Somit ist die Definition einer praktischen Notation eigentlich überflüssig. Wie jedoch an Hand von Beispielen noch gezeigt wird, ergibt sich aus dem Allgemeinheitsanspruch der systematischen Notation, daß die Beschreibung eines Trennverfahrens relativ viel (Schreib-)Platz beansprucht. Die praktische Notation wurde lediglich mit dem Anspruch entwickelt, den (Schreib-) Platz für die Notation der Trennverfahren erheblich zu verringern.

Nach dem Anspruch in dieser Arbeit soll mit der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung die experimentelle Realisierung eines chemischen Vorgangs eindeutig und auch kompakt darstellbar sein. Die im vorangegangenen Kapitel definierte systematische Notation erfüllt diese Forderung nur schwerlich. Eine etwas kompaktere Darstellung erlaubt dagegen die praktische Notation, da diese notativ nur die folgenden, im Labor gebräuchlichen Trennverfahren berücksichtigt: die Destillation, die Sublimation, das Abdampfen, die Filtration, das Dekantieren, das Zentrifugieren, die Extraktion, die Säulen-Chromatographie, die Dünnschicht-Chromatographie, die Elektrophorese und die Hochdruck-Chromatographie. In Tabelle 10₁₉₆ sind die Symbole der einzelnen Verfahren und ihre Parameter aufgelistet und stichwortartig erläutert. Im folgenden werden die einzelnen Verfahren noch detailliert diskutiert und mit der jeweiligen systematischen Notation verglichen.

Parameter für die praktische Notation. Um die Verfahren detaillierter beschreiben zu können, sind zusätzlich zu den Verfahrenssymbolen auch die verfahrensspezifischen Parameter Druck, Temperatur, Lösungsmittel und Feldstärken anzugeben. Der Parameter des Drucks im Trennsystem ist unter anderem bei der Destillation "D", der Sublimation "S" und dem Abdampfen "A" anzugeben, sofern der Druck vom Standarddruck " p_0 " ($\approx 0,1$ MPa) merklich abweicht. Auch bei der Filtration "F" und beim Zentrifugieren "Z" muß eine Angabe zum Druck gemacht werden, wobei die in Tabelle 4₁₄₀ definierte Notation zu verwenden ist. Im Falle der Filtration ist jedoch wegen der Abhängigkeit der Filtrationsgeschwindigkeit vom Hagen-Poiseuille-Gesetz zu beachten, daß immer nur der Index des Druckgradienten am Filter gemäß Gleichung (12₁₉₅) anzugeben ist²⁸⁶. Beim Zentrifugieren ist stattdessen das Verhältnis von Zentrifugalbeschleunigung und Erdbeschleunigung als Kenngröße zu verwenden, wobei das Verhältnis analog wie eine Druckdifferenz anzugeben ist²⁸⁷ (siehe dazu auch den Text bei Gleichung (28₂₀₅)).

²⁸⁶ KUFFERATH, S. 38

²⁸⁷ Beispiel: Wenn man beispielsweise mit 1000-facher Erdbeschleunigung zentrifugiert, so gibt man " p_3 " als Parameter an.

Index X für den Druckgradienten bei Filtrationen und HPLC-Chromatographien

$$X = \log_{10} \frac{P \text{ [oberhalb des Filters]} - P \text{ [unterhalb des Filters]}}{\text{Dicke des Filters (bzw. Länge der Säule) in } mm} \quad (12)$$

Bei der Kristallisation "K" ist grundsätzlich als erster Parameter das Lösungsmittel anzugeben, in welchem sich das Gemisch löst. Für die Charakterisierung der Lösungsmittel ist die "HIIΔR+/-"-Notation (siehe Tabelle 5₁₄₀) zu verwenden. Als zweiter Parameter ist entweder die Temperatur, bei welcher das Zielprodukt auskristallisiert wurde, oder aber das zweite Lösungsmittel anzugeben, welches das Auskristallisieren des Zielprodukts erzwingt. Bei der Extraktion "E" sind die zwei nicht mischbaren Lösungsmittel aufzuführen, wobei in der Notation als erstes immer die zu extrahierende Phase genannt wird. Bei den chromatographischen Verfahren wird als erstes das Lösungsmittel der mobilen und dann der Stoff der stationären Phase angegeben. Bei einer chromatographischen Trennung eines Gemisches unter hohem Druck ist zusätzlich der Druck (bzw. bei der Elektrophorese zusätzlich die Feldstärke, siehe Formel in Tabelle 10₁₉₆) als weiterer Parameter anzugeben.

Trennverfahren: Allgemeines. Im folgenden werden die Trennverfahren der praktischen Notation detailliert beschrieben und definiert. Sie werden entsprechend der Reihenfolge ihrer Aufzählung in Tabelle 10₁₉₆ vorgestellt. Um zu zeigen, daß bezüglich des (Schreib-)Platzbedarfs die praktische Notation kompakter als die systematische Notation ist, wird begleitend zur Beschreibung der einzelnen Verfahren exemplarisch die Symbolik der praktischen Notation der Symbolik der systematischen Notation gegenübergestellt.

Tabelle 10. Symbole für die in der praktischen Notation definierten Trennverfahren inklusive der verfahrensspezifischen Parameter. [Für die Angabe des Drucks (*Druck*), der Temperatur (*Temp*) und des Lösungsmittels (*Lsgm*) ist jeweils die bei den Reaktionsbedingungen definierte Notation zu verwenden (siehe die Abbildung 8₁₂₅, die Tabellen 4₁₄₀, 5₁₄₇ sowie die Formel (12₁₉₅)).]

Symbol	Stichwortbeschreibung
D(<i>Druck</i>)	Destillation bei gegebenen <i>Druck</i> im Trennsystem.
FS(<i>Druck</i>)	(Feststoff-)Sublimation bei gegebenen <i>Druck</i> im Trennsystem.
A(<i>Druck</i>)	Abdampfen (Destillation unter Normaldruck) bzw. "Abziehen" (Destillation unter Vakuumbedingungen) eines Lösungsmittels bei gegebenen <i>Druck</i> im Trennsystem (Zielprodukt verbleibt im Destillationssumpf).
F(<i>Druck</i> , <i>Phase</i>)	Filtration; Auspressen eines Feststoffes oder Absaugen einer Flüssigkeit mit <i>Druckgradienten</i> am Filter, wobei die <i>Phase</i> den Rückstand bezeichnet.
Z(<i>Druck</i>)	Zentrifugieren oder Dekantieren; Angabe der Beschleunigung beim Zentrifugieren als <i>Druck</i> -Parameter (Erdgravitation = p_0)
K(<i>Lsgm</i> , <i>Temp</i>)	Lösen eines Stoffes im <i>Lsgm</i> bei hoher Lösetemperatur (tiefgestellter Verfahrensindex) und Auskristallisieren bei Temperatur <i>Temp</i> .
K(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i>)	Lösen eines Stoffes im ersten <i>Lsgm</i> mit anschließendem Auskristallisieren durch die Zugabe des zweiten <i>Lsgm</i> .
E(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i>)	Extraktion des ersten <i>Lsgm</i> durch das zweite <i>Lsgm</i>
LC(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i>) GC(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i>) CS(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i>)	(Säulen-)Chromatographie mit dem ersten <i>Lsgm</i> als mobiler Phase und dem zweiten <i>Lsgm</i> als stationäre Phase ²⁸⁸ (LC = "liquid-chromatography"; GC = "gas-chromatography"; CS = "Chromatographische Trennung in einer Säule" / Erzeugung eines äußeren Chromatogramms)
DC(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i>) CD(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i>)	Dünnschicht-Chromatographie mit dem ersten <i>Lsgm</i> als mobiler Phase und dem zweiten <i>Lsgm</i> als stationärer Phase (DC = Dünnschicht-Chromatographie; CD = Chromatographie auf einer Dünnschicht / Erzeugung eines inneren Chromatogramms)
CE(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i> , HPLC(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i> , CP(<i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i> , <i>Lsgm</i>)	Elektrophorese (CE Chromatographie im elektrischen Feld) mit dem ersten <i>Lsgm</i> als Trägerphase; Angabe des zweiten <i>Lsgm</i> ist optional; die Feldstärke im Trennsystem wird durch die Zahl im tiefgestellten Index nach dem "ε" angegeben, wobei die Formel gilt: $Spann = \log_{10}(x \text{ V/cm})$. Hochdruck-Chromatographie mit dem ersten <i>Lsgm</i> als mobiler Phase, mit dem zweiten <i>Lsgm</i> als stationärer Phase und mit der <i>Druckgradienten</i> entlang der Säule (HPLC = "High-Performance-Liquid-Chromatography"; CP = Säulen-chromatographisches Verfahren, bei dem mit Überdruck gearbeitet wird; z.B. die Chromatographie mit überkritischen Phasen.
XX(<i>Temp</i> , <i>Druck</i> , <i>Lsgm</i>)	unspezifiziertes Verfahren mit optionaler Angabe der tiefsten <i>Temp</i> , des <i>Drucks</i> , den ersten <i>Lsgm</i> und eines zweiten <i>Lsgm</i> , des elektrischen Felds ($Spann = \log_{10}(x \text{ V/cm})$) bzw. des Magnetfelds ($Magn = \log_{10}(x \text{ Gauss})$).

Trennverfahren: Destillation. "Die Destillation [Ausdruck (13.IV₁₉₇)] ist das wichtigste Verfahren der thermischen Stofftrennung zur Isolierung und Reinigung von

²⁸⁸ Als stationäre Phase können verschiedene Feststoffe verwandt werden, die sich mit Hilfe der "HIIΔR"-Notation oder mit den anderen Lösungsmittelschemata unterscheiden lassen. Als *Lsgm* wird die stationäre Phase nur bezeichnet, um den Bezug zur Syntaxbeschreibung der Lösungsmittelnotation beizubehalten.

Flüssigkeiten durch Verdampfen und anschließende Kondensation des Dampfes. Durch Wärmezufuhr wird eine Flüssigkeit zum Sieden gebracht [Ausdruck (13.I₁₉₇)] und der entstehende Dampf wird in einem Kühler als Destillat kondensiert [Ausdruck (13.II₁₉₇)]. Da sich hier nur die Dampfphase bewegt, spricht man von Gleichstromdestillation. Wenn ein Teil des kondensierten Dampfes als Rücklauf dem aufsteigenden Dampf entgegengeführt wird [Ausdruck (13.III₁₉₇)] und so in die Destillationsblase zurückläuft, spricht man von Gegenstromdestillation."²⁸⁹

Die systematische Notation der Destillation im Ausdruck (13.IV₁₉₇), die sich aus drei Fragmenten (13.I₁₉₇), (13.II₁₉₇) und (13.III₁₉₇) zusammensetzt, wird am Ende des Abschnitts dem Ausdruck (14₁₉₇) der praktischen Notation gegenübergestellt. Bei der Verwendung des Symbols "D" für die Destillation sind drei Regeln zu beachten:

1. Mit dem Symbol "D" wird nicht zwischen Gegenstrom- und Gleichstromdestillation unterschieden: diese Unterscheidung kommt in der charakteristischen Trennzeit zum Ausdruck. Weiterhin ist es für die Notation unerheblich, ob die Destillation als kontinuierliches oder als diskontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.
2. Das Symbol "D" darf nur verwendet werden, wenn das Destillat das Zielprodukt in großen Anteilen enthält. (Diese Regel dient als Abgrenzung gegen das Abdampfen.)
3. Das Symbol "D" ist nur dann zu verwenden, wenn der Dampf ausschließlich in der Destillationsblase erzeugt wurde. (Beispielsweise darf das Symbol "D" nicht für die Beschreibung einer Wasserdampf-Destillation verwendet werden.)

$$\text{I. } \textcircled{\text{D}}(T_{2,0}, p_{-2})_1^g$$

$$\text{II. } \left[\textcircled{\text{D}}(T_{-0,1}, p_{-2}), S(t) \right]_1 =$$

$$\text{III. } \left[\textcircled{\text{D}}(T_{2,0}, p_{-2}), I(K_p), S(g) \right]_1^g$$

$$\text{IV. } \textcircled{\text{D}}(T_{2,0}, p_{-2})_1^g \# \left[\textcircled{\text{D}}(T_{2,0}, p_{-2}), I(K_p), S(g) \right]_1^g \# \left[\textcircled{\text{D}}(T_{-0,1}, p_{-2}), S(t) \right]_1 \quad (13)$$

$$\text{D}_{1,2} \text{ }_{2,0}^{\text{3(1)}} \text{ }_{2,0}^{\text{2(1)}} \quad (14)$$

Trennverfahren: Sublimation. Bei der Sublimation wird ein Feststoff durch die Zuführung von Wärme in die Gasphase überführt [Ausdruck (15.I₁₉₈)], ohne daß bei der Phasenumwandlung die flüssige Phase durchschritten wird. Da bei einer Sublimation in der Regel keine langen Kolonnen für die Fraktionierung eingesetzt werden, entfällt normalerweise die Angabe der charakteristischen Trennzeit sowohl in der systematischen als auch in der praktischen Notation. Nachdem der Feststoff in die Gasphase überführt worden ist, steigt das

²⁸⁹ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Destillation"

Gas in der Sublimationsapparatur zum Kühlfinger auf. Dort wird der Dampf wieder auskristallisiert [Ausdruck (15.II₁₉₈)]. Ein so gereinigtes Produkt wird als Sublimat bezeichnet. Für die Verwendung des Symbols "FS" (= Feststoff-Sublimation) sind folgende Regeln zu beachten:

1. Wegen der Abgrenzung der Sublimation gegen die Gas-Chromatographie darf bei der Sublimation kein durch äußere (mechanische) Kräfte bewegtes Trägergas verwendet werden.
2. Es ist unerheblich, ob die Sublimation als kontinuierliches oder als diskontinuierliches Verfahren realisiert wurde.

Nur wenn diese Regeln erfüllt sind, darf ein Trennverfahren in der Trennmethodik durch die Buchstaben "FS" als Sublimationsverfahren charakterisiert werden. Im Ausdruck (16₁₉₈) ist exemplarisch die praktische Notation einer Sublimation ($p \approx 100 \text{ Pa}$, $T \approx 330^\circ\text{C}$) der systematischen Notation (Ausdruck (15.III₁₉₈)) gegenübergestellt.

$$\begin{array}{ll}
 \text{I.} & \textcircled{2}(T_3, p_{-3})_1^g \\
 \text{II.} & \left[\textcircled{0}(T_{-0,1}, p_{-3}), S(g, t) \right]_{s \leftrightarrow} \\
 \text{III.} & \textcircled{2}(T_3, p_{-3}) \# \left[\textcircled{0}(T_{-0,1}, p_{-3}), S(g, t) \right]_{s \leftrightarrow} \quad \text{“6”} \quad (15)
 \end{array}$$

$$\text{FS } \textcircled{2} \textcircled{0} \quad (16)$$

Trennverfahren: Abgrenzung zwischen Sublimation/Destillation und Gas-Chromatographie. Für die Abgrenzung der Sublimation (bzw. der Destillation) gegen die Gas-Chromatographie wird in der Regel 1 (bzw. Regel 3) gefordert, daß eine "richtige" Sublimation nur in Abwesenheit eines "Trägergases" durchzuführen ist. Dem Praktiker mag diese Abgrenzung auf den ersten Blick überflüssig erscheinen, weil sich eine Sublimations- bzw. Destillations-Apparatur schon optisch extrem von einem Gas-Chromatographen unterscheidet. Aus theoretischer Sicht bestehen jedoch zwischen der Gas-Chromatographie und der Sublimation (bzw. Destillation) nicht so grundlegende Unterschiede, wie es die Formen der Apparaturen nahelegen scheinen. Im folgenden werden daher die Unterschiede zwischen Gas-Chromatographie und Sublimation (bzw. Destillation) herausgearbeitet, bevor auf Seite 184 die Diskussion der praktischen Notation fortgesetzt wird.

In der Literatur²⁹⁰ wird bei den chromatographischen Verfahren für die Stoffe einer homologen Reihe (zum Beispiel Alkane, Alkohole, Carbonsäuren, ...) ohne Hinweis darauf, daß eine theoretische Begründung möglich ist, die Formel (17₁₉₉) angegeben. Danach nimmt das Nettoretentionsvolumen "V_S" (bei identischen Trennbedingungen) in der homologen

²⁹⁰ SCHWEDT, S. 20 (Formel 14)

Reihe logarithmisch mit der relativen Molmasse bzw. mit der Zahl der C-Atome "n" zu. Das Nettoretentionsvolumen " V_S " ist als das Produkt des Volumens der stationären Phase (V_L) und des Verteilungskoeffizienten " α " definiert. Der Verteilungskoeffizient definiert sich gemäß der Formel (18₁₉₉)²⁹¹.

$$\log (V_S) = \log (\alpha \cdot V_L) = \text{const} \cdot n \quad (17)$$

$$\alpha = \frac{\text{Gramm Substanz in der stationären Phase}}{\text{Gramm Substanz in der mobilen Phase}} \quad (18)$$

Nun ist sicherlich die Vorstellung gerechtfertigt, daß sich ein verdampfbarer Feststoff²⁹² bei einer Gas-chromatographischen Trennung zu einem beliebigen Zeitpunkt entweder gerade in der mobilen Gasphase befindet oder aber gerade als dünner Film (monomolekulare Schicht?) an der stationären Phase gebunden ist. Unter diesem Bild beschreibt der Verteilungskoeffizient nichts anderes als das Verteilungsgleichgewicht zwischen der festen Phase und der Gasphase. Somit darf der Verteilungskoeffizient, wie in Formel (19₁₉₉) gezeigt, auch über die Aktivitäten der jeweiligen Phasen definiert werden. Da es sich bei der einen Phase des Zielprodukts um einen Feststoff (bzw. um eine hoch siedende Flüssigkeit) handelt, ist die Aktivität²⁹³ des Feststoffes (bzw. der Flüssigkeit) eins. Die Aktivität des Gases "A" definiert sich über den Partialdruck " p_A " der Verbindung relativ zum Gesamtdruck im Trennsystem " p_0 ".

$$\alpha = \frac{\text{a Stoff auf stationärer Phase}}{\text{a Stoff in mobiler Phase}} = \frac{1}{\frac{p_A}{p_0}} = \frac{p_0}{p_A} \quad (19)$$

Setzt man den so definierten Verteilungskoeffizienten α in die Formel (17₁₉₉) ein und berücksichtigt man, daß das angegebene Volumen " V_L " der stationären Phase (zwar system-abhängig aber) konstant ist, so ergibt sich die Formel (20.a₂₀₀). Dieser Teil läßt sich so interpretieren, daß der Partialdruck einer Verbindung in einer homologen Reihe bei gegebener Säulentemperatur logarithmisch mit der Molmasse korreliert ist. Nun ist auffällig, daß der Ausdruck $\ln(p_A/p_0)$ mit dem Ausdruck in der Clausius-Clapeyron-Gleichung identisch ist. Diese Gleichung ist in Formel (20.b₂₀₀) angegeben. Wenn man nun die beiden Formeln (20.a₂₀₀) und (20.b₂₀₀) für eine homologe Reihe gleichsetzt, so erhält man die Formel (20.c₂₀₀). Danach sollten sich in der homologen Reihe die Verdampfungs- bzw. Sublima-

²⁹¹ SCHWEDT, S. 20

²⁹² In der Gaschromatographie können selbstverständlich auch Feststoffe getrennt werden, sofern dieser Feststoff als Bestandteil eines flüssigen Gemisches (bzw. mit Hilfe eines Lösungsmittels) in den Verdampfungsraum des Gaschromatographen eingebracht werden kann und sofern der Dampfdruck des Feststoffes genügend hoch ist.

²⁹³ Hier habe ich bei der Ableitung den "Fehler" gemacht, daß ich wegen der dünnen (monomolekularen) Schicht das Raoult'sche Gesetz intuitiv überhaupt nicht berücksichtigte.

tionsenthalpien linear mit der Molmasse ändern. Die Abbildung 17₂₀₀ bestätigt tatsächlich dieses Vermutung – zumindest für die unverzweigten Alkane²⁹⁴.

$$\begin{aligned}
 \text{a.} \quad & \ln \frac{p_0}{p_A} = \text{const} \cdot n - \ln \frac{p_0}{p_A} - \ln \frac{p_0}{p_A} \\
 \text{b.} \quad & \ln \frac{p_0}{p_A} = - \frac{\Delta H_{\text{Verdampfung}}}{R \cdot T} + \text{Konstante} \\
 \text{c.} \quad & \Rightarrow \text{const} \cdot n - \ln \frac{p_0}{p_A} - \frac{\Delta H_{\text{Verdampfung}}}{R \cdot T} + \text{Konstante}
 \end{aligned} \tag{20}$$

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung gilt in der oben angegebenen Form (näherungsweise) nur für Reinstoffe. Wenn man eine Destillation betrachtet hätte, dann hätte man bei der Bestimmung der Partialdrücke eigentlich das Raoult'sche Gesetz berücksichtigen müssen. Analog wäre somit das Raoult'sche Gesetz auch auf eine chromatographische Trennung anzuwenden. Die Linearität zwischen den Verdampfungsenthalpien und der Zahl der C-Atome in Abbildung 17₂₀₀ zeigen jedoch den Bezug zur empirisch gefundenen Gleichung (17₁₉₉). Somit darf das Raoult'sche Gesetz bei chromatographischen Trennungen gerade nicht berücksichtigt werden.

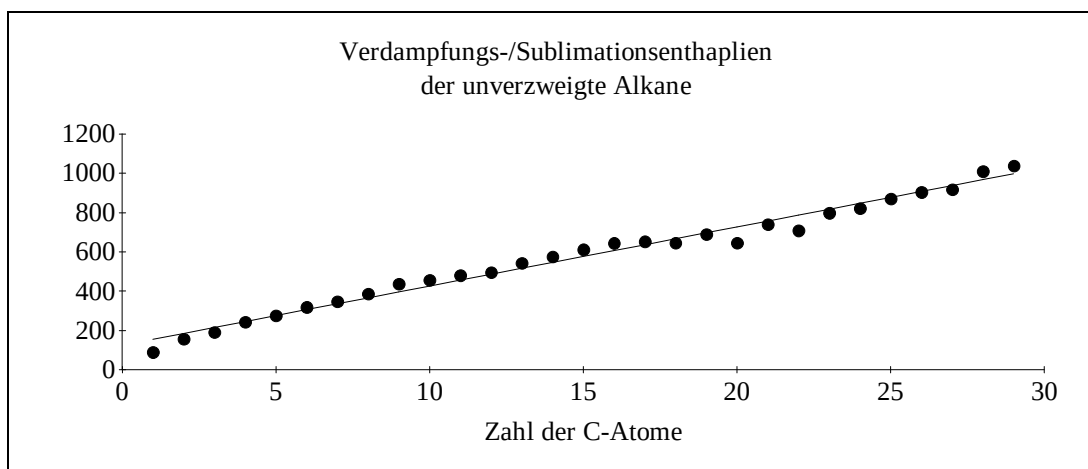


Abbildung 17. Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpien der unverzweigten Alkane von der Molmasse der Verbindungen. [Die Verdampfungsenthalpien auf der y-Achse besitzen die Dimension kJ/mol, und die Molmasse der Alkane auf der x-Achse wird durch die Zahl der C-Atome repräsentiert.]

Da im obigen Bild für die Gas-Chromatographie davon ausgegangen wurde, daß sich der zu trennende Stoff als dünne Schicht auf der stationären Phase abscheidet, folgt aus dem Bezug zur empirischen Gleichung für die homologen Reihen bei Chromatogrammen, daß für den Phasenübergang eines Moleküls zwischen der Oberfläche eines Feststoffes und der Gasphase

²⁹⁴ Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien aus: HANDBOOK, S. C691-C695.

das Raoult'sche Gesetz unerheblich ist. (Bei einer Sublimation ist das Verhältnis von Stoffmenge an der Phasengrenzfläche und Stoffmenge in der festen Phase sehr klein, während bei der Gas-Chromatographie dieses Verhältnis wegen der monomolekularen Bedeckung der stationären Phase fast den Idealwert Eins annimmt. Mit Bezug auf die obige empirische Gleichung der Chromatographie und mit Bezug auf die obige Folgerung erhärtet sich die schon bei der Ableitung der charakteristischen Trennzeit formulierte Vermutung, daß die Zahl der theoretischen Böden eines chromatographischen Verfahren nicht mit der Zahl der theoretischen Böden bei einem thermischen Verfahren vergleichbar ist, da im Falle der Destillation das Raoult'sche Gesetz²⁹⁵ die Trennung bestimmt, während im Fall der Chromatographie die Abdampfungsenthalpie des Reinstoffs – also die Energie, die bei einer gegebenen Oberfläche nötig ist, damit eine monomolekulare Substanzschicht verdampfen kann – die Trennung bestimmt.)

Trennverfahren: Abdampfen. Die Verwendung der Notationszeichen für die Destillation bzw. für die Sublimation war immer an die Bedingung geknüpft, daß nach der Trennung das Zielprodukt hauptsächlich im Destillat bzw. im Sublimat vorhanden sei. Im Unterschied dazu bleibt beim Abdampfen das zu isolierende Produkt im Destillationssumpf zurück. Der apparative Aufbau beim Abdampfen entspricht dem Aufbau einer einfachen Destillationsapparatur (ohne Kolonne). Am Beispiel des Abdestillierens von Toluol ($p = 0,1 \text{ MPa}$, $T = 383 \text{ K}$) ist dies im systematischen (21₂₀₁) bzw. praktischen Ausdruck (22₂₀₁) exemplarisch aufgezeigt.



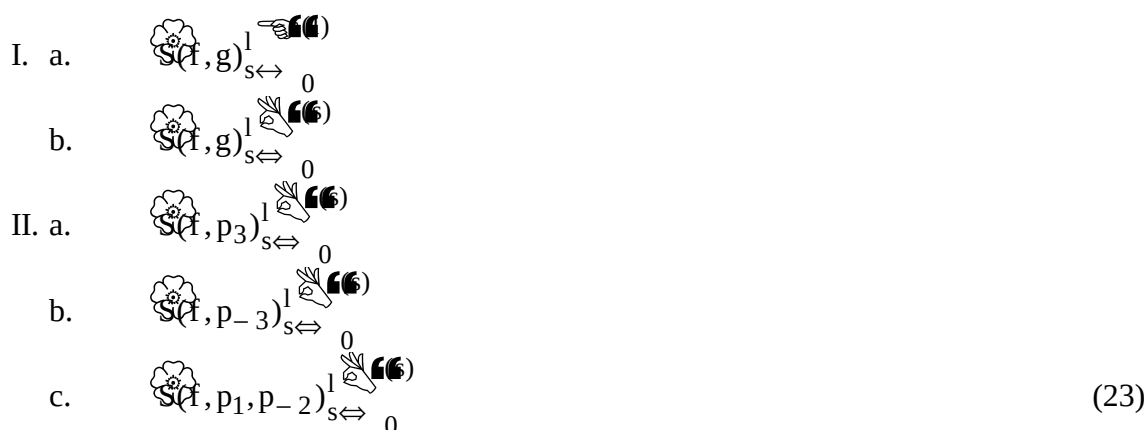
Trennverfahren: Filtration. Bei einigen präparativen Reaktionen entsteht ein heterogenes Produktgemisch (Emulsion, Suspension etc.). Meist ist aber das Zielprodukt nur in einer der beiden Gemischphasen in großen Anteilen enthalten. Um nun die Zielphase – also die Phase, die das Zielprodukt in großen Anteilen enthält – zu isolieren, kann man zum Beispiel auch auf die Technik der Abscheidungsfiltration zurückgreifen. In der praktischen Notation werden diese und die anderen Filtrationsverfahren unter dem Buchstaben "F" zusammengefaßt.

Bei einer einfachen Filtration (Trennung eines grob-dispersen Feststoffes von einer Flüssigkeit) wird für die Trennung die Porengröße eines Filters und die Erdschwerkraft ausgenutzt. Die Feststoffe, die größer als die Poren des Filters sind, werden durch das Filter (der

²⁹⁵ ... bzw. die mesoskopischen Transportvorgänge, die nötig sind, um die leichtflüchtige Verbindung aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Flüssigkeitsoberfläche zu transportieren.

Filter²⁹⁶) zurückgehalten. Die Flüssigkeit und kleinere Feststoffteilchen können dagegen problemlos die Poren des Filters passieren. Im Ausdruck (23.I.202) ist die einfache Filtration in der systematischen Notation angegeben, wobei unter a der Feststoff (besser: der Rückstand) und unter b die Flüssigkeit (besser: das Filtrat) isoliert wurde²⁹⁷. In den Ausdrücken (24.I.a203) und (24.I.b203) sind die entsprechenden praktischen Notationen angegeben.

In der Regel ist die Durchführung einer Filtration im Gravitationsfeld relativ langwierig. Um die Filtrationsgeschwindigkeit zu erhöhen, wird daher oft entweder der Pressdruck oberhalb des Filters oder der Sog²⁹⁸ (Unterdruck) unterhalb des Filters erhöht. Im Ausdruck (23.II.a202) ist die systematische Notation einer Filtration mit erhöhten Pressdruck, im Ausdruck (23.II.b202) entsprechend eine solche mit erhöhtem Sog durch niedrigeren Unterdruck angegeben. Der Ausdruck (23.II.c202) schließlich beschreibt den Fall, daß Pressdruck und Sog erhöht werden. In der praktischen Notation kann demgegenüber die nach der Formel (12₁₉₅) berechnete Druckdifferenz am Filter als Parameter angegeben werden. Die Druckdifferenz wird wie ein normaler Druck angegeben. Mit der praktischen Notation (Ausdrücke (24.II.a203), (24.II.b203) und (24.II.c203)) wird entsprechend der Anwendung der Formel (12₁₉₅) zwischen den verschiedenen Filtrationsverfahren (Ausdrücke (23.II.a202), (23.II.b202) und (23.II.c202)) unterschieden.



²⁹⁶ Je nach grammatikalischem Geschmack kann man der Filter oder das Filter sagen. Der Filter leitet sich sprachlich vom "Filz" (als Filtermittel) ab, während sich das Filter auf das lateinische Wort "filtrum" zurückführen läßt. Siehe dazu auch ROSS, S. 27 - 31.

²⁹⁷ Dies ergibt sich aus der Phasenangabe zum Trennverfahren.

²⁹⁸ Der Unterdruck unterhalb des Filters darf jedoch nicht kleiner als der Dampfdruck der zu filtrierenden Flüssigkeit werden, da dann das Lösungsmittel schon direkt am Filter verdampft. Die kleinen Feststoffteilchen, die mit der Flüssigkeit mitgerissen wurden, fallen dabei in den Poren des Filters aus und führen somit zur Verstopfung des Filters. Dadurch wird die Filtration extrem verlangsamt.

Weiterhin ist zu beachten, daß die Druckangaben für die systematische Notation genau so berechnet werden, als ob das Filtermittel genau einen Millimeter stark ist.

- I. a. $F_0^{(l)}$
 b. $F_0^{(s)}$
 II. a. $F_0^{(s)}$
 b. $F_0^{(s)}$
 c. $F_0^{(s)}$
- (24)

Wie aus dem Syntaxdiagramm der Trennmethodik (Abbildung 12₁₆₇) und aus der Übersicht der gebräuchlichen Trennverfahren (Tabelle 10₁₉₆) zu ersehen ist, kann beim Symbol "F" zusätzlich auch eine Phasenangabe gemacht werden. Diese gibt an, welche Phasen vom Filter gerade noch zurückgehalten werden. Wenn keine Phase bzw. wenn die Phase ("s") angegeben wird, so wurde bei der Filtration ein grob-poriges Filter verwendet, das die Abtrennung von grob-dispersen Feststoffteilchen aus der flüssigen bzw. gasförmigen Phase ermöglicht. Kolloide können mit einem derart grobporigen Filter nicht mehr vom Lösungsmittel getrennt werden.

Wenn dagegen, wie es im Ausdruck (26.a₂₀₄) dargestellt ist, die kolloidale Phase als Parameter angegeben ist, so war das angewandte Filter für die Isolierung von Kolloiden geeignet. (In der systematischen Notation entspricht dies dem Ausdruck (25.a₂₀₃). Man beachte, daß in der systematischen Notation statt des Parameters "f" der Parameter "m" die Filtereigenschaften charakterisiert.) Wenn in der praktischen Notation die flüssige Phase "l" als Parameter angegeben wird, so ist das Filter auf Grund der Porengröße und auf Grund der Filtereigenschaften für alle mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten undurchlässig (siehe hierzu die Ausdrücke (26.b₂₀₄) und (25.b₂₀₃)). Analoges gilt für Wasser, wenn stattdessen "aq" als Parameter angegeben worden wäre. Bei der Angabe des Parameters "g" letztendlich (siehe hierzu die Ausdrücke (26.c₂₀₄) und (25.c₂₀₃)) sind die Poren des Filters so klein, und das Material (Filtermittel) ist so spezifisch, daß durch die Filtration eine molekulare Trennung (zum Beispiel mit Hilfe von Molekularsieben) nach bestimmten Molekülgeometrien möglich ist.

- a. $S(m, p-3)_{kl}^{(l)}$
 b. $S(m, p-3)_{aq}^{(l)}$
 c. $S(m, p-3)_{li}^{(li)}$
- (25)

$$\begin{array}{ll}
 \text{a.} & F_{\text{kl}} \\
 \text{b.} & F_{\text{l}} \\
 \text{c.} & F_{\text{g}}
 \end{array}
 \quad (26)$$

Trennverfahren: Zentrifugieren. Die einfachste Form des "Zentrifugierens" ist das Dekantieren. Hierbei läßt man ein heterogenes Gemisch über längere Zeit stehen. Mit der Zeit werden sich die Feststoffteilchen bzw. die Flüssigkeitskügelchen mit höherer Dichte bedingt durch das Gravitationsfeld der Erde auf dem Boden des Gefäßes absetzen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit hängt, wie die Formel des Stokesschen Gesetzes²⁹⁹ (27₂₀₄) für die laminare Umströmung einer Kugel zeigt, von der Viskosität des Lösungsmittel " η ", von dem Radius " r " der Feststoffteilchen und von der wirkenden Kraft " F " ab. In der Formel (27₂₀₄) wurde als Sedimentationskraft die Gravitationskraft [$F = m \cdot g$] zugrundegelegt³⁰⁰. Nachdem sich der Feststoff auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt hat, trennt man beim Dekantieren die spezifisch leichtere Flüssigkeit durch Abgießen vom sedimentierten Feststoff bzw. von der Flüssigkeit mit der höheren Dichte ab. In der praktischen Notation wird der Vorgang des Dekantierens durch das Symbol Z angegeben, wobei beim Dekantieren dem Symbol kein Parameter zugeordnet wird.

$$\begin{aligned}
 F &= 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v \cdot r = m \cdot g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g \\
 \Rightarrow \quad v &= \frac{2 \cdot r^2 \cdot \rho \cdot g}{9 \cdot \pi \cdot \eta}
 \end{aligned}
 \quad (27)$$

Zur Beschleunigung der Sedimentation genügt es nach obiger Formel (27₂₀₄) zum Beispiel, die auf die Feststoffe wirkende Kraft zu erhöhen. Dazu ersetzt man die Gravitationsbeschleunigung " g " durch die Zentrifugalbeschleunigung " a ", indem man den Stoff in einer Zentrifuge sedimentiert. Da nach der Ableitung in Formel (28₂₀₅) gilt, daß der Zentrifugaldruck " p_a " zur Zentrifugalbeschleunigung " a " proportional ist, kann beim Zentrifugieren die Größenordnung der Zentrifugalkraft in der Notation des Druckes angegeben werden. Dazu muß man nur die Erdbeschleunigung " g " als Druckstandard definieren (" p_0 " = 0,1 MPa entspricht " g ").

²⁹⁹ GERTHSEN, S. 100-101

³⁰⁰ Es sei zum Zentrifugieren noch folgendes angemerkt. Bei der Sedimentation ist der osmotische Druck der Gravitationskraft bzw. der Zentrifugalkraft immer entgegen gerichtet. Durch Zentrifugieren oder Dekantieren kann man einen Feststoff also nie vollständig vom Lösungsmittel trennen.

$$\begin{aligned}
 \text{☺} \quad E &= m \cdot g \cdot h = p_0 \cdot V \Rightarrow \frac{h \cdot m}{V} = \frac{p_0}{g} \\
 \text{☹} \quad E &= m \cdot a \cdot h = p_a \cdot V \Rightarrow \frac{h \cdot m}{V} = \frac{p_a}{a} \\
 \text{(I) und (II)} \quad &\Rightarrow \frac{p_a}{a} = \frac{p_0}{g} \\
 &\Rightarrow p_a = \frac{a}{g} \cdot p_0
 \end{aligned} \tag{28}$$

In dem Ausdruck (30₂₀₅) ist als Beispiel für die Anwendung der praktischen Notation die Symbolik des Zentrifugieren der systematischen Notation (Ausdruck (29₂₀₅)) gegenübergestellt, wobei die Zentrifugalbeschleunigung "a" zehnmal so groß die Erdbeschleunigung war.

$$\text{☺} (p_1)_s^I \text{☹} \tag{29}$$

$$\text{Z} \text{☹} \text{☹} \tag{30}$$

Trennverfahren: Kristallisation. Die Kristallisation umfaßt alle Trennverfahren, bei denen ein Stoff in die kristalline Phase³⁰¹ überführt wird. Dabei ist es prinzipiell unerheblich, aus welcher Phase heraus der Stoff auskristallisiert wurde. In der praktischen Notation wird jedes Kristallisationsverfahren durch den Buchstaben "K" angegeben. Von der Vielzahl der Kristallisationsverfahren wendet man im Labor auf Grund ihres geringen apparativen Aufwands hauptsächlich zwei Methoden an, bei denen auf verschiedene Art und Weise der Stoff aus einer Lösung heraus auskristallisiert wird³⁰². Für die Kristallisation des Zielprodukts wird entweder die Temperatur oder das Lösungsmittel variiert. Das heißt, das Gemisch wird bei hoher Temperatur in einem Lösungsmittel (oder in der eigenen Schmelze) gelöst und anschließend wird durch die Abkühlung des Lösungsmittels der gelöste Stoff zum Auskristallisieren gebracht oder aber das Gemisch wird in einem guten Lösungsmittel mit hohem Lösungsvermögen gelöst und anschließend wird durch Zugabe eines schlechten Lösungsmittels mit geringem Lösungsvermögen die Kristallisation des Zielprodukts erzwungen.

Im Fall einer Temperatur-variierten Kristallisation gibt man als ersten Parameter das Lösungsmittel³⁰³ an, in welchem das zu reinigende Reaktionsgemisch bei erhöhter Temperatur gelöst wurde. (Diese erhöhte Lösungstemperatur wird nicht als Parameter

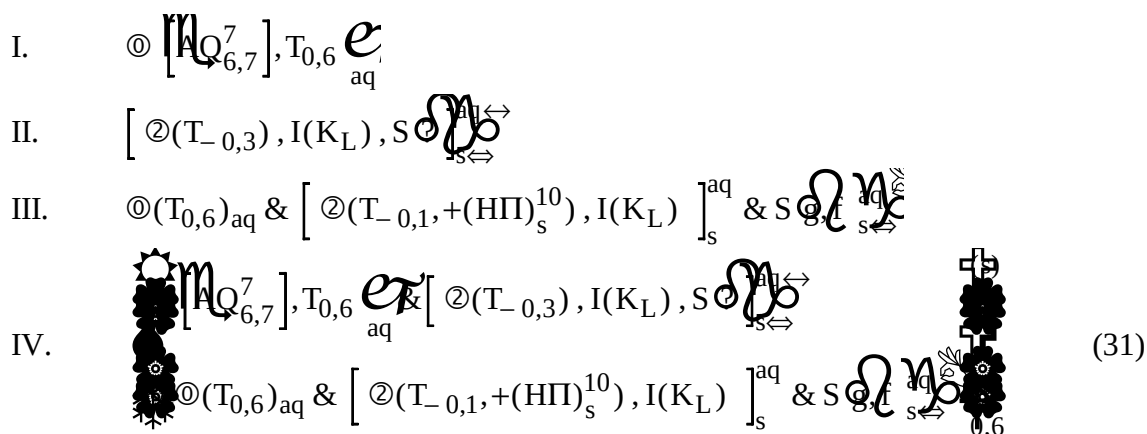
³⁰¹ ABC-CHEMIE, Stichwort: "Kristallisation"

³⁰² Als Beispiel für weitere Kristallisierungsverfahren sei hier nur an die Kristallisation aus Schmelzen und aus Feststoffen (zum Beispiel die technische Diamantherstellung aus Graphit) erinnert.

³⁰³ Die Angabe des Lösungsmittels entfällt für den Fall, daß der Stoff aus seiner Schmelze heraus auskristallisiert wurde.

angeführt, da die entsprechende Angabe im tiefgestellten Index bei der Notation des Trennverfahrens aufgeführt ist.) Als zweiten Parameter gibt man den Temperaturbereich an, bei dem die Geschwindigkeit des Kristallwachstums, nicht unbedingt aber die Keimbildungsgeschwindigkeit, maximal wurde. Die praktische Notation einer Kristallisation hat ein Aussehen wie im Ausdruck (32.I₂₀₆), wenn das Zielprodukt in neutraler 0,1 m NaCl-Lösung bei 90°C aufgelöst und bei 20°C wieder auskristallisiert wurde.

Im Fall der Lösungsmittel-variierten Kristallisation löst man das zu reinigende Reaktionsgemisch in einem Lösungsmittel auf. In der Regel sollte sich das Gemisch in diesem Lösungsmittel gut lösen. Dieses Lösungsmittel wird als erster Parameter genannt. Danach fällt man den zu kristallisierenden Stoff durch Zugabe eines zweiten Lösungsmittel wieder aus. In diesem zweiten Lösungsmittel sollte das Zielprodukt möglichst schwer löslich sein. Wenn zum Beispiel ein Stoff in Aceton relativ gut und in Wasser relativ schlecht löslich ist, so würde man bei einer Lösungsmittel-variierten Kristallisation den Stoff erst in wenig Aceton lösen und anschließend einen Tropfen Wasser zu dem Gemisch geben. Dann läßt man das Aceton langsam verdunsten, und der Stoff beginnt – bedingt durch die Konzentrationszunahme des Wassers – in dem Lösungsmittelgemisch langsam zu kristallisieren. Die praktische Notation für dieses Vorgehen hat das im Ausdruck (32.II₂₀₆) dargestellte Aussehen (Kristallisationstemperatur zirka 40°C). Der Vorgang läßt sich natürlich auch mit Hilfe der systematischen Notation angeben und hat dann das im Ausdruck (31.IV₂₀₆) dargestellte Aussehen. Im folgenden wird noch auf die Ableitung der systematischen Notation eingegangen, da diese, gemessen an der praktischen Notation, einen etwas höheren Informationsgehalt besitzt.



In praktischen Notationen werden nur die Bedingungen für das Kristallwachstum, nicht jedoch für die Keimbildung angegeben, obwohl sich die Kristallwachstumsbedingungen und

die Keimbildungsbedingungen meist stark unterscheiden. Nach der Tammannschen Regel liegt das Maximum der Keimbildungsgeschwindigkeit etwa 100K, das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit 20 bis 50K unter der Schmelztemperatur des reinen Stoffes³⁰⁴. Im Unterschied zur praktischen Notation werden in der systematischen Notation auch die Bedingungen der Keimbildung erfasst. Im Ausdruck (31₂₀₆) ist am Beispiel der Lösungsmittel-variierten Umkristallisation die systematische Notation dargestellt. Der Ausdruck (31.I₂₀₆) beschreibt den Auflösungsvorgang, der zweite Ausdruck (31.II₂₀₆) den Vorgang der Keimbildung und die Impfkristallentnahme und der dritte Ausdruck (31.III₂₀₆) die Vorgänge des Wiederauflöses, der Rekristallisation mit Hilfe des zuvor entnommenen Impfkristalls und der filtrativen Abtrennung des Kristalls von der Mutterlauge. (Die systematische Notation im Ausdruck (31.IV₂₀₆) entspricht der praktischen Notation im Ausdruck (32.II₂₀₆), wobei die systematische Notation wegen der zusätzlichen Information zu den Keimbildungsbedingungen detaillierter und informativer als die praktische Notation ist.)

Trennverfahren: *Extraktion*. Die Extraktion wird in der praktischen Notation durch den Buchstaben "E" repräsentiert. Als erster Parameter wird der zu extrahierende Stoff und als zweiter Parameter das Extraktionsmittel genannt. Da bei einer Extraktion beide Phasen nicht miteinander mischbar sind, kann aus der Phasenangabe im hochgestellten Exponenten des Trennverfahrens abgeleitet werden, welche der beiden Phasen nach erfolgreicher Extraktion das Zielprodukt in großen Mengen enthält.

Um die unterschiedliche Kompaktheit von praktischer und systematischer Notation zu demonstrieren, wurde die praktische Notation (Ausdruck (34₂₀₇)) der systematischen Notation (Ausdruck (33₂₀₇)) gegenübergestellt. Zum Verständnis sei gesagt, daß beide Ausdrücke die Extraktion einer wäßrigen Phase mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur beschreiben³⁰⁵ und daß das Zielprodukt anschließend in der Tetrachlorkohlenstoff-Phase enthalten ist.



Trennverfahren: *Chromatographische Trennverfahren.* In der Tabelle 10₁₉₆ werden vier chromatographische Verfahrensklassen unterschieden: die Säulen-Chromatographie

304 ORGANIKUM, S. 34

305 Da die halogenierten Kohlenwasserstoffe ursächlich für den Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre – das sogenannte Ozonloch – sind, sollte man statt Tetrachlorkohlenstoff oder anderer halogener Kohlenwasserstoffe trotz der höheren Aufwendungen für die Betriebssicherheit (Explosionsschutz, Brennbarkeit etc.) besser Alkane verwenden. Diese zeigen bei besserer Umweltverträglichkeit oft ein ähnliches Lösungsverhalten wie die halogenierten Kohlenwasserstoffe.



Trennverfahren: undefiniertes Trennverfahren XX. Ein oben schon genannter Nachteil der systematischen Notation ist dessen relativ großer (Schreib-)Platzbedarf. Wenn ein spezielles Trennverfahren angewandt wurde, welches bei der Trennmethodik auf Grund des großen Platzbedarfs nicht in der systematischen Notation angegeben werden soll, so kann dieses Trennverfahren auch in der praktischen Notation mit Hilfe des Symbols "XX" bei der Trennmethodik kompakt angegeben werden. Das Symbol "XX" enthält dabei keine Informationen über das Trennprinzip, sondern es beschreibt lediglich die Bedingungen, die während der Trennung in den Trennsystemen des Trennverfahrens vorlagen.

Conclusio. Die exemplarischen Vergleiche zwischen der praktischen und der systematischen Notation der Trennverfahren haben gezeigt, daß die praktische Notation im Vergleich zur systematischen Notation zumindest für die Angabe der im Labor gebräuchlichen Trennverfahren eine wesentlich kompaktere Darstellungform ermöglicht. Gleichzeitig lassen die Beispiele aber schon erahnen, daß die Kompaktheit der praktischen Notation wahrscheinlich nicht ausreicht, um die Trennmethodik innerhalb der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung in schnell lesbarer, einfacher und überschaubarer Form darzustellen. An dieser Stelle sind für die Zukunft sicher noch weitere Anstrengungen mit dem Ziel der Kompaktierung der Notationsformen notwendig. Eventuell muß man dabei zugunsten einer besseren Lesbarkeit auf die Erfassung von "überflüssigen" Informationen verzichten.

5.3. Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden

Für die Berücksichtigung der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden in der Reaktionsgleichung sprechen mehrere Gründe. Ein wichtiger Grund ist die Tatsache, daß ein Autor mit der Angabe der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden für die wissenschaftliche Solidität seiner angegebenen Reaktionsgleichung werben kann. Diese Funktion wird durch das vorgeschlagene Notationsschema wegen der Einfachheit des Schemas gut unterstützt.

Das Notationsschema der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden basiert auf dem Prinzip des "additiven" Piktogramms. Als Grundsymbol wird ein schematisiertes dreiatomiges Molekül verwendet, welches innerhalb eines Rechtecks dargestellt ist. Nach dem Aufbauprinzip des Piktogramms werden die angewandten Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden als zusätzliche piktographische Zeichen in das Grundsymbol eingetragen, wobei jede Methode grundsätzlich durch ein entsprechendes piktographisches Zeichen repräsentiert wird.

Zu den Identifizierungsverfahren werden hier nur Verfahren gezählt, die eine direkte, Licht-spektroskopische Bestimmung der molekularen Struktur des untersuchten (Rein-)Stoffes erlauben. Die piktographischen Symbole sind immer auf das dreiatomige Molekül im Grundsymbol bezogen. Das Notationsschema erlaubt neben der Angabe der Röntgenstrukturanalyse und der Angabe der einfachen Licht-spektroskopischen Verfahren auch eine Unterscheidung zwischen der ESR-, der ^1H -NMR-, der ^{13}C -NMR- und den Hetero-Kern-NMR-Spektroskopie. Zusätzlich erlaubt das Schema eine Unterscheidung zwischen den eindimensionalen und zweidimensionalen NMR-Methoden.

Zu den Charakterisierungsmethoden zählen alle Verfahren, die nur eine nicht-Licht-spektroskopische Charakterisierung der Eigenschaften eines Stoffes erlauben. Für die Systematisierung der Notation werden die Charakterisierungsmethoden in vier Klassen untergliedert. Jede Klasse ist einer der vier Ecken des Rechtecks zugeordnet. Die chemischen Charakterisierungsmethoden sind der linken unteren Ecke zugeordnet. Die physikalischen Charakterisierungsmethoden werden in der rechten unteren Ecke angeführt, während die chromatographischen bzw. mesoskopischen Verfahren in der linken oberen Ecke bzw. am oberen Rand angegeben werden. Die rechte obere Ecke ist für die sonstigen Methoden – wie zum Beispiel die mehrdimensionalen NMR-Techniken, die theoretischen Berechnungen etc. – reserviert.

Gemäß der Syntax der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung in Abbildung 031 kann das Piktogramm der Identifizierungs- und Charakterisierungsverfahren an zwei verschiedenen Positionen in der Reaktionsgleichung angegeben werden. Wenn das Piktogramm unter einer Verbindung (bzw. unterhalb eines Verbindungsgemisches) angegeben ist, so wurden die entsprechenden Identifizierungs- und Charakterisierungsverfahren nur auf die isolierte Verbindung (bzw. auf das isolierte Verbindungsgemisch) angewandt. Wenn das Piktogramm, getrennt durch einen Freiraum, hinter der Reaktionsgleichung angegeben ist, so wurde das Reaktionsgemisch (oft auch während der Reaktion) direkt mit den Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden untersucht. Im erstgenannten Fall handelt es sich meist um Reaktionsgleichungen im präparativen Kontext, während im letztgenannten Fall meist der kinetische Kontext die Untersuchung der Reaktion bestimmte.

Angabe der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden, warum? Gemäß der Definition {014} dient eine Reaktionsgleichung zur Darstellung eines chemischen Vorgangs. Mit den bisherigen Vorschlägen zur Experiment-orientierten Reaktionsgleichung kann ein chemischer Vorgang von den Edukten bis einschließlich zur Isolierung der Produkte beschrieben werden. Nun werden die Edukte und Produkte in der Reaktionsgleichung jeweils durch ihre Formeldarstellungen repräsentiert. Eine Formeldarstellung aber ist immer nur das Modell (bzw. die modellhafte Abstraktion) eines real existierenden Stoffes. Damit ist auch

jede Reaktionsgleichung immer nur ein Modell der Wirklichkeit. In den Naturwissenschaften fordert man von einem Modell immer einen experimentellen Konsistenzbeweis³⁰⁷. Es muß also gezeigt werden, daß bestimmte experimentelle Beobachtungen im Sinne des dargelegten Modells interpretiert werden dürfen.

Da eine Reaktionsgleichung wegen der Verwendung der Formeldarstellungen für die Edukte und Produkte immer ein Modell der beschriebenen Reaktion ist, muß für jede Reaktionsgleichung ein Konsistenzbeweis erbracht werden. Dies bedeutet zum Beispiel, daß die Stöchiometrie einer Reaktion experimentell nachgewiesen werden muß. Insbesondere sind aber auch die Formeldarstellungen der Produkte durch geeignete Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden experimentell zu bestätigen. Damit gehören, wegen des Modellcharakters der Reaktionsgleichung, auch die Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden noch zur Reaktionsgleichung, obwohl diese Methoden (meist) keinen Einfluß auf die Ausprägung einer Reaktion haben. Mit anderen Worten gesagt bedeutet dies, daß eine Reaktionsgleichung erst mit Angabe des Nachweises der Produkte zum wissenschaftlich ernstzunehmenden chemischen Modell wird. Die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung unterscheidet sich formal von der klassischen Reaktionsgleichung dadurch, daß in jeder Experiment-orientierten Reaktionsgleichung eine Angabe zur experimentellen Methode des Konsistenzbeweises vorhanden sein muß, wenn man die Reaktionsgleichung als wissenschaftliches Modell ernst nehmen soll.

Neben diesem philosophischen Grund spricht für die Angabe der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden aber auch der Werbeaspekt. Wenn beispielsweise das Produkt einer Reaktion (bzw. die Kinetik einer Reaktion) mit unterschiedlichen Meßmethoden untersucht wurde, so wirbt die Vielzahl der angegebenen Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden für die wissenschaftliche Solidität des Autors bzw. für die Solidität der angegebenen Reaktionsgleichung, denn ein durch viele verschiedene Messungen bestätigtes Modell erlaubt immer eine konsistentere³⁰⁸ Beschreibung der Realität als ein Modell, welches sich in seinen Ergebnissen nur auf ein Meßverfahren stützt.

Position der Piktogramme in der Reaktionsgleichung. Nach dem Syntaxdiagramm der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung (siehe Abbildung 031) kann ein Piktogramm entweder unter der Formeldarstellung oder hinter der Reaktionsgleichung (optisch durch einen

³⁰⁷ In diesem Kapitel wird immer streng zwischen den Begriffen Verfahren und Methode unterschieden. Allgemein gilt, daß bei einer angegebenen Methode ein Experte in der Lage sein sollte, nach einiger Probierarbeit die Ergebnisse eines Experiments zu reproduzieren. Bei einem Verfahren sollte dagegen auch ein kompetenter Nicht-Experte in der Lage sein, ohne große Probierarbeit die Ergebnisse eines Experiments zu reproduzieren.

³⁰⁸ Aus dem Konsistenzbeweis darf nie geschlossen werden, daß ein Modell die Realität *richtig* beschreibt. (Ich persönlich bezweifle, daß es überhaupt eine *richtige Beschreibung* bzw. eine absolute Wahrheit der Realität geben kann. Eine Wissenschaft kann bestenfalls die Realität in einem einfachen Modell nachbilden, wobei das Modell die für eine Anwendung wichtigen Eigenschaften hervorhebt. Hieraus ergibt sich, daß sich die Forschung immer wieder selbst in Frage stellen und ihren (Anwendungs-)Nutzen offenlegen muß.)

Leerraum abgetrennt) angegeben werden. Die Position des Piktogramms bestimmt den Anwendungskontext der jeweiligen Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden. Unter einer Verbindung (bzw. unterhalb eines Verbindungsgemisches) wird das Piktogramm immer dann angegeben, wenn die Verbindung (bzw. das entsprechende Gemisch) erst nach ihrer Isolierung aus dem Reaktionsgemisch mit den Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden untersucht wurde. In der Regel trifft dies auf Reaktionen im präparativen Kontext zu. Dagegen wird man bei der Untersuchung einer Reaktion im kinetischen Kontext das Piktogramm immer getrennt durch einen Leerraum nach der Reaktionsgleichung angeben, da mit dem nachgestellten Piktogramm angezeigt wird, daß die jeweiligen Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden direkt auf das gesamte und ungereinigte Reaktionsgemisch (meist sogar während der gesamten Reaktionszeit) angewandt wurden.

Prinzip des "additiven" Piktogramms. Die Werbewirksamkeit macht es erforderlich, daß ein Notationsschema einfach, eingängig und kompakt gestaltet ist. Wegen der Forderung nach Einfachheit ist in dieser Arbeit zugunsten einer eher qualitativen Aussagekraft auf eine zu starke Differenzierung der einzelnen Identifizierungsmethoden verzichtet worden. Mit dem Notationsschema kann man nur klassifizierend zwischen den verschiedenen Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden unterscheiden. Da es sich bei den meisten Verfahren um physikalische Methoden handelt, bietet sich eine Ordnung der Methoden nach den physikalischen Meßgrößen an. Dies bedingt beispielsweise die Zusammenfassung der Atomabsorptions-, der Atomemissions- und die Auger-Elektronen-Spektroskopie unter der Meßmethode der Röntgenspektroskopie.

Die Forderung nach der Eingängigkeit setzt implizit voraus, daß die Notation leicht zu erlernen ist. Die Beschränkung auf nur wenige Meßmethoden erleichtert das Einlösen dieser Forderung. Dabei kann die Tatsache ausgenutzt werden, daß man mit verschiedenen Meßmethoden immer unterschiedliche chemisch relevante Informationen über den jeweiligen Stoff erhält. Beispielsweise kann mit der UV/Vis-Spektroskopie³⁰⁹ die elektronische Bindungsstruktur im Molekül angeregt und vermessen werden, während ein IR-Spektrum³¹⁰ mit der Verknüpfungsstruktur des Moleküls korreliert³¹¹ ist.

Oben wurde exemplarisch dargelegt, daß man für einen Stoff mit jeder Meßmethode andere, chemisch relevante Informationen erhält. Da diese Informationen oft direkt in die Formeldarstellung des Moleküls einfließen, bietet es sich an, eine Identifizierungs- und Charakterisierungsmethode in einem piktographischen Grundsymbol durch ein piktographisches

³⁰⁹ Spektroskopische Untersuchung eines Stoffes mit ultravioletter (UV) und sichtbarem (Vis) Licht.

³¹⁰ Spektroskopische Untersuchung eines Stoffes mit infrarotem (IR) Licht.

³¹¹ Für die Ableitung der Korrelationsbeziehungen ist man natürlich auf Meßdaten von ähnlichen Verbindungen angewiesen, deren Struktur unabhängig von der IR-Messung bestimmt wurde. Erst mit derartigen Korrelationsbeziehungen kann man dann versuchen, mit der "Fingerprint"-Methode Rückschlüsse auf die Struktur des untersuchten Moleküls zu ziehen.

Zusatzzeichen zu kodieren. Als Grundsymbol wird hier ein dreiatomiges, schematisch dargestelltes Molekül in einem Rechteck verwendet. Jede Methode wird in dem Grundsymbol durch ein zusätzliches piktographisches Zeichen repräsentiert. Aus der Betrachtung des Piktogramms kann der Leser der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung sofort auf die angewandten Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden schließen. Da sich die piktographischen Symbole graphisch und semantisch auf das Grundsymbol beziehen, wird das Aufbauprinzip des piktographischen Notationsschemas treffend mit dem Begriff des "additiven" Piktogramms umschrieben³¹².

Eigenschaften des "additiven" Piktogramms. Die Forderung nach Kompaktheit des Notationsschemas impliziert, daß in der Reaktionsgleichung die Angabe der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden nur wenig (Schreib-)Platz in Anspruch nehmen darf. Gleichzeitig sollte die Lesbarkeit der Reaktionsgleichung durch das Schema nicht gestört werden. Beide Forderungen werden gleichermaßen durch das "additive" Piktogramm erfüllt. Da die piktographischen Symbole der Meßmethoden in das Grundsymbol eingefügt werden, und das Grundsymbol in seiner Größe beschränkt ist, kann das Piktogramm nie größer (bzw. auch nicht kleiner) als das Grundsymbol selbst werden. Die Angabe bleibt also immer kompakt. Da das Grundsymbol in jedem Piktogramm angegeben wird, wird die Schemabildung beim Erlernen des Notationsschemas gefördert. Nach einer kurzen Gewöhnungszeit wird beim Lesen für das Piktogramm lediglich noch ein Chunk produziert, und die Lesbarkeit der Reaktionsgleichung bleibt trotz der Zusatzangabe erhalten.

Alternatives Notationsschema im Anhang. Bisher wurde nur das Aufbauprinzip des Piktogramms beschrieben. Das Piktogramm selbst ist bisher noch nicht abgebildet worden, weil es eine unangenehme Eigenschaft aufweist: es läßt sich wegen eines höheren Abstraktionsgrads bei der Darstellung ohne Informationsverlust noch kompakter gestalten³¹³. Wenn das hier vorgestellte Notationsprinzip Eingang in die Literatur finden sollte, so sollte das kompaktere Piktogrammschema aus dem Anhang dieser Arbeit verwendet werden (siehe Abbildung 21₂₃₂, Tabelle 13₂₃₃ und Tabelle 14₂₃₃).

In diesem Kapitel wird trotzdem das "schlechtere", größere Piktogrammschema vorgestellt. Für dieses Vorgehen spricht, daß es sich insgesamt leichter erlernt. Die relative Größe des "schlechten" Piktogramms resultiert nur aus dem geringen Abstraktionsgrad der pikto-

³¹² Rückblick auf die Entstehung dieser Arbeit: Beim "additiven" Piktogramm wird ausgenutzt, daß die Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden dürfen. Aus dieser Beliebigkeit der Anwendungsreihenfolge erklärt sich, warum meine anfängliche Idee, auch die Trennmethodik mit Hilfe einer piktographischen Notation zu erfassen, scheitern mußte (siehe dazu auch die Erläuterungen in der Einleitung dieser Arbeit), denn die Reihenfolge der Trennverfahren zur Isolierung eines Zielprodukts kann nicht beliebig variiert werden.

³¹³ In einer Reaktionsgleichung benötigt die Angabe eines gerade noch lesbaren Piktogramms ungefähr den (Schreib-)Platz, den man für die Formeldarstellung von Naphthalin benötigt.

graphischen Zusatzsymbole. Die detailliertere Darstellung erleichtert das anfängliche Erlernen des Piktogrammschemas³¹⁴.

Nachweis = Grundsymboll [<Kopie auf Grundsymboll>Chromatographie]
[<Kopie auf Grundsymboll>Bestimmung_der_mesoskopischen_Oberfläche]
[<Kopie auf Grundsymboll>Sonstige_Methoden]
[<Kopie auf Grundsymboll>Elementaranalyse]
[<Kopie auf Grundsymboll>EMK-Wert_Bestimmung]
[<Kopie auf Grundsymboll>Derivatisierungsreaktion]
[<Kopie auf Grundsymboll>Massenspektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>Physikalische_Stoffeigenschaften]
[<Kopie auf Grundsymboll>¹H-NMR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>¹³C-NMR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>Heterokern-NMR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>ESR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>¹H-¹H-NMR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>¹H-¹³C-NMR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>¹H-Heterokern-NMR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>ENDOR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>Drehwertbestimmung]
[<Kopie auf Grundsymboll>Mikrowellen-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>IR-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>UV/Vis-Spektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>Röntgenstrukturanalyse]
[<Kopie auf Grundsymboll>Röntgenspektroskopie]
[<Kopie auf Grundsymboll>Mößbauer-Spektroskopie] ●

Abbildung 18. Syntaxdiagramm des Piktogrammschemas für die Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden. (Das Piktogramm des Grundsymbols ist in Abbildung 19²¹⁶ dargestellt. Die Piktogramme der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden sind in den Tabellen 11²¹⁸ und 12²²¹ angegeben.)

Beim Lernen ist darauf zu achten, daß für jedes Symbol immer auch dessen relative Position im Grundpiktogramm gelernt wird. Im zweiten Schritt kann man dann das erlernte Wissen direkt auf das im Anhang angegebene, "bessere" Piktogrammschema übertragen, da sich in diesem jedes Zusatzsymbol nur noch über die Position im Grundsymboll (= Position im hier vorgestellten, "schlechten" Piktogramm) definiert. Da nach diesem zweistufigen Lernverfahren bei jedem Lernschritt nur wenig neue Informationen zu berücksichtigen sind, läßt sich

³¹⁴ Die detaillierte Darstellung der Symbole dient als Hilfe zur Elaboration, da so das Wiedererkennen der einzelnen Symbole ohne großes Auswendig-Lernen erleichtert wird.

das "bessere" Notationsschema mühelos erlernen. Das "schlechtere" Piktogrammschema führt den Leser didaktisch und ohne Auswendig-Lernen an die "bessere" Darstellungform heran.

Syntax und Semantik des Piktogrammschemas. In Abbildung 18₂₁₅ ist das Syntaxdiagramm³¹⁵ für die Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden in der verallgemeinerten Backus-Naur-Form angegeben. Jedes Terminalwort repräsentiert das piktographische Zusatzzeichen der jeweiligen Meßmethode. Gemäß dem Syntaxdiagramm können im Grundpiktogramm alle Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden dargestellt werden. Um einen Eindruck des Piktogrammaussehens zu geben, wird in Abbildung 19₂₁₆ das Grundpiktogramm verglichen mit einem "vollständigen" Piktogramm, welches alle piktographischen Zusatzzeichen enthält.

Wie man aus der Abbildung 19₂₁₆ ersehen kann, nimmt das Grundpiktogramm ohne Angabe einer Identifizierungs- und Charakterisierungsmethode genauso viel (Schreib-)Platz ein wie das "vollständige" Piktogramm, in welchem alle Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden angegeben werden. Auf den ersten Blick erscheint das Piktogramm mit der Angabe aller Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden sehr unübersichtlich. Um die einzelnen Symbole etwas ordnen zu können, ist es wichtig, die relative Position der einzelnen Symbole im Piktogramm zu beachten.

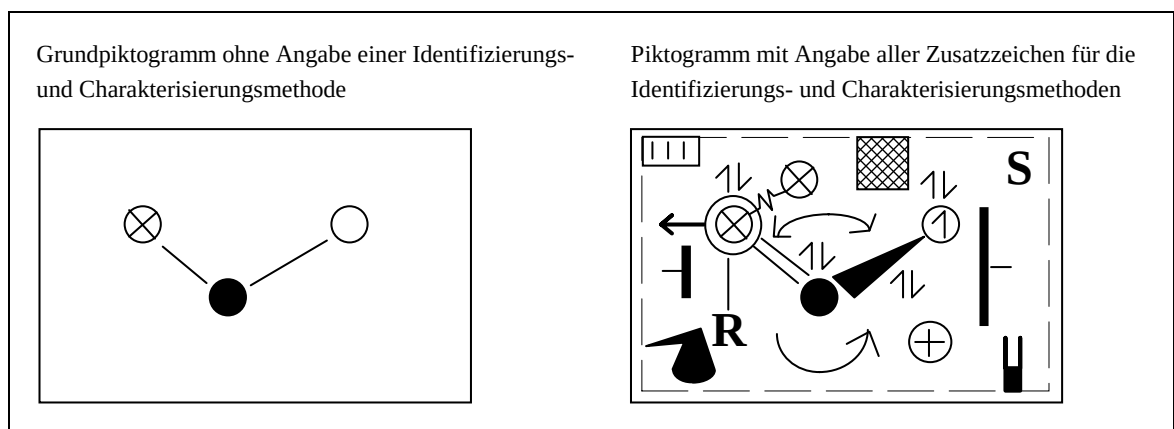


Abbildung 19. Piktogrammaussehen ohne Angabe von Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden und Piktogrammaussehen bei Angabe aller Zusatzzeichen.

315 Bei der Definition des Syntaxdiagramms für die Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden wird das Prinzip des "additiven" Piktogramms in einer etwas anderen Form definiert. Man stelle sich dazu vor, daß jedes Terminalwort eine Klarsichtfolie beschreibt, auf welcher das entsprechende Symbol inklusive des Grundsymbols aufgezeichnet ist. Wenn bei der Untersuchung eines Stoffes mehrere Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden kombiniert wurden, so legt man für das resultierende Piktogramm die jeweiligen "Klarsichtfolien" einfach übereinander.

Es gilt grundsätzlich³¹⁶, daß jedes piktographische Symbol für eine Identifizierungsmethode dem schematisch dargestellten dreiatomigen Molekül in der Mitte des rechteckigen Grundsymbols zugeordnet ist. Unter den Identifizierungsmethoden (mit Ausnahme der Massenspektroskopie³¹⁷) werden hier alle gängigen Licht-spektroskopischen Methoden zusammengefaßt. Als Licht-spektroskopische Verfahren werden hier alle Methoden bezeichnet, die zur Aufklärung der Molekülgeometrie die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ausnutzen. Angesichts dieser Definition zählt also auch die Röntgenstrukturanalyse zu den Licht-spektroskopischen Verfahren. Den Charakterisierungsmethoden werden alle anderen (nicht-Licht-spektroskopischen) Verfahren zugeordnet. Als Beispiele seien hier nur die Elementaranalyse und die Schmelzpunktbestimmung genannt.

Für die Positionierung der Symbole im Piktogramm werden die Charakterisierungsmethoden nochmals in vier Klassen untergliedert. Diese Einteilung ermöglicht es, jeder Ecke des umrandenden Rechtecks genau eine Methodenklasse zuzuordnen. In der linken unteren Ecke finden sich die chemischen Charakterisierungsmethoden, in der rechten unteren Ecke die (makroskopischen) physikalischen Methoden, in der linken oberen Ecke (bzw. oberer Rand) die chromatographischen (bzw. mesoskopischen) Verfahren sowie in der rechten oberen Ecke die sonstigen Verfahren. In der Abbildung 20²¹⁷ ist die graphische Aufteilung des Piktogramms nach den genannten Zuordnungsbereichen veranschaulicht.

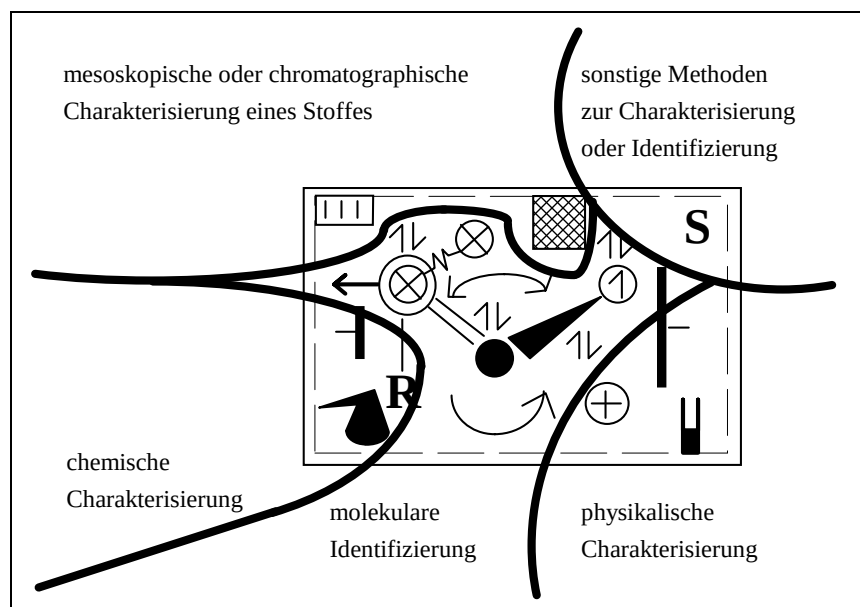


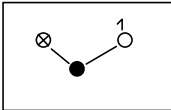
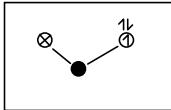
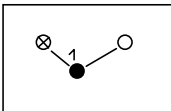
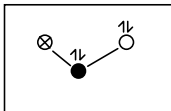
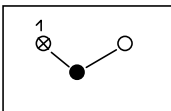
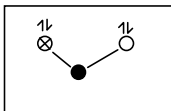
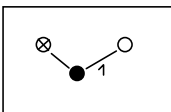
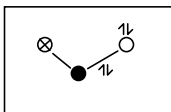
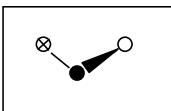
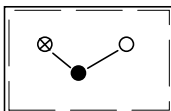
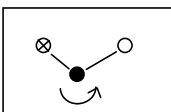
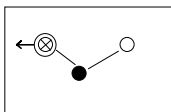
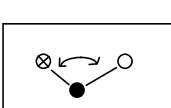
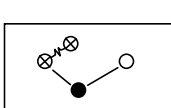
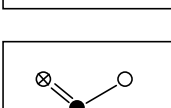
Abbildung 20. Graphische Aufteilung des Piktogramms nach dem Bereich für die Identifizierungsmethoden und den Bereichen für die vier Klassen der Charakterisierungsmethoden.

³¹⁶ Die angedeutete Bereichseinteilung des Piktogramms hat keine tiefergehende inhaltliche Bedeutung, sondern dient nur als Lernhilfe für die Position der piktographischen Zusatzsymbole.

³¹⁷ Da bei der Massenspektroskopie die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie keine Rolle spielt, wird diese Methode in der vorliegenden Arbeit nicht zu den Licht-spektroskopischen Verfahren gezählt.

Piktographische Symbole der Identifizierungsmethoden. Den Identifizierungsmethoden sind, wie schon gesagt, alle "Licht-spektroskopischen" Verfahren zugeordnet. Auf Grund der angedeuteten Spinpfeile lassen sich die NMR-spektroskopischen³¹⁸ Methoden von den anderen spektroskopischen Meßmethoden unterscheiden. In Tabelle 11²¹⁸ sind die Einzelsymbole der Identifizierungsmethoden stichwortartig umrissen. Sie werden mit Ausnahme der Kodierung der NMR-Verfahren nicht weiter beschrieben. Weiterhin sind in dieser Tabelle als Hilfen in Kursivschrift einige Lernhinweise für die Symbole angegeben.

Tabelle 11. Stichwortartige Beschreibung der piktographischen Symbole der Identifizierungsmethoden (die kursiv gedruckten Angaben dienen als Lernhilfen für die piktographischen Symbole).

molekulare Identifizierung durch NMR-spektroskopische Methoden			
	^1H -NMR (Spinpfeil auf dem rechten (weißen) Wasserstoffatom)		^1H - ^1H -NMR (Spinpaar auf Wasserstoffatom und Spinpfeil im Wasserstoffatom)
	^{13}C -NMR (Spinpfeil auf dem mittleren (schwarzen) Kohlenstoffatom)		^1H - ^{13}C -NMR (Spinpaare auf dem Wasserstoffatom und auf dem Kohlenstoffatom)
	Heterokern-NMR (Spinpfeil auf dem linken "Hetero"-Atom)		^1H -Heterokern-NMR (Spinpaare auf dem "Hetero"-Atom und auf dem Wasserstoffatom)
	ESR (Spinpfeil unter der rechten Bindung)		ENDOR (Spinpaar unter der rechten Bindung und auf dem Wasserstoffatom)
molekulare Identifizierung durch sonstige spektroskopische Methoden			
	Drehwertbestimmung [optischer Drehwert] (Keilnotation bei rechter Bindung)		Röntgenstrukturanalyse (Andeutung der Elementarzelle durch gestrichelten Kasten)
	Mikrowellen-Spektroskopie (Rotationsrichtung des dreiatomigen Moleküls)		Röntgen-spektroskopische Verfahren (Flug des Elektrons aus innerer Elektronenschale beim "Hetero"-Atom)
	IR-Spektroskopie [und Raman-Spektroskopie] (Schwingung zwischen zwei Bindungen)		Mößbauer-Spektroskopie (koppelnde Spiralfeder vom radioaktiven Meßkern zum "Hetero"-Atom)
	UV/Vis-Spektroskopie (anregbare Doppelbindung bei linker Bindung)		

³¹⁸ Der Begriff NMR-Spektroskopie ist dem englischen Wortschatz entlehnt und steht als Abkürzung für "Nuclear Magnetic Resonance" Spektroskopie. Spötter behaupten in Verkennung der "wahren" Abkürzung, daß es sich bei der NMR-Spektroskopie um eine "Nearly Magic Research" Spektroskopie handelt.

Die Notation der verschiedenen NMR-spektroskopischen Verfahren bedarf jedoch einer kleinen Erläuterung, da in dem Piktogrammschema zwischen eindimensionaler und zweidimensionaler³¹⁹ NMR-Spektroskopie einerseits und zwischen der ^1H -NMR-, der ^{13}C -NMR-, der ESR- und der Hetero-Kern-NMR-Spektroskopie (zum Beispiel die ^{31}P -NMR- oder ^{35}Cl -NMR-Spektroskopie) andererseits unterschieden wird.

Ein einfacher Spinpfeil wird angegeben, wenn eine Substanz mit einer eindimensionalen NMR-Methode untersucht wurde. Wenn dieser Spinpfeil oberhalb des rechten Atom angegeben ist, so ist von der Substanz ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen worden. Wenn der einfache Spinpfeil über dem mittleren Atom angegeben wird, so wurde von der Substanz ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Analog kodiert der Spinpfeil unter der rechten Bindung die Aufnahme eines ESR-Spektrums und der Spinpfeil oberhalb des linken Atom die Aufnahme eines Hetero-Kern-NMR-Spektrums (kein ^1H -NMR- und kein ^{13}C -NMR-Spektrum, vielleicht aber ein ^2H -NMR-Spektrum). Ein zweidimensionales NMR-Spektrum, mit welchem sich die Spinkopplungen zwischen zwei Atomkernen direkt vermessen lassen, wird im Piktogramm durch die Spinpaare gekennzeichnet. Mit den Spinpaare an den verschiedenen Positionen wird definiert, welche Kern-Kern-Kopplungen im NMR-Experiment gemessen wurden^{320,321,322}.

Piktographische Symbole der Charakterisierungsverfahren. Oben wurde schon ausgeführt, daß die vier Klassen der Charakterisierungsmethoden den einzelnen Ecken des umrandenden Rechtecks zugeordnet werden. Dem Bereich der chemischen Charakterisierungsmethoden – die linke untere Ecke des umrandenden Rechtecks – werden Symbole für die elektrochemischen Methoden (zum Beispiel EMK-Messung, Leitfähigkeitsmessungen, polarographische Verfahren oder die Bestimmung magnetischer Stoffeigenschaften), für die Elementaranalyse (zum Beispiel die C-H-Analyse) und für die speziellen Nachweis- bzw.

³¹⁹ Die drei- oder mehrdimensionalen NMR-spektroskopischen Verfahren werden im Piktogrammschema immer den sonstigen Verfahren zusätzlich zugeordnet.

³²⁰ Wenn ein Stoff mit zwei verschiedenen zweidimensionalen Verfahren untersucht wurde, so läßt sich aus dem Piktogramm nicht mehr eindeutig entnehmen, welche Spinkopplungen gemessen wurden. Dies ist leider eine kleine unvermeidbare Schwäche des Piktogrammschemas.

³²¹ Im Anhang ist, wie schon erwähnt, ein abstrakteres und kompakteres Notationsschema für die Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden angegeben. Die kompaktere Darstellung wurde in der Regel dadurch erreicht, daß die einzelnen Symbole wesentlich einfacher und abstrakter gestaltet wurden. Dies war bei der Kodierung der NMR-Methoden nicht mehr möglich. Dort wurde für die Kodierung der NMR-Verfahren folgendes Vorgehen gewählt. Wenn kein NMR-Verfahren angewandt wurde, so ist im Grundsymbol kein Atom als Kreis repräsentiert. Wenn ein eindimensionales NMR-Verfahren angewandt wurde, so ist das entsprechende Wasserstoff- (rechts), Kohlenstoff- (Mitte) oder Hetero-Atom (links) als offener Kreis dargestellt. Wenn ein zweidimensionales Verfahren angewandt wurde, so ist der Kreis entsprechend eingefärbt. Lediglich bei der Kodierung von Verfahren, die den Elektronenspin vermessen, und bei der zweidimensionalen ^1H - ^1H -NMR-Spektroskopie wird der Spinpfeil durch einen einfachen senkrechten Strich dargestellt.

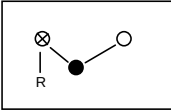
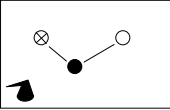
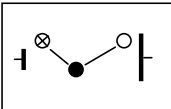
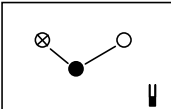
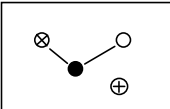
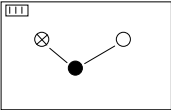
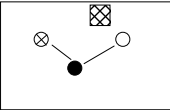
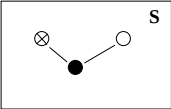
³²² Man beachte die Notation der zweidimensionalen ^1H - ^1H -NMR-Spektroskopie, bei welcher ein Spinpaar oberhalb des H-Atoms und ein einfacher Spinpfeil innerhalb des H-Atoms angegeben wird. Eigentlich hätte man auch im H-Atom ein Spinpaar angeben müssen. Darauf wurde aus optischen Gründen verzichtet.

Derivatisierungsreaktionen (zum Beispiel der Chlorid-Nachweis durch Fällung mit Silbernitrat-Lösung oder der Nachweis einer organischen Säure durch Veresterungsreaktionen) zugeordnet. Dem Bereich der physikalischen Verfahren – die rechte untere Ecke des umrandenden Rechtecks – wird das Symbol für die Bestimmung der physikalischen Daten (zum Beispiel Messung der Wärmekapazität, der Viskosität oder des Schmelz- bzw. Siedepunkts) zugeordnet.

Anzumerken ist an dieser Stelle noch, daß die Massenspektroskopie als nicht-Lichtspektroskopische Meßmethode zu den physikalischen Charakterisierungsmethoden zählt. Zum Bereich der chromatographischen und mesoskopischen Verfahren – die linke obere Ecke des umrandenden Rechtecks bzw. zu dessen oberen Rand – zählen zum einen die chromatographischen Methoden (zum Beispiel Messung der Retentionszeit, Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld) und zum anderen Methoden zur Vermessung der mesoskopischen Oberflächenstruktur eines Stoffes (zum Beispiel Raster-Elektronen-Mikroskop oder einfache Mikroskopie). In der rechten oberen Ecke des umrandenden Rechtecks letztendlich steht das piktographische Symbol für die sonstigen Charakterisierungsverfahren. Diese Symbol fungiert zum Beispiel als Platzhalter für theoretische Molekülstrukturberechnungen. Die piktographischen Zeichen der Charakterisierungsmethoden sind in Tabelle 12₂₂₁ zusammengestellt³²³.

³²³ Das Zeichen für die Elementaranalyse in Tabelle 12₂₂₁ soll eine Retorte darstellen. Die Retorte steht symbolisch für die chemische Präparationskunst. In Bezug auf die Charakterisierungsmethoden bedeutet dies, daß die chemische Analysenkunst Aussagen über die stoffliche Zusammensetzung einer Verbindung ermöglicht.

Tabelle 12. Stichwortartige Beschreibung der piktographischen Symbole der Charakterisierungsmethoden (der kursiv gedruckte Text dient jeweils als Lernhilfe für die Einzelsymbole).

(elektro-)chemische Charakterisierung eines Stoffes			
	Derivatisierungsreaktion (<i>Derivatisierung mit der Restgruppe "R" am linken Atom</i>)		Elementaranalyse (<i>Andeutung einer schematisch dargestellten Retorte</i>)
	EMK-Wert Bestimmung, Leitfähigkeitsmessungen, etc. (<i>Schaltkreissymbol für eine Gleichstromquelle</i>)		
physikalische Charakterisierung eines Stoffes bzw. eines Stoffgemisches			
	physikalische Messungen [z.B. Schmelzpunkt, etc.] (<i>schematische Darstellung eines Schmelzpunktröhrchens</i>)		Massenspektroskopie (<i>positive Formalladung als Repräsentant des ionisierten Moleküls</i>)
mesoskopische oder chromatographische Charakterisierung eines Stoffes			
	Chromatographie [Bestimmung der Retentionszeit] (<i>Schema eines inneren Chromatogramms</i>)		Oberflächenuntersuchungen [z.B. Raster-Elektronen-Mikroskopie] (<i>schrattiertes Quadrat als Oberfläche</i>)
sonstige Methoden zur Charakterisierung bzw. zur Identifizierung von Stoffen			
	Sonstige Methoden [theoretische Berechnungen, Tracer-Experimente etc.] (<i>Abkürzung "S" für Sonstiges</i>)		

6. *Neuorientierung der Chemie durch die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung?*

Die Erweiterung der klassischen Reaktionsgleichung zur Experiment-orientierten Reaktionsgleichung setzt implizit eine Neuorientierung der Chemie voraus. Die Auswirkungen der Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung lassen sich mit zwei Thesen umschreiben:

1. "Alles, was als Reaktionsgleichung dargestellt werden kann, ist Chemie!"
2. "In der Empirie der Chemie gibt es keine metachemische Wahrheit – nur unerwartete Reaktionen und metachemische Halbordnungen."

Die Chemie sucht nicht nach Naturgesetzen wie die Physik und auch nicht nach Formen wie die Biologie, sondern sie sucht nach den Grenzen, die dem Menschen bei der Veränderung der Stoffe durch die Natur gesetzt sind.

Überleitung. Der Titel dieser Arbeit lautet: "Neuorientierung der Chemie durch die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung". In den bisherigen Beschreibungen ist nur die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung vorgestellt worden, ohne den im Titel angedeuteten Anspruch auf eine Neuorientierung der Chemie zu begründen. Hierfür sprechen zwei wichtige philosophische Gründe, die im folgenden kurz umrissen werden.

Abgrenzung gegen Physik und Biologie. Mit der Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung wird zumindest die qualitative Beschreibung eines chemischen Experiments ermöglicht. Die Chemie ist damit im Kanon der Naturwissenschaften die einzige Wissenschaft, die für die Beschreibung ihrer Experimente eine formale Sprache entwickelt hat. Sie unterscheidet sich damit wesentlich von den benachbarten Naturwissenschaften Physik und Biologie. Die Biologie und die Physik werden wahrscheinlich auch nie eine ähnliche Experimentiersprache entwickeln, da in diesen Wissenschaften dafür keine Notwendigkeit besteht.

Das Bestreben der Physik richtet sich darauf, neue Naturgesetze zu finden. Eine wichtige Eigenschaft eines jeden Naturgesetzes ist dessen Universalität. Dies impliziert, daß ein Naturgesetz unabhängig von den jeweiligen stofflichen Eigenschaften des Meßobjekts und der Meßapparatur gültig ist, auch wenn die Ausprägung eines Naturgesetzes Stoff-spezifisch variieren kann. Ein Physiker wird seine Experimente immer so aufbauen, daß er mit den unterschiedlichsten Stoffen ein Naturgesetz quantitativ nachweisen (Konsistenzbeweis) kann.

Eine Sprache, welche – wie die Reaktionsgleichung – die Unterschiede zwischen den Stoffen sehr stark betont, ist nicht ideal für das Auffinden neuer Naturgesetze, da eine Experimentiersprache die Gemeinsamkeiten zwischen ähnlichen Experimenten – und damit auch das Naturgesetz – verdecken würde. Daher besteht in der Physik heute und zukünftig kein großes Interesse an der Entwicklung einer formalen Experimentiersprache, zumal sich bisher die Sprache der Mathematik³²⁴ für die Beschreibung der Naturgesetze bewährt hat.

Der Forschungsgegenstand der Biologie ist die Untersuchung von jeglicher Lebensform in einer begrenzten Umwelt. Es ist trivial festzustellen, daß jedes Lebewesen irgendwann einmal stirbt, und daß sich jede Umwelt stets verändert. Das Bestreben der Biologie richtet sich darauf, die Gründe für bestimmte Veränderungen in einer bestimmten Umwelt zu erkennen und zu modellieren. Bei jeder biologischen Messung (bzw. Untersuchung) können in einer begrenzten Umwelt wegen der Vielzahl der Lebensformen und der meist geringen Populationsdichte pro Lebensform weder die Umweltbedingungen noch die beobachteten Lebewesen in zwei nacheinander durchgeführten Experimenten reproduziert werden. Ein biologisches Experiment ist daher meist nur (Ausnahmen sind Experimente an Mikroorganismen) stochastisch reproduzierbar – also reproduzierbar im Sinne des schwachen Gesetzes der großen Zahl^{325,326}. Weiterhin werden biologische Experimente wegen der Vielfalt der Lebensformen stärker durch Rückkopplungsmechanismen unter den Individuen geprägt, was die biologische Modellbildung zusätzlich erschwert. Bedingt durch die stochastische (nicht-deterministische) Dynamik des Untersuchungsobjekts ist für Fortschritte in der Biologie eine Experimentiersprache wie die Reaktionsgleichung ungeeignet, da diese eine zumindest statistische Reproduzierbarkeit der experimentellen Rahmenbedingungen im Sinne des starken Gesetzes der großen Zahl³²⁷ voraussetzt, welches bei oftmaliger Wiederholung der Versuche bessere Ergebnisse garantiert. Deshalb wird auch die Biologie keine formale Experimentiersprache entwickeln.

Das Bestreben der Chemie richtet sich darauf, für die Vielfalt von statistisch reproduzierbaren Reaktionen geeignete Klassifizierungen zu finden. Mit Hilfe von Analogieschlüssen wird versucht, das Verhalten von unbekannten Reaktionen vorauszusagen. So wie die Mathematik in der Physik, so ist die Reaktionsgleichung in der Chemie ein notwendiges Hilfsmittel zur Auffindung entsprechender Klassifizierungsschemata. Da weder in Biologie noch in Physik je die Notwendigkeit zur Entwicklung einer formalen Experimentiersprache bestehen

³²⁴ Als wichtige mathematische Hilfsmittel in der Physik seien hier insbesondere die Algebra, die Funktionentheorie sowie die Integral- und Differentialrechnung erwähnt.

³²⁵ BRONSTEIN, S. 674 (Formel 5.65)

³²⁶ Aus dem schwachen Gesetz der großen Zahl resultiert, daß ein Ergebnis einer Versuchsanordnung durch oftmalige Wiederholung nicht unbedingt genauer sondern höchstens wahrscheinlicher wird.

³²⁷ BRONSTEIN, S. 675 (Formel 5.69)

wird, ergibt sich als Abgrenzung der Chemie gegen die Physik und die Biologie folgende These³²⁸:

"Alles, was als Reaktionsgleichung dargestellt werden kann, ist Chemie!"

Gleichstellung von Molekül und Reaktionsbedingung. Durch die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung wird die klassische Reaktionsgleichung wesentlich erweitert. Auffällig ist, daß die Erweiterungen hauptsächlich die experimentellen Rahmenbedingungen betreffen. Diese besondere Berücksichtigung der experimentellen Rahmenbedingungen ist nicht zufällig, sondern sie wurde wesentlich durch meine Grundauffassung zu der Frage bestimmt, was die Chemie ist (siehe auch Definition {516}).

Nach meiner Auffassung kann die Ausprägung einer Reaktion gleichrangig durch die Edukte und/oder durch die experimentellen Rahmenbedingungen bestimmt werden. Es ist in vielen Fällen sicher sinnvoll, die Reaktionen nach den Elementen bzw. nach bestimmten molekularen Stoffklassen zu ordnen. Diese Klassifizierung hat sich insbesondere in der organischen Chemie bewährt und führte dort unter anderem zu den Modellen der Reaktionsmechanismen. In manchen anderen Fällen sind aber – und diese Annahme ist spekulativ und gründet sich lediglich auf meinem philosophischen Glauben – "nur" die experimentellen Rahmenbedingungen für die Ausprägung einer Reaktion ursächlich. In diesem Fall muß eine Klassifizierung der chemischen Reaktionen nach den Elementen bzw. nach den molekularen Stoffklassen immer kompliziert bleiben, während eine Einteilung der Reaktionen nach den experimentellen Rahmenbedingungen einfach und übersichtlich wird. (Als Beispiel für eine derartige Klassifizierung sei an die Säure-Base-Definitionen erinnert.) Mit der Erweiterung der klassischen Reaktionsgleichung durch die experimentellen Rahmenbedingungen wird die Grundlage für die Entwicklung eines neuen Klassifizierungsschemas gelegt. Die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung impliziert eine Neuorientierung der Chemie, wobei in Zukunft die Klassifizierung nach molekularen Stoffklassen und die Klassifizierung nach den experimentellen Rahmenbedingungen gleichberechtigt nebeneinander existieren werden. Damit wird die molekularistische Sichtweise der Chemie relativiert, denn es kann – nach meiner Überzeugung – nicht jede chemische Stoffumwandlung als die Reaktion zwischen zwei Molekülen erklärt werden.

Nach den obigen Ausführungen ist die von P. Janich³²⁹ aufgeworfene metaphysische Frage "Was ist ein Molekül?" leicht zu "beantworten". Das Molekül ist der Chunk der Chemie. Da sich nach der Definition {174} ein Chunk zirkulär definiert, kann Janich's Frage

³²⁸ Man beachte hierbei die Schlußweise der These. Selbst wenn ein bestimmtes Phänomen der Chemie zuzuordnen ist, so folgt daraus jedoch nicht, daß das gleiche Phänomen nicht auch durch die Physik oder die Biologie beschrieben werden kann. Es ist unter dieser These noch nicht einmal entscheidbar, welche Sichtweise der Welt – also die physikalische, chemische oder biologische – die Realität in optimaler Weise beschreibt.

³²⁹ P. Janich, Chem. Unserer Zeit **28** (1994) 139-146

bestenfalls approximativ abhängig vom aktuellen Kenntnis-, Wissens- und Glaubensstand in der Wissenschaft beantwortet werden. Da die Chemie an der Klassifizierung und Voraussage von Reaktionen interessiert ist, und da – zumindest nach meiner Überzeugung – nicht jede Reaktion molekularistisch interpretiert werden darf, bleibt mir nur die Feststellung, daß die Frage "Was ist ein Molekül?" und dessen Beantwortung für die Chemie unerheblich und überflüssig ist. Es manifestiert sich mit der neu-definierten Experiment-orientierten Reaktionsgleichung vielmehr die These:

*"In der Empirie der Chemie gibt es keine metachemische Wahrheit –
nur unerwartete Reaktionen und metachemische Halbordnungen."*

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung dient als formale Sprache zur graphisch-orientierten Beschreibung einer Präparationsvorschrift. Es werden die dafür notwendigen Erweiterungen der klassischen Reaktionsgleichung aufgezählt und es wird ein kleiner Ausblick auf die möglichen Anwendungsfelder gegeben. Abschließend wird kurz erörtert, an welchen Stellen die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung noch verbesserungsfähig ist.

Überblick. In dieser Arbeit ist die Definition einer Experiment-orientierten Reaktionsgleichung versucht worden. Die klassische Reaktionsgleichung wurde so erweitert, daß man damit ein chemisches Experiment in seiner Gesamtheit darstellen kann – also von der Angabe der Edukte über die schematische Beschreibung der Reaktionsführung bis zur Isolierung und Identifizierung der Produkte. Zur Systematisierung der vielschichtigen Erweiterungen war die verallgemeinerte Backus-Naur-Form sehr hilfreich. Damit ließ sich die Reaktionsgleichung wie eine formale (Programmier-)Sprache darstellen. Mit der so erzielten Trennung zwischen Syntax und Semantik der einzelnen Elemente in der Reaktionsgleichung konnten bei der Definition insbesondere kognitive Aspekte berücksichtigt werden. Somit ist die Reaktionsgleichung trotz der Erweiterungen und Neudefinitionen noch lesbar und übersichtlich geblieben³³⁰.

Anwendungsnutzen. In dieser Arbeit wird die Auffassung vertreten, daß jede Forschung sich und ihre Ergebnisse immer wieder selbst in Frage stellen muß. Das bedeutet, daß die Forschung ihren Nutzen für andere offenlegen muß. Dies gilt natürlich auch für die hier vorliegende Arbeit. Die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung eröffnet (für Chemiker und auch Nicht-Chemiker) drei offensichtliche praktische Anwendungsmöglichkeiten:

³³⁰ Die Definition unterscheidet sich in ihrem Zielanspruch wesentlich von einer Nomenklatur, deren Ziel in der allgemeinen *und* eindeutigen Beschreibung eines bestimmten Tatbestandes liegt. Demgegenüber wurde bei der Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung immer zwischen Lesbarkeit und Genauigkeit der Aussagen abgewogen. In manchen Fällen kann dies dazu führen, daß die Angaben wegen der fehlenden Genauigkeit nicht mehr eindeutig sind. (Zum Beispiel besteht trotz fehlender Unterscheidung in der Notation ein großer Unterschied zwischen tropfenweiser und kontinuierlicher Zugabe, wenn man im kinetischen Kontext die kontinuierliche Zugabe in einem Durchflußreaktor mit der tropfenweise Zugabe in einem Rührkessel vergleichen will.)

- Bedingt durch die Verwendung der verallgemeinerten Backus-Naur-Form bei der Definition kann die Beschreibung der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung als Grundlage für die Programmierung eines Reaktionsgleichungs-Editors (Computerprogramm zum einfachen Erstellen von Reaktionsgleichungen) dienen. Weiterhin ist es denkbar, die Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung als Grundlage für die Datenstruktur einer Reaktionsdatenbank zu verwenden.
- In der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung werden alle wichtigen Faktoren aufgezählt, die Einfluß auf die Ausprägung einer Reaktion haben können – nicht müssen. Diese Aufzählung der möglicherweise wesentlichen Einflußfaktoren durch die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung gibt dem präparativ-arbeitenden Chemiker ein Schema an die Hand, mit welchem er bei eventuell mangelnder Reproduzierbarkeit eines chemischen Experiments systematisch nach den Ursachen für die Nicht-Reproduzierbarkeit suchen kann.
- Trotz des hohen Informationsgehalts sollte die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung lesbar bleiben. Da der Leser alle wichtigen Informationen eines chemischen Experiments auf einen Blick erfassen kann, fördert die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung wegen ihres schematischen und damit kognitiv einfachen Aufbaus die inter- und intradisziplinäre Kommunikation.

Neben diesen praktischen Anwendungsmöglichkeiten setzt die Definition auch eine "neue" Sichtweise für die chemische Reaktion voraus. In der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung werden die experimentellen Rahmenbedingungen gleichwertig neben den Edukten und Produkten einer Reaktion aufgeführt. Dies impliziert, daß manche Reaktionen nicht nach den molekularen Stoffklassen bzw. nach den Elementen, sondern nach den experimentellen Rahmenbedingungen zu ordnen sind.

Erweiterungen und Definitionen. Bei der Definition der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung sind viele Elemente der klassischen Reaktionsgleichung per Definition erweitert worden. Zusätzlich sind die Elemente "Identifizierung" und "Isolierung" in die Reaktionsgleichung integriert worden. Im folgenden werden die Änderungen und Erweiterungen kurz erläutert.

Molekülformeln. Für den Bereich der organischen Chemie wird mit der Definition der Lewis-Kurzformeln eine nach den elektronischen Eigenschaften unterscheidende Notation für die Restgruppen vorgeschlagen. Für den Bereich der anorganischen Chemie wird mit der Definition des Konnektivitätspolyeders eine Formeldarstellung vorgeschlagen, die erstmals den formalen Vergleich von Clustern (mit Metall-Metall-Bindungen) und Isopolyoxometallaten (Metall-Oxid-Cluster) erlaubt.

Phase. Neben den Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig werden die Kolloide als neue Phase definiert, da diese als mesoskopische Systeme besondere physikalische – und damit auch besondere chemische – Eigenschaften aufweisen.

Stöchiometrie. Als Erweiterung zum stöchiometrischen Koeffizienten wird diesem der relative empirische Koeffizient als tiefgestellter Index zugeordnet. Der relative empirische Koeffizient ermöglicht im präparativen Kontext – bezogen auf den Formelumsatz einer Reaktion – die Angabe der im Experiment realisierten, relativen molaren Verhältnisse. Im kinetischen Untersuchungskontext dagegen ermöglicht der relative empirische Koeffizient die Kodierung des zugrunde liegenden Geschwindigkeitsgesetzes einer Reaktion (unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen).

Aufzählungsreihenfolge. Durch die Aufzählungsreihenfolge kann nach der Regel "Erster Input = erstes Edukt; erster Output = erstes Produkt" die Reihenfolge der Eduktzugabe zum Reaktionsgemisch bzw. die Reihenfolge der Produktentfernung aus dem Reaktionsgemisch angegeben werden.

Verknüpfungszeichen. Das Kroneckerplus " $\oplus$ " ermöglicht eine Abgrenzung der kontinuierlichen (bzw. "tropfenweisen") Eduktzugabe (bzw. Produktentfernung) gegen die Eduktzugabe "in einem Guß", welche durch das einfache Pluszeichen "+" dargestellt wird. Weiterhin wird durch die Einführung der geschweiften Klammern "{..}" die Kennzeichnung von zugesetzten Gemischen ermöglicht.

Reaktionspfeil. Für die Angabe von mehrzentrigen oder von kinetisch verkoppelten Reaktionen – zum Beispiel Redoxreaktionen, Enzymreaktionen – wird der Koppelpfeil " $\downarrow\rightarrow$ " als neuer Reaktionspfeil definiert.

Reaktionsbedingungen. Die bisherige Angabe der Reaktionsbedingungen muß aus kognitiver Sicht als schlecht bezeichnet werden. Daher wird ein neues, kognitiv günstigeres, leichter lesbares Notationsschema der Reaktionsbedingungen vorgeschlagen.

Trennmethodik. Die neu definierte Notation der Trennmethodik ermöglicht die formale Beschreibung des Vorgehens bei der Isolierung eines Zielprodukts aus dem Reaktionsgemisch. Für die Verwendung in der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung ist das Schema nur bedingt geeignet, da es bisher wegen seines (Schreib-)Platzbedarfs die Lesbarkeit der Reaktionsgleichung empfindlich stört. (Hier sind weitere Anstrengungen zur Verbesserung nötig. Bisher kann das Schema zumindest schon zur systematischen Ursachensuche bei nicht-reproduzierbaren Reaktionen verwendet werden.)

Identifizierung. Da eine Reaktionsgleichung immer nur das Modell einer Reaktion sein kann, muß dieses Modell empirisch bestätigt werden. Dies erfolgt bei den Reaktionsgleichungen durch den experimentellen Nachweis der Produkte mit Hilfe der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden. Für die Notation der verschiedenen Methoden wurde ein Piktogrammschema entwickelt.

Sonstiges. In der organischen Chemie wird manchmal eine Reaktionsgleichung formuliert, in der mehrere Syntheseschritte zusammenfaßt wurden. Das Zusammenfassen ist wegen des experimentellen Bezugs der Reaktionsgleichung etwas komplizierter geworden, aber prinzipiell ist es weiterhin möglich. Das Zusammenfassen von mehreren Syntheseschritten kann dabei sogar so formuliert werden, daß der experimentelle Bezug der Reaktionsgleichung nicht verloren geht. Weiterhin wurde die Angabe von physikalischen Meßdaten systematisiert, wobei zwischen Experiments- und Reaktions-spezifischen Meßdaten³³¹ unterschieden wird.

Vollständige Darstellung einer Experiment-orientierten Reaktionsgleichung? Ein wichtiges Anwendungsziel der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung besteht in der einfachen, lesbaren und verständlichen Darstellung eines chemischen Experiments. Nun findet sich in dieser Arbeit keine Reaktionsgleichung, die alle Erweiterungen der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung ausnutzt. Darauf wurde bewußt aus kognitiven Gründen verzichtet.

An verschiedenen Stellen wurde darauf hingewiesen, daß die neu definierten Notations-schemata erst eingeübt werden müssen. Erst nach einer gewissen Gewöhnungszeit werden die jeweiligen Schemata – und damit auch die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung – genauso gut lesbar wie die klassische Reaktionsgleichung sein. Wenn nun schon in dieser Arbeit eine vollständige Reaktionsgleichung als Beispiel angegeben worden wäre, so würde der unbedarfte Leser diese Reaktionsgleichung wahrscheinlich als sehr schwer lesbar empfinden, da ihm die entsprechende Übung fehlt³³². Dieses erste negative Schlüsselerlebnis würde bei vielen dann dazu führen, daß sie die Notation gefühlsmäßig für grundsätzlich unlesbar und unpraktisch halten. Wegen der daraus resultierenden Ablehnung wird die Experiment-orientierte Reaktionsgleichung dann in der Praxis kaum zur Anwendung kommen. Um ein derartiges "Scheitern" der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung zu

³³¹ Bei der Benutzung einer Batterie liefert diese immer eine niedrigere Spannung als man nach der Thermodynamik erwarten würde. Der thermodynamische, theoretisch berechnete EMK-Wert ist dabei Reaktions-spezifisch, während die experimentell gemessene Spannung als Experiment-spezifischer Wert unter anderem von der Stromstärke abhängig ist.

³³² Am schnellsten lernt man das neue Schema natürlich dann, wenn man es an seinen eigenen Reaktionsgleichungen erprobt. Dies hätte den weiteren Vorteil, daß Schwächen der hier präsentierten Definition schnell offensichtlich werden würden. Angesichts der Allgemeingültigkeit der hier präsentierten Definition sind derartige Schwächen an der einen oder anderen Stelle durchaus zu erwarten.

vermeiden, wurde hier bewußt auf die Darstellung einer vollständigen Experiment-orientierten Reaktionsgleichung verzichtet.

Ausblick. Ein Problem der Experiment-orientierten Reaktionsgleichung ist, wie schon gesagt, die Angabe der Trennmethodik. Diese ist aus kognitiver Sicht wegen ihres relativ großen (Schreib-)Platzbedarfs ungünstig. Die Ursache dafür liegt in der Detailliertheit des Notationsschemas. Bei weiteren Forschungen ist zu überlegen, ob sich für die Darstellung der Trennmethodik vielleicht auch eine günstigere und abstraktere Darstellungsform finden läßt oder ob die Informationsdichte der Trennmethodik zu reduzieren ist, so daß das Schema insgesamt kompakter und lesbarer wird.

Ein weiteres Problemfeld ist die Darstellung der Moleküle. Während sich nämlich in der organischen Chemie die Formeldarstellungen immer am elektronischen Zustand des Moleküls orientieren, steht bei den Formeldarstellungen anorganischer Moleküle immer dessen Geometrie im Vordergrund. Es ist zu überlegen, ob sich nicht auch für anorganische Moleküle eine elektronisch ausgerichtete Formeldarstellung finden läßt. Damit ließen sich vielleicht einfache, elektronisch-orientierte Reaktionsschemata für anorganische Reaktionen entwickeln³³³.

³³³ Dieses Darstellungsproblem wollte ich ursprünglich in meiner Dissertation bearbeiten.

8. Anhang

8.1. Abstrahiertes Notationsschema der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden

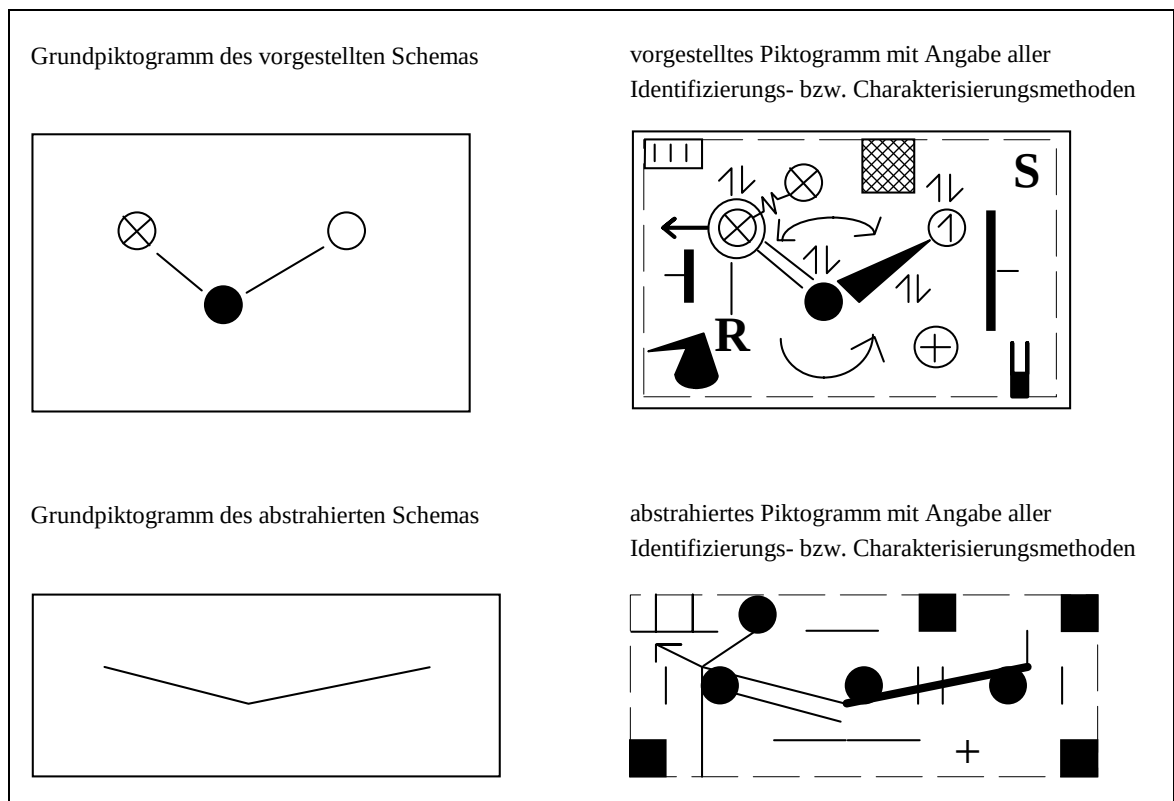


Abbildung 21. Gegenüberstellung von Grundpiktogramm und "vollständigem" Piktogramm des abstrahierten Piktogrammschemas und von entsprechenden Piktogrammen des Piktogrammschemas, das im Kapitel "Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden" vorgestellt wurde.

Tabelle 13. Auflistung der piktographischen Symbole der Identifizierungsmethoden für das abstrahierte Piktogrammschema.

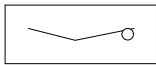
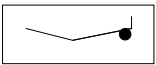
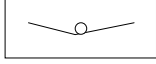
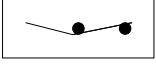
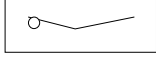
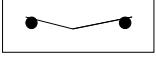
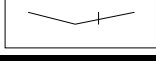
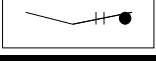
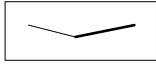
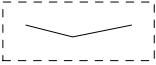
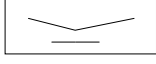
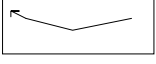
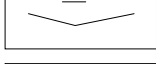
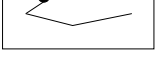
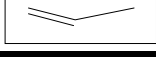
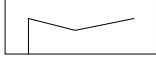
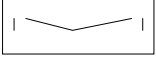
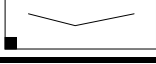
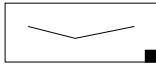
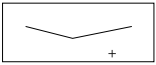
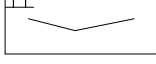
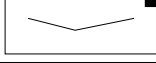
molekulare Identifizierung durch NMR-spektroskopische Methoden			
	^1H -NMR		^1H - ^1H -NMR
	^{13}C -NMR		^1H - ^{13}C -NMR
	Hetero-Kern-NMR		^1H -Hetero-Kern-NMR
	ESR		ENDOR
molekulare Identifizierung durch sonstige spektroskopische Methoden			
	Drehwertbestimmung		Röntgenstrukturanalyse
	Mikrowellen-Spektroskopie		Röntgenspektroskopie
	IR-Spektroskopie		Mößbauer-Spektroskopie
	UV/Vis-Spektroskopie		

Tabelle 14. Auflistung der piktographischen Symbole der Charakterisierungsmethoden für das abstrahierte Piktogrammschema.

chemische Charakterisierung eines Stoffes			
	Derivatisierungsreaktion		elektrische Messung
	Elementaranalyse		
physikalische Charakterisierung eines Stoffes bzw. eines Stoffgemisches			
	physikalische Stoffeigenschaften		Massenspektroskopie
mesoskopische oder chromatographische Charakterisierung eines Stoffes			
	Chromatographie		Bestimmung der mesoskopischen Oberfläche
sonstige Methoden zur Charakterisierung bzw. zur Identifizierung von Stoffen			
	sonstige Methoden		

8.2. Abbildungsverzeichnis

Abb. 0.	Forschungskontexte	20
Abb. 0.	Syntax des grundsätzlichen Aufbaus der Reaktionsgleichung	31
Abb. 0.	Beispiel für die Anwendung der Syntax der Reaktionsgleichung	32
Abb. 0.	Syntax der Reaktionspfeile	34
Abb. 0.	Koppelpfeil bei Redoxreaktionen	36
Abb. 0.	Koppelpfeil in der enzymatischen Schardinger-Reaktion	39
Abb. 0.	Koppelpfeil für die Darstellung der Kinetik des Lotka-Modells	40
Abb. 0.	Syntax der Koeffizienten	42
Abb. 0.	Berechnungsschema für stöchiometrische Koeffizienten	44
Abb. 0.	Hypothetische Anwendung des relativen empirischen Koeffizienten	47
Abb. 0.	Anwendungsbeispiele für den relativen empirischen Koeffizienten	48
Abb. 0.	Syntaktische Aufzählung der gebräuchlichen Molekülformeln	56
Abb. 0.	Konstruktionsschema für die Bausteinpolyeder (I)	65
Abb. 0.	Konstruktionsschema für die Bausteinpolyeder (II)	66
Abb. 0.	Beispiel für die Konstruktion eines Clusterpolyeders	69
Abb. 0.	Beispiel für die Konstruktion eines Koordinationspolyeders	72
Abb. 0.	Vergleich des Koordinationspolyeders mit dem neuen Konnektivitätspolyeder am Beispiel des $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Ions	76
Abb. 0.	Vergleich des Koordinationspolyeders mit dem neuen Konnektivitätspolyeder am Beispiel des $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ -Ions	77
Abb. 0.	Vergleich von zwei Clusterverbindungen und einem Isopolyoxometallation unter Verwendung des Konnektivitätspolyeders	78
Abb. 0.	Syntax der neuen Restgruppen-Notation in den Lewis-Kurzformeln	82
Abb. 0.	Beispiel für die Starrheit bzw. die Raumfülle einer Restgruppe	84
Abb. 0.	Ableitung des Restgruppensymbols aus dem I-Effekt und dem M-Effekt	86
Abb. 0.	Formale Bestimmung des I-Effekts einer Restgruppe	89
Abb. 0.	Formale Bestimmung des M-Effekts einer Restgruppe	92
Abb. 1.	Syntax der Phasenangaben	102

Abb. 2.	Syntax der quantitativen Angaben zu einer Reaktionsgleichung	110
Abb. 3.	Beispielreaktion für die Unterscheidung Reaktions- und Verfahrens-spezifischer Angaben	111
Abb. 4.	Bilanzierung einer mehrstufigen Reaktion mit den Edukt- und Produktbilanzen oberhalb und unterhalb des Reaktionspfeils (mit Anwendungsbeispiel)	114
Abb. 5.	Bilanzierung einer mehrstufigen Reaktionsfolge mit den Edukt- und Produktbilanzen vor und hinter dem Reaktionspfeil	115
Abb. 6.	Bilanzierung einer mehrstufigen Koppelreaktion mit den Edukt- und Produktbilanzen	117
Abb. 7.	Umwandlung einer Reaktionsgleichung mit Edukt- und Produktbilanzen in mehrere separate Reaktionsgleichungen	122
Abb. 8.	Syntax der Angaben zu den Reaktionsbedingungen	125
Abb. 9.	Analogie zwischen intramolekularen Bindungen und intermolekularen Wechselwirkungen	151
Abb. 10.	Aggregatzustände unter dem molekularen Bild des Mollitiats	154
Abb. 11.	Auftragung der Molmasse gegen den Vernetzungsgrad	160
Abb. 12.	Syntax der Trennmethodik	167
Abb. 13.	Skizze einer Säulen-Chromatographie mit Darlegung der experimentellen Daten für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit	172
Abb. 14.	Skizze einer Dünnschicht-Chromatographie mit Darlegung der experimentellen Daten für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit ..	173
Abb. 15.	Skizze einer Destillationsapparatur mit Darlegung der experimentellen Daten für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit	174
Abb. 16.	Untergliederung eines Trennverfahrens in die hinreichenden Vorgänge Phasenerzeugung, Interchange und Trennung	181
Abb. 17.	Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie unverzweigter Alkane von deren Molmasse	200
Abb. 18.	Syntax der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden	215
Abb. 19.	Das piktographische Grundsymbol und das vollständige Piktogramm	216
Abb. 20.	Graphisch logische Aufteilung des Piktogramms nach den verschiedenen Klassen der Identifizierungs- und den Charakterisierungsmethoden	217

Abb. 21. Vergleich des abstrahierten Piktogramms mit dem didaktisch leichter erlernbaren und im Text vorgestellten Piktogramm	232
--	-----

8.3. Definitionsverzeichnis

Def. 0.	Reaktionsgleichung	14
Def. 0.	Chemie nach Kekulé	14
Def. 0.	Chemie nach Lexikon	15
Def. 0.	Chemie nach IUPAC	15
Def. 0.	Chemie nach dieser Arbeit	16
Def. 0.	Monoid	24
Def. 0.	Formale Sprache	24
Def. 0.	Verallgemeinerte Backus-Naur-Form	26
Def. 1.	Chunk	74
Def. 2.	Ausnahmeregel für die Bilanzierung des Koppelpfeils mit Edukt- und Produktbilanzen	118
Def. 3.	Trennverfahren	180
Def. 4.	Trennsystem	180
Def. 5.	Vorgang der Phasenerzeugung	182
Def. 6.	Vorgang des Interchanges	185
Def. 7.	Vorgang der Trennung	186
Def. 8.	Verwendung der geschweiften Klammern "{ ... }" in der systematischen Notation der Trennverfahren	188
Def. 9.	Verwendung des "Und"-Zeichens "&" in der systematischen Notation der Trennverfahren	189
Def. 10.	Verwendung des Doppelkreuzes "#" in der systematischen Notation der Trennverfahren	189
Def. 11.	Verwendung der eckigen Klammern "[...]" in der systematischen Notation der Trennverfahren	190

8.4. Verzeichnis der Formeln und Ausdrücke³³⁴

F. 0.	Berechnung des relativen empirischen Koeffizienten bei präparativen Reaktionen	47
F. 0.	Berechnung des relativen empirischen Koeffizienten für die Kodierung von empirischen Geschwindigkeitsgesetzen	51
A. 0.	Schematische Reaktionsgleichung einer azeotropen Veresterung	98
A. 1.	Schematische zweistufige Reaktionsfolge mit innerem Reaktionsschritt	123
A. 2.	Schematische zweistufige Reaktionsfolge mit äußerem Reaktionsschritt	123
F. 3.	Berechnungsformel für die charakteristische Trennzeit bei einem äußeren Chromatogramm	171
F. 4.	Berechnungsformel für die charakteristische Trennzeit bei einem inneren Chromatogramm	171
F. 5.	Berechnungsformel für die charakteristische Trennzeit bei einer Destillation	171
F. 6.	Allgemeine Berechnung der Molzahl für die Formeln zur Bestimmung der charakteristischen Trennzeit	171
F. 7.	Allgemeine Berechnungsformel der Fließgeschwindigkeit im Trennverfahren	175
F. 8.	Berechnung der charakteristischen Trennzeit bei äußeren Chromatogrammen aus einfach zugänglichen experimentellen Daten	175
F. 9.	Berechnung der charakteristischen Trennzeit bei inneren Chromatogrammen aus einfach zugänglichen experimentellen Daten	176
F. 10.	Fließgeschwindigkeit der Gasfront in einer Destillationskolonne	176
F. 11.	Berechnung der charakteristischen Trennzeit bei Destillationen aus einfach zugänglichen experimentellen Daten	176
F. 12.	Berechnung des Indexes des Druckgradienten für die praktische Notation der Filtration und der HPLC-Chromatographie	195
A. 13.	Systematische Notation einer Destillation	197
A. 14.	Praktische Notation einer Destillation	197

³³⁴ Die Abkürzung *F.* besagt, daß es sich bei dem entsprechenden Ausdruck um eine mathematische Formel handelt. Die Abkürzung *A.* ist dagegen für alle nicht-mathematischen Ausdrücke, wie zum Beispiel Notationssymbole oder Reaktionsgleichungen, reserviert.

A. 15.	Systematische Notation einer Sublimation	198
A. 16.	Praktische Notation einer Sublimation	198
F. 17.	Beziehung zwischen dem Nettoretentionsvolumen und der Zahl der C-Atome bei Verbindungen aus einer homologen Reihe	199
F. 18.	Definitionsgleichung des Verteilungskoeffizienten	199
F. 19.	Verteilungskoeffizient zwischen Feststoffoberfläche und Gasphase	199
F. 20.	Beziehung zwischen der Verdampfungsenthalpie eines Reinstoffes und der Zahl der C-Atome bei Verbindungen aus einer homologen Reihe	200
A. 21.	Systematische Notation des Abdampfens (destillative Lösungsmittelent- fernung)	201
A. 22.	Praktische Notation des Abdampfens (destillative Lösungsmittelentfernung)	201
A. 23.	Systematische Notationen einfacher druckloser Filtrationen	202
A. 24.	Praktische Notationen einfacher druckloser Filtrationen	203
A. 25.	Systematische Notationen der mit Druck beschleunigten Filtrationen	204
A. 26.	Praktische Notationen der mit Druck beschleunigten Filtrationen	203
F. 27.	Fallgeschwindigkeit einer laminar umströmten Kugel (Stokes-Gesetz)	204
F. 28.	Proportionalität zwischen Druck und Zentrifugalbeschleunigung	205
A. 29.	Systematische Notation der Zentrifugation	205
A. 30.	Praktische Notation der Zentrifugation	205
A. 31.	Systematische Notation einer thermischen Kristallisation in einem Lösungs- mittel	206
A. 32.	Praktische Notationen einer thermischen und einer Lösungsmittel- variierenden Kristallisation in einem Lösungsmittel	206
A. 33.	Systematische Notation einer Extraktion	207
A. 34.	Praktische Notation einer Extraktion	207
A. 35.	Systematische Notation einer Säulen-Chromatographie	208
A. 36.	Praktische Notation einer Säulen-Chromatographie	208
A. 37.	Systematische Notation einer Dünnschicht-Chromatographie	209
A. 38.	Praktische Notation einer Dünnschicht-Chromatographie	210

8.5. Tabellenverzeichnis

Tab. 0.	Stichwortartige Beschreibung der Reaktionspfeile	34
Tab. 0.	Kodierung eines chemischen Geschwindigkeitsgesetzes als Differentialgleichung unter Verwendung der relativen empirischen Koeffizienten	50
Tab. 0.	Beispiele für gebräuchliche Molekülformeln	55
Tab. 0.	Beziehung zwischen der Versuchsbeschreibung und der Reaktionsgleichung unter Berücksichtigung der Reihenfolge und des Verknüpfungszeichens	96
Tab. 1.	Stichwortartige Beschreibung der Notation der Phasenangaben	103
Tab. 2.	Stichwortartige Beschreibung der Angaben zu den klassischen Reaktionsbedingungen	126
Tab. 3.	Stichwortartige Beschreibung der neu definierten "Ja-Nein-Egal"-Angaben der Reaktionsbedingungen	135
Tab. 4.	Stichwortartige Beschreibung der Indices der neu definierten metrischen Reaktionsbedingungen	140
Tab. 5.	Stichwortartige Beschreibung der neu definierten Lösungsmittelnotation	147
Tab. 6.	Anwendung der $HII\Delta R+/-$ -Notation auf einige flüssige Lösungsmittel	156
Tab. 7.	Aufzählung der Formeln und der experimentellen Meßgrößen für die Berechnung der charakteristischen Trennzeit bei chromatographischen und thermischen Trennverfahren	178
Tab. 8.	Stichwortartige Beschreibung der Symbole der systematischen Notation der Trennverfahren	183
Tab. 9.	Stichwortartige Beschreibung der <i>Phaseninfo</i> -Angaben zu einem Vorgang in einem Trennsystem	192
Tab. 10.	Stichwortartige Beschreibung der Symbole für die gängigen Trennverfahren in der praktischen Notation	196
Tab. 11.	Symbole der Identifizierungsmethoden im leicht erlernbaren Piktogramm	218
Tab. 12.	Symbole der Charakterisierungsmethoden im leicht erlernbaren Piktogramm	221
Tab. 13.	Symbole der Identifizierungsmethoden im abstrahierten Piktogramm	233
Tab. 14.	Symbole der Charakterisierungsmethoden im abstrahierten Piktogramm	233

8.6. Literatur- und Lehrbuchverzeichnis

In dieser Arbeit sind alle Literaturverweise aus didaktischen Gründen direkt auf der entsprechenden Seite in der Fußnote angegeben. Da es in den naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Georg-August-Universität zu Göttingen üblich ist, die Literaturverweise am Ende der Arbeit in einem Literaturverzeichnis zusammenzufassen, enthält diese Arbeit aus formalen Gründen zusätzlich ein Literaturverzeichnis, wobei an dieser Stelle gleichzeitig die Gelegenheit dazu genutzt wird, die in dieser Arbeit für die Lehrbücher verwandte Kurznotation aufzulösen.

Im Literaturverzeichnis sind bei vielen Quellenangaben mehrere Nummern genannt. Jede Nummer gibt die entsprechende Fußnote an, in welcher der Originalartikel bzw. das Lehrbuch als Quelle zitiert wurde. Um nun die Suche der Fußnoten zu vereinfachen, ist als tiefgestellter Index die Seite angegeben, auf welcher die Fußnote zu finden ist.

BUCHTITEL / Literaturzitat

Fußnotennr. Seite

ABC-CHEMIE

"Fachlexikon ABC Chemie", Band 1 und 2, 3. überarb. Aufl.,
Verlag Harri Deutsch: Thun und Frankfurt (Main), 1987
- ISBN: 3-87144-899-0

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹³**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**¹³**Fehler!
Textmarke nicht
definiert.**³⁶**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**³⁹**Fehler!
Textmarke nicht definiert.**⁵⁶,
**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁵⁹**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**⁸³**Fehler!
Textmarke nicht
definiert.**⁸⁸**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**¹⁰⁶,
**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹³⁶**Fehler!
Textmarke nicht
definiert.**¹⁴²**Fehler!
Textmarke nicht
definiert.**¹⁴⁴**Fehler!
Textmarke nicht definiert.**¹⁴⁴,
**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹⁴⁸**Fehler!
Textmarke nicht
definiert.**¹⁵⁶**Fehler!
Textmarke nicht
definiert.**¹⁹⁷**Fehler!
Textmarke nicht definiert.**²⁰⁵
Tabelle 4¹⁴⁰

A. L. Allred, E. G. Rochow,
J. Inorg. Nucl. Chem. 5 (1958) 264-288

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁹⁰

ANDERSON

J. R. Anderson, "Kognitive Psychologie: Eine Einführung", 2. Aufl. der Übersetz., Spektrum-der-Wissenschaft-Verlag: Heidelberg, 1989
- ISBN: 3-89330-703-6

Fehler! Textmarke nicht definiert.¹**Fehler! Textmarke nicht definiert.**³⁷**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁶³**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁷³**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁷⁴**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁸⁶**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁹⁷**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁰¹**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹³⁰

ANORGANIKUM

L. Kolditz (Hrsgb), "Anorganikum - Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie mit einer Einführung in die physikalische Chemie", 9. Aufl., VEB-Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin (DDR), 1983

Fehler! Textmarke nicht definiert.⁹⁴**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁰⁵

BEYER

H. Beyer, "Lehrbuch der Organischen Chemie", 20. Aufl., Hirzel Verlag: Stuttgart, 1984
- ISBN: 3-7776-0406-2

Fehler! Textmarke nicht definiert.³⁸**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁵⁹**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁸¹**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁸³**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁹¹**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹¹⁵

BODEN

M. A. Boden, "Die Flügel des Geistes", Artimis und Winkler: München, 1990
- ISBN: 3-7608-1940-0

Fehler! Textmarke nicht definiert.⁴**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁷**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁶⁴

W. Böhnstedt, D. H. Buß, E. Häusler, O. Glemser, Electrochim. Acta **19** (1974) 941-945

Fehler! Textmarke nicht definiert.¹³⁷

BRONSTEIN

I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, "Taschenbuch der Mathematik", 22. Aufl., Verlag Harri Deutsch: Thun und Frankfurt (Main), 1985
- ISBN: 3-87144-429-8

Fehler! Textmarke nicht definiert.²²³**Fehler! Textmarke nicht definiert.**²²³

BUCHER-MAURER

W. Bucher, H. Maurer, "Theoretische Grundlagen der
Programmiersprachen", Reihe Inform.,
Bibliographisches Institut AG: Mannheim, Wien, Zürich, 1984
- ISBN: 3-411-01681-7

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**²⁴

J. K. Burdett,
Chem. Rev. **88** (1988) 3-30

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁶³**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**⁷¹

R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog,
Angew. Chem. **78** (1966) 413-447

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁶⁰

M. R. Churchill, J. Wormald,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974** (1974) 2410-2415

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁷⁷

C. Ciani, L. Garlaschelli, A. Sironi, S. Martinego,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981** (1981) 563

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁵⁵**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**⁶⁹

W. Clegg, G. Sheldrick, C. D. Garner, I. B. Walton,
Acta Crystallograph. **B38** (1982) 2906-2909

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁷⁷

E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck,
J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 1202-1203

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁷⁷

W. Drost-Hansen,
Ind. Eng. Chem. **61**[**No 11**] (1969) 10-47

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹⁰⁷

R. Eidenschink,
Chem. Unserer Zeit **18** (1984) 168-176

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹⁴⁸

U. Eckern,
Phys. Unserer Zeit **25** (1994) 152-157

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹⁰⁶

FELLENBERG

G. Fellenberg, "Chemie der Umweltbelastung", 2. Aufl.,
B. G. Teubner-Verlag: Stuttgart, 1992
- ISBN: 3-519-13510-8

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹⁰⁸

R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes,
J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 8649-8664

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁴⁰**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**⁵²

R. J. Field, H.-D. Försterling,
J. Phys. Chem. **90** (1986) 5400-5407

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁴⁰**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**⁵²

- S. Fischer,
Staatsexamensarbeit; Göttingen 1994
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁶²
- GABLER
"Gablers Wirtschafts-Lexikon", Band A-B, 12. Aufl.,
Gabler: Wiesbaden, 1988
- ISBN: 3-409-30324-3
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁴⁰
- GERTHSEN
C. Gerthsen, "Physik", 14. Aufl., Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg,
New York, 1982
- ISBN: 3-540-11369-X
Fehler! Textmarke nicht definiert.²⁰⁴
- P. Göllitz,
Angew. Chem. **106** (1994) 1525
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁸**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹³⁷
- D. Günther,
Phys. Unserer Zeit **26** (1995) 124-128
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁸⁷
- HANDBOOK
"CRC Handbook of chemistry and physics", 64th edition,
CRC-Press: Boca Raton (Florida), 1983
- ISBN: 0-8493-0464-4
Fehler! Textmarke nicht definiert.²⁰⁰
- J. Hinze,
Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1968) 448-485
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁹⁰**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁹⁰
- J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffé,
J. Amer. Chem. Soc. **85** (1963) 148-154
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁹⁰
- HOLLEMAN-WIBERG
A. F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie",
91-100 Aufl., Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1985
- ISBN: 3-11-007511-3
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹²⁸**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁴¹**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁴⁸**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁹²
Tabelle 4¹⁴⁰
- HUHEEY
J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and
Reactivity", Harper and Row Publisher:
New York, Evanston, San Francisco, London, 1972
- Standard Book Number: 06-042984-4
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁶⁴**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁷¹

- M. K. Jain, C. Scanzello, R. Apitz-Castro,
Chem. Unserer Zeit **22** (1988) 193-200
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹²⁸**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹³⁶
- P. Janich,
Chem. Unserer Zeit **28** (1994) 139-146
Fehler! Textmarke nicht definiert.²²⁴
- A. Kekulé,
"Lehrbuch der organischen Chemie", Erlangen 1859, S. 3
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁴
- M. C. Klotzel,
Org. React. **4** (1948) 1-59
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁴⁸
- B. Krebs, S. Stiller, K.-H. Tytko, J. Mehmke,
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28** (1991) 883-903
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁷⁶
- KUFFERATH
Dr. A. Kufferath, ""Filtration und Filter", 2. Aufl., Chemisch-technischer Verlag Dr. Gustav Bodenfelder: Berlin-Lichterfelde-W., 1952
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁹⁴
- LAIDLER
K. J. Laidler, "Reaktionskinetik I: homogene Gasreaktionen",
Bibliographisches Institut AG: Mannheim, Wien, Zürich, 1970
- ISBN: 3-411-00290-5
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁴⁸
- LATEIN-WÖRTERBUCH
"Langenscheidts Großes Schulwörterbuch: Lateinisch- Deutsch",
7. Aufl., Langenscheidt: Berlin, München, 1982
- ISBN: 3-468-07201-5
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁵²
- R. Löw,
Chem. Unserer Zeit **13** (1979) 82-86
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁷**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁷**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁷
- D. M. P. Mingos,
Acc. Chem. Res. **17** (1984) 311-319
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁶⁷
- H. C. Mishra, C. M. Singh,
J. Chem. Educ. **54** (1977) 377
Fehler! Textmarke nicht definiert.³⁹
- P. K. Moore, T. Araki,
Neues Jahrb. Mineral. Abh. **132** (1978) 231
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁷¹
- H. Ohnishi, H. Sasaki, M. Ippommatsu,
Zeitschr. Phys. Chem. **182** (1993) 309-319
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹³⁷

ORGANIKUM

Autorenkollektiv, "Organikum: Organisch-Chemisches
Grundpraktikum", 16. Aufl., VEB-Deutscher Verlag der
Wissenschaften: Berlin (DDR), 1976

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁵⁹**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**⁸¹**Fehler!
Textmarke nicht
definiert.**⁸¹**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**⁸³,
**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁹⁰**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**¹¹⁵**Fehler!
Textmarke nicht
definiert.**¹²⁹**Fehler!
Textmarke nicht definiert.**²⁰⁷

ORG.-CHEM.

N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. de Jongh, C. R. Johnson,
N. A. Lebel, C. L. Stevens, "Organische Chemie",
Walter de Gruyter: New York, 1980
- ISBN: 3-11-004594-X

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹⁵³

L. Pauling,

J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) 3570ff

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁹⁰

L. Pauling,

J. Am. Chem. Soc. **51** (1929) 1010-1026

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁷¹

PAULING

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3. Aufl,
M. P. Cornell: Ithaca, New York, 1960

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁹⁰

M. T. Pope, A. Müller,

Angew. Chem. **103** (1991) 56-70

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁶⁴**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**⁷⁷

H. Primas,

Chem. Unserer Zeit **19** (1985) 109-119

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**¹⁴**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**²¹**Fehler!
Textmarke nicht definiert.**⁸⁰

Pure Appl. Chem. **51** (1979) 1-42

**Fehler! Textmarke nicht
definiert.**⁵²**Fehler! Textmarke
nicht definiert.**¹¹¹

- C. Reichardt,
Chem. Unserer Zeit **15** (1981) 139-148
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹²⁶**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁴³**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁴³
- RÖMPP
"Römpf Chemie Lexikon", Band 1 (1989), 2 (1990), 3 (1990),
4 (1991), 5 (1991), 6 (1992), 9. Aufl.,
Georg-Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1989
- ISBN: 3-13-734909-5
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁵**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁵⁵**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁴⁵**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁵⁰
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁷⁹
- ROSS
G. Ross, "Beitrag zur Geschichte der Filtration von Flüssigkeiten",
Dissertation: Frankfurt am Main, 1959
Fehler! Textmarke nicht definiert.²⁰²
- SCHABACK
R. Schaback, "Grundlagen der Informatik für das Nebenfachstudium",
Vieweg-Verlag: Wiesbaden, Braunschweig, 1988
- ISBN: 3-528-06304-1
Fehler! Textmarke nicht definiert.²⁵
- SCHWEDT
G. Schwedt, "Chromatographische Trennmethode", 3. Aufl.,
Georg Thieme-Verlag: Stuttgart, 1994
- ISBN: 3-13-576403-6
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁷⁰**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁷²**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁹⁸**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁹⁹
- R. W. Soukup,
Chem. Unserer Zeit **17** (1983) 129-134
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁴³**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁴⁴**Fehler!**
Textmarke nicht definiert.¹⁴⁴
- Boon K. Teo,
Inorg. Chem. **23** (1984) 1251-1257
Fehler! Textmarke nicht definiert.⁶⁷
- THOMAS -ROBINSON
E. L. Thomas, H. A. Robinson, "Improving Reading in Every Class: A
Sourcebook for Teachers", Allyn and Bacon: Boston, 1972
Fehler! Textmarke nicht definiert.¹

J. Tyson,

J. Phys. Chem. **86** (1982) 3006-3012

Fehler! Textmarke nicht definiert.⁴⁰**Fehler! Textmarke nicht definiert.**⁵²

WEDLER

G. Wedler, "Lehrbuch der physikalischen Chemie", 2. bearb. erw.

Aufl., VCH: Weinheim, Deerfield Beach (Florida), 1985

- ISBN: 3-527-26317-9

Fehler! Textmarke nicht definiert.⁴⁸**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹¹¹**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁴⁸**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁴⁹**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁵³**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹⁷⁰

WEISBERG

R. W. Weisberg, "Kreativität und Begabung",

Spektrum-der-Wissenschaft-Verlag: Heidelberg, 1989

- ISBN: 3-89330-698-6

Fehler! Textmarke nicht definiert.⁴

G. Zadel, C. Eisenbraun, G.-J. Wolf, E. Breitmaier,

Angew. Chem. **106** (1994) 460-463

Fehler! Textmarke nicht definiert.¹⁸**Fehler! Textmarke nicht definiert.**¹³⁷

Lebenslauf

Am 25. August 1965 wurde ich als zweites Kind des Landwirts Heinz Porth und seiner Frau Elli, geb. Beckmann, in Stelle, Kreis Harburg, geboren. Von Sommer 1971 bis Sommer 1975 besuchte ich die Grundschule in Borstel und von Sommer 1975 bis Sommer 1984 das allgemein-bildende Gymnasium in Winsen/Luhe. Meine schulische Ausbildung schloß ich am 19. Juni 1984 mit dem Abitur ab.

Seit dem Wintersemester 1984/85 studierte ich in Göttingen Chemie im Diplomstudengang. Im Sommer 1988 legte ich die Vordiplomsprüfungen zu diesem Fach ab. Daneben studierte ich Mathematik und Informatik, ohne in diesen Fächern eine Prüfung abzulegen. Die theoretische Diplomarbeit zum Thema "Korrelation der Bindungsordnungen mit den Bindungsstärken und den Bindungswinkeln bei Polyoxometallaten" fertigte ich am Institut für Anorganische Chemie bei Privatdozent Dr. K. H. Tytko an. Im Februar 1991 schloß ich das Chemiestudium mit dem Diplomexamen ab.

Die vorliegende Dissertation wurde ebenfalls am Institut für Anorganische Chemie bei Privatdozent Dr. K. H. Tytko angefertigt. Während dieser Zeit war ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Anorganisch-Chemischen Praktikum für Biologen tätig.

Neuorientierung der Chemie
durch die Definition der
Experiment-orientierten Reaktionsgleichung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dieter Porth
aus Stelle (Kreis Harburg)

Göttingen 1994

D 7

Referent: Privatdozent Dr. K. H. Tytko

Korreferent: Professor Dr. H. G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung : 24. Januar 1995

Meinem Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. K. H. Tytko, danke ich für die stete Anteilnahme an meinen Forschungen, für anregende Diskussionen und für die jahrelange Geduld, die ich auch brauchte, um mir über das Thema meiner Dissertation klar zu werden.

Herr Dr. D. Buß danke ich für zahlreiche Diskussionen und für seine Anregung zur Kodierung des Indices der Reaktionstemperatur.

Aus der Abteilung danke ich Frau Fischer und Herrn Althoff für viele Diskussionen und ihre Fähigkeit, sich neue Ideen anzuhören und kritisch zu hinterfragen.

Auch seien an dieser Stelle die zahlreichen Biologie-Studenten erwähnt, die ich während der Jahre im Anorganisch-Chemischen Praktikum betreuen durfte, und die – ohne es zu wissen – durch ihre Fragen mit zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

And last but not least sei hier ganz besonders meiner Frau Nicole sowie meinen beiden Kindern Tamara und Konstantin dafür gedankt, daß sie mir immer wieder die Kraft und den Mut gaben, die Forschungen jeden Tage ein kleines Stück voranzutreiben.

Meinem lieben Sohn
Konstantin
und meiner lieben Tochter
Tamara

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
1.1. Formale Struktur dieser Arbeit	1
1.2. Mein Weg zur Experiment-orientierten Reaktionsgleichung	3
1.3. Aufgabenstellung	11
 2. ALLGEMEINES ZUR DEFINITION DER EXPERIMENT-ORIENTIERTEN REAKTIONSGLEICHUNG	 13
2.1. Anspruch der Reaktionsgleichung in der Chemie	13
2.2. Kontextabhängigkeit der Form von Reaktionsgleichungen	19
2.3. Aufbau und Form einer allgemeinen Reaktionsgleichung	22
2.3.1. Konventionen für die Beschreibung der syntaktischen Regeln einer formalen Sprache	22
2.3.2. Definition des formalen Aufbaus von Reaktionsgleichungen	27
 3. SYNTAX UND SEMANTIK DER FUNKTIONALEN ELEMENTE IN DER REAKTIONSGLEICHUNG	 30
3.1. Reaktionspfeile	30
3.1.1. Beispiel für die Anwendung des Koppelpfeils	32
3.2. Stöchiometrische Koeffizienten	37
3.2.1. Vorschlag: Der relative empirische Koeffizient	41
3.3. Molekülformeln	48
3.4. Hinweise zur Konstruktion von Polyederformeln	56
3.4.1. Konstruktion einfacher Bausteinpolyeder	58
3.4.2. Konstruktion eines Clusterpolyeders	60
3.4.3. Konstruktion eines Koordinationspolyeders	63
3.4.4. Vorschlag: Definition des Konnektivitätspolyeders	66
3.5. Vorschlag: Definition der Lewis-Kurzformel	72
3.6. Vorschlag: Reihenfolge der Molekülformeln und ein neues Verknüpfungs- zeichen	85

4. SYNTAX UND SEMANTIK DER OPTIONALEN ELEMENTE IN DER REAKTIONSGLEICHUNG	92
4.1. Phasenangaben zu den Molekülen	92
4.1.1. Begründung der neuen Definition der kolloidalen Phase	97
4.2. Parameter für thermodynamische, kinetische und andere experimentelle Rahmenbedingungen	100
4.3. Reaktionsfolgen und bilanzierte Reaktionsgleichungen	103
4.4. Reaktionsbedingungen	114
4.4.1. Neues Notationsschema für die Reaktionsbedingungen	120
4.4.1.1. Notationsschema der Booleschen Reaktionsbedingungen	123
4.4.1.2. Notationsschema der metrischen Reaktionsbedingungen	128
4.4.1.3. Notationsschemata der Lösungsmittel	130
5. SYNTAX UND SEMANTIK DER NEUEN ANGABEN IN DER EXPERIMENT-ORIENTIERTEN REAKTIONSGLEICHUNG	150
5.1. Gründe für die Berücksichtigung der Trennmethodik und der Identifizierung in der Reaktionsgleichung	150
5.2. Notation der Trennmethodik	151
5.2.1. Syntax der Notation der Trennmethodik	152
5.2.2. Definition der charakteristischen Trennzeit	155
5.2.3. Syntax und Semantik der systematischen Notation	164
5.2.4. Symbole gebräuchlicher Trennverfahren in der praktischen Notation	177
5.3. Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden	194
6. NEUORIENTIERUNG DER CHEMIE DURCH DIE EXPERIMENT-ORIENTIERTE REAKTIONSGLEICHUNG?	204
7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	207

8. ANHANG	212
8.1. Abstrahiertes Notationsschema der Identifizierungs- und Charakterisierungsmethoden	212
8.2. Abbildungsverzeichnis	214
8.3. Definitionsverzeichnis	216
8.4. Verzeichnis der Formeln und Ausdrücke	217
8.5. Tabellenverzeichnis	219
8.6. Literatur- und Lehrbuchverzeichnis	220