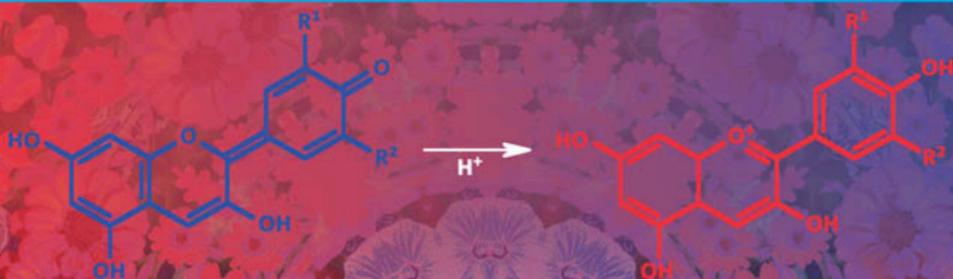


Schrader/Rademacher

# Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie

3. Auflage



de Gruyter

Schrader · Rademacher

---

Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie

3. Auflage



Bernhard Schrader · Paul Rademacher

---

# Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie

3. Auflage



Walter de Gruyter  
Berlin · New York

### *Autoren*

Professor (em.) Dr.-Ing. Bernhard Schrader  
Universität Duisburg-Essen  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
45117 Essen  
bernhard.schrader@uni-duisburg-essen.de

Professor (em.) Dr. rer. nat. Paul Rademacher  
Universität Duisburg-Essen  
Institut für Organische Chemie  
45117 Essen  
paul.rademacher@uni-duisburg-essen.de

Das Buch enthält 77 Abbildungen und 43 Tabellen.

Das Titelbild zeigt die Molekülstruktur von zwei Anthocyanmolekülen, die als Farbstoffe in verschiedenen Pflanzen vorkommen und sich nur um ein Proton unterscheiden. Protonierung oder Deprotonierung sind mit einem Wechsel der Farbe verbunden. Näheres siehe Seite 241.

ISBN 978-3-11-019447-0

### *Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek*

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Gedruckt auf säurefreiem Papier, das die US-ANSI-Norm über Haltbarkeit erfüllt.

© Copyright 2009 by Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 10785 Berlin. – Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen. Printed in Germany.

Satz: META Systems GmbH, Wustermark.

Druck und Bindung: Druckhaus „Thomas Müntzer“ GmbH, Bad Langensalza.

Einbandgestaltung: Martin Zech, Bremen.

## Vorwort zur 3. Auflage

Wer braucht ein *Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie*? Diese Frage mussten sich Verlag und Autoren stellen, als sie sich zu einer Neuauflage entschlossen. Die Antwort war schnell gefunden: „Jeder, der keine Zeit hat, ein *normales* Lehrbuch durchzuarbeiten, um sich einen Überblick über das Sachgebiet zu verschaffen.“ Dazu gehören alle *Einsteiger*, die sich zunächst einmal orientieren wollen, bevor sie sich mit den Details befassen, denn Einzelheiten lassen sich besser verstehen, wenn man sie in den größeren Zusammenhang einordnen kann. Hier richtet sich das Buch also in erster Linie an angehende Chemiker im Bachelor-Studium sowie Biochemiker, Pharmazeuten und Lebensmittelchemiker. Aber auch diejenigen, die sich aus zeitlichen Gründen kein Lehrbuch von in der Regel mehr als tausend Seiten leisten können, gehören zur Zielgruppe des hier präsentierten Werkes. Dies sind Studierende der Lehrämter Chemie sowie benachbarter Fächer wie Biologie und Ökologie und Studierende mit dem Nebenfach Chemie, also Physiker, Biologen, Mediziner, Ingenieure, Landwirte ...

Hinzu kommt ein praktischer Grund: Im Gegensatz zu den z. T. sehr schwerewichtigen und unhandlichen normalen Lehrbüchern kann man ein kurzes „überallhin“ mitnehmen, also auch in der Freizeit bequem zum Studieren benutzen.

Der Forschungs- und Lehrtätigkeit des Erstautors (B. Sch.) entsprechend, enthält das Buch wesentliche Anteile in der Physikalischen, der Theoretischen und der Technischen Chemie, die über das sonst übliche Ausmaß hinausgehen, aber auch den Charakter der Organischen Chemie als Querschnittswissenschaft deutlich machen.

Bei der Aktualisierung des *Kurzen Lehrbuchs der Organischen Chemie* sollte der Charakter des Werks erhalten bleiben: In möglichst knapper, aber anschaulicher Form wird ein Überblick über das Gesamtgebiet der Organischen Chemie, einschließlich der angrenzenden Gebiete wie Biochemie und Makromolekulare Chemie vermittelt. Jedes Kapitel soll in sich möglichst geschlossen sein, also auch unabhängig von den anderen durchgearbeitet werden können. Zahlreiche Querverweise und ein detailliertes Sachregister sowie ein Verzeichnis wichtiger Abkürzungen erleichtern die Orientierung. Jedes Kapitel wird zudem mit einer Zusammenfassung abgeschlossen, in der die wichtigsten Fakten thesenartig aufgeführt sind.

Großer Wert wurde darauf gelegt, den Umfang des Buches nicht wesentlich zu erweitern und den Praxisbezug mit möglichst vielen konkreten Beispielen zu erhalten. Etwas erweitert wurde das 2. Kapitel, das mit der systematischen Orga-

nischen Chemie den wichtigsten Schwerpunkt des Buches bildet. Demgegenüber wurde das Kapitel 6 (Biochemie) um einige Abschnitte gekürzt, da dieses Gebiet zu komplex und umfangreich ist, um hier eine vollständige Übersicht zu bringen. Nach dem Motto „weniger ist mehr“ haben wir hier Schwerpunkte im dem Bereich der Naturstoffe (Kohlenhydrate, Lipide, Proteine, Nucleinsäuren, Steroide, Alkaloide) und wichtiger biochemischer Vorgänge wie Stoffwechsel und Energiegewinnung gebildet.

Auch die Kapitel 3 *Makromolekulare Stoffe* und 4 *Lösemittel, Weichmacher, Grenzflächenaktive Substanzen* wurden geringfügig gekürzt.

Selbstverständlich haben wir die Inhalte des Gesamtwerks aktualisiert.

Bei der Nomenklatur haben wir eine möglichst weitgehende Anpassung an die internationale Form von Verbindungsnamen angestrebt, die mit der Zugehörigkeit zu ihrer Verbindungsklasse besser übereinstimmen als die häufig noch üblichen deutschen Namen. Wir sind sich uns darüber im Klaren, dass dies ein Wagnis darstellt, meinen aber damit den Zugang zur Organischen Chemie zu erleichtern. So wurde für Arene die Endung **-ol** durch **-en** ersetzt; anstelle von Benzol, Toluol, Styrol, Xylol, ... schreiben wir Benzen, Toluen, Styren, Xylen, ... Ähnliches gilt für Terpene, also **Caroten** statt **Carotin**. Aus **Sterinen** wurden **Sterole**, also Cholesterol statt Cholesterin. In gleicher Weise wird in diesem Buch 1,2,3-Propantriol nicht als **Glycerin** sondern als **Glycerol** bezeichnet. Die Vorsilbe **Des-** wurde durch **De-** ersetzt; DNA heißt also Deoxyribonucleinsäure.

Alte Namen, wie z. B. Ethylen, Propylen, Butylen, Propionsäure und Butyraldehyd, wurden durch die systematischen Namen Ethen, Propen, Buten, Propan-säure und Butanal ersetzt. Häufig wird jedoch die ältere Schreibweise im Text erwähnt. Auch werden selbstverständlich übliche Trivialnamen wie Aceton, Anilin, Formaldehyd usw. beibehalten.

Der Wert eines *Kurzen Lehrbuchs* liegt vor allem in der Stoffauswahl. Keineswegs soll der Inhalt mit Einzelfakten überfrachtet werden, andererseits darf aber *nichts Wichtiges* fehlen. Dem weitgefächerten Leserkreis entsprechend, haben wir wohl eher zu viel als zu wenig berücksichtigt, dabei aber unterschiedliche Gewichtung im Druck ausgedrückt.

Frau Dr. Rosemarie Pulz, Universität zu Lübeck, hat das Manuskript vornehmlich unter didaktischen Gesichtspunkten durchgesehen. Wir danken ihr für konstruktive Diskussionen und zahlreiche Änderungsvorschläge. Dem Verlag sind wir vor allem für die sorgfältige Gestaltung der Graphiken dankbar.

Essen, im August 2009

*Paul Rademacher  
Bernhard Schrader*

## Aus dem Vorwort zur 1. Auflage

Die Organische Chemie berührt heute viel mehr als früher das Leben vieler Menschen, auch derjenigen, die nicht auf dem Gebiet der Chemie tätig sind. Ärzte und Biologen betreiben Angewandte Organische Chemie im weitesten Sinne des Wortes. Physiker und Ingenieure, Handwerker, Hausfrauen und Landwirte, aber auch alle Autofahrer sind Verbraucher organisch-chemischer Produkte, und viele Menschen, selbst Journalisten und Juristen befassen sich mit den Problemen, die aus diesem Verbrauch entstehen: Fragen der Rohstoff- und Energieversorgung und des Umweltschutzes. Jeder verantwortliche Mensch sollte daher – neben den Vorzügen – auch die Gefahren kennen, die diese Produkte für ihn selbst und die Umwelt bedeuten können. Darüber hinaus sollte er von den lebenswichtigen chemischen Reaktionen in seinem Körper eine Vorstellung haben – ebenso selbstverständlich wie von der Funktion seines Autos oder seines Fernsehapparates, so wie Einstein es 1930 bei der Eröffnung der Funkausstellung in Berlin ausdrückte:

*Sollen sich auch alle schämen, die gedankenlos sich der Wunder der Wissenschaft und Technik bedienen und nicht mehr davon geistig erfasst haben als die Kuh von der Botanik der Pflanzen, die sie mit Wohlbehagen frisst.*

Essen, im Frühjahr 1979

*Bernhard Schrader*



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen .....	XV
Vorbemerkung .....	XIX

## 1 Grundlagen der Organischen Chemie

1.1	Einleitung .....	1
1.2	Was ist „Organische Chemie“? .....	1
1.3	Atome und Moleküle .....	3
1.4	Atom- und Molekülorbitale .....	6
1.5	Eigenschaften der Atomorbitale und das Periodensystem .....	12
1.6	Eigenschaften der Atome als Folge ihrer Elektronenkonfiguration .....	16
1.7	Chemische Bindungen des Kohlenstoffatoms .....	21
1.8	Molekülgerüste und funktionelle Gruppen organischer Verbindungen, Heteroatome .....	27
1.9	Isomerien .....	31
1.10	Wechselwirkungen zwischen Mehrfachbindungen: Mesomerie, Aromatizität	36
1.11	Dipolmoment, induktive und mesomere Effekte .....	41
1.12	Zwischenmolekulare Kräfte .....	43
1.13	Lichtabsorption und Farbe organischer Verbindungen .....	46
1.14	Chemische Reaktionen, mikroskopisch und makroskopisch betrachtet .....	48
1.14.1	Triebkräfte, Gleichgewichte .....	48
1.14.2	Reaktionsgeschwindigkeit .....	54
1.15	Reaktionen in der Organischen Chemie .....	56
1.15.1	Namen und Definitionen .....	56
1.15.2	Reaktionsmechanismen, Zwischenprodukte .....	60
1.15.3	Nucleophile, Elektrophile, Lösemittel .....	63
1.16	Zusammenfassung .....	64

## 2 Systematische Organische Chemie

2.1	Einleitung .....	67
2.2	Alkane .....	68
2.2.1	Struktur, Nomenklatur .....	68

2.2.2	Physikalische Eigenschaften .....	69
2.2.3	Konformationsisomerie .....	70
2.2.4	Darstellung .....	72
2.2.5	Reaktionen .....	74
2.3	Alkene .....	77
2.3.1	Struktur, Nomenklatur und Eigenschaften .....	77
2.3.2	Darstellung .....	79
2.3.3	Reaktionen .....	80
2.4	Alkine .....	85
2.4.1	Struktur, Nomenklatur und Eigenschaften .....	85
2.4.2	Darstellung .....	86
2.4.3	Reaktionen .....	87
2.5	Fossile Brennstoffe .....	89
2.5.1	Erdgas .....	89
2.5.2	Erdöl .....	90
2.5.3	Kohle .....	92
2.6	Cycloalkane, Cycloalkene, Cycloalkine .....	93
2.6.1	Nomenklatur, Struktur und Isomerie, physikalische Eigenschaften der Cycloalkane .....	93
2.6.2	Darstellung und Reaktionen der Cycloalkane .....	97
2.6.3	Cycloalkene und Cycloalkine .....	98
2.6.4	Bicyclen und Polycyclen .....	100
2.7	Isocyclische aromatische Verbindungen: Arene .....	101
2.7.1	Eigenschaften .....	101
2.7.2	Polycyclische Arene, Fullerene .....	103
2.7.3	Darstellung und Reaktionen .....	105
2.7.4	Wichtige substituierte aromatische Verbindungen .....	108
2.8	Heterocyclische Verbindungen .....	108
2.8.1	Einleitung .....	108
2.8.2	Nomenklatur und Eigenschaften .....	110
2.9	Halogenverbindungen .....	115
2.9.1	Nomenklatur und Eigenschaften .....	115
2.9.2	Darstellung .....	117
2.9.3	Reaktionen .....	118
2.9.4	Anwendungstechnisch wichtige Halogenverbindungen, Umweltprobleme ..	120
2.10	Alkohole, Phenole .....	123
2.10.1	Einleitung .....	123
2.10.2	Struktur, Nomenklatur und Eigenschaften .....	123
2.10.3	Darstellung .....	125
2.10.4	Reaktionen .....	127
2.11	Ether .....	130
2.11.1	Struktur, Nomenklatur und Eigenschaften .....	130
2.11.2	Darstellung und Reaktionen .....	131

2.12	Aldehyde und Ketone .....	132
2.12.1	Nomenklatur und Eigenschaften, Keto-Enol-Tautomerie .....	132
2.12.2	Darstellung .....	136
2.12.3	Reaktionen .....	137
2.13	Carbonsäuren .....	144
2.13.1	Nomenklatur und Eigenschaften .....	145
2.13.2	Darstellung .....	148
2.13.3	Reaktionen .....	149
2.14	Carbonsäurehalogenide .....	150
2.15	Carbonsäureester .....	151
2.15.1	Nomenklatur und Eigenschaften .....	151
2.15.2	Synthesen mit Malonester und Acetessigester .....	153
2.15.3	Claisen-Esterkondensation .....	155
2.16	Carbonsäureanhydride .....	156
2.17	Carbonsäureamide .....	157
2.18	Derivate der Kohlensäure .....	158
2.19	Amine .....	159
2.19.1	Einleitung .....	159
2.19.2	Struktur, Nomenklatur und Eigenschaften .....	160
2.19.3	Darstellung .....	162
2.19.4	Reaktionen .....	163
2.20	Nitroverbindungen .....	165
2.21	Organische Schwefelverbindungen .....	166
2.21.1	Thiole und ihre Oxidationsprodukte .....	166
2.21.2	Weitere organische Schwefelverbindungen .....	167
2.22	Organische Verbindungen mit anderen Elementen, metallorganische Verbindungen .....	168
2.23	Kombinationen funktioneller Gruppen .....	169
2.24	Zusammenfassung .....	171

### 3 Makromolekulare organische Stoffe

3.1	Einleitung .....	173
3.2	Historisches .....	174
3.3	Struktur und Eigenschaften .....	175
3.4	Synthese .....	180
3.5	Polymerisationsprodukte .....	183
3.5.1	Kohlenwasserstoffe .....	187
3.5.2	Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen .....	191
3.5.3	Polykondensations- und Polyadditionsprodukte .....	196

## XII | Inhaltsverzeichnis

3.6	Umwandlungsprodukte von Naturstoffen .....	205
3.6.1	Cellulose und Cellulosederivate.....	205
3.6.2	Abgewandelte Eiweißstoffe .....	207
3.7	Spezielle Anwendungen und neuere Entwicklungen von makromolekularen organischen Stoffen.....	207
3.8	Zusammenfassung.....	213

### 4 Lösemittel, Weichmacher, grenzflächenaktive Substanzen

4.1	Einleitung .....	215
4.2	Allgemeines .....	215
4.3	Lösemittel.....	219
4.4	Weichmacher .....	221
4.5	Grenzflächenaktive Substanzen (Tenside).....	222
4.5.1	Stabile Aggregate von Molekülen unterschiedlicher Natur.....	222
4.5.2	Molekülstruktur grenzflächenaktiver Substanzen .....	225
4.5.3	Waschmittel (Detergenzien) und Emulgatoren .....	227
4.5.4	Schmierstoffe .....	228
4.5.5	Flotationshilfsmittel .....	229
4.5.6	Umweltbelastung durch Detergenzien, Eutrophierung.....	230
4.6	Zusammenfassung.....	231

### 5 Organische Farbstoffe

5.1	Einleitung .....	233
5.2	Physikalische Eigenschaften .....	233
5.3	Struktur und Eigenschaften .....	236
5.3.1	Farbtragende Gruppierungen (Chromophore).....	237
5.3.2	Verbindung von Farbstoffen mit Textilfasern .....	243
5.4	Chemilumineszenz .....	245
5.5	Zusammenfassung.....	246

### 6 Biochemie: die organische Chemie der Organismen

6.1	Einleitung .....	247
6.2	Allgemeines .....	248
6.3	Kohlenhydrate .....	249
6.3.1	Monosaccharide.....	250
6.3.2	Di-, Oligo- und Polysaccharide .....	255
6.4	Aminosäuren, Peptide, Proteine .....	259
6.4.1	Einleitung .....	259

6.4.2	Aminosäuren .....	259
6.4.3	Peptide und Proteine .....	263
6.5	Nucleoside, Nucleotide, Nucleinsäuren .....	269
6.5.1	Struktur und Funktion der Nucleinsäuren .....	269
6.5.2	Molekulare Struktur der DNA .....	272
6.5.3	Transkription und Übersetzung der genetischen Information: Proteinbiosynthese .....	274
6.6	Lipide .....	279
6.7	Terpene und Steroide .....	281
6.8	Alkaloide .....	283
6.9	Weitere biochemisch wichtige Verbindungen .....	287
6.10	Biokatalysatoren und Wirkstoffe .....	288
6.10.1	Enzyme .....	289
6.10.2	Vitamine .....	294
6.10.3	Hormone .....	296
6.10.4	Antibiotika .....	300
6.10.5	Chemotherapeutika .....	303
6.10.6	Toxine .....	304
6.11	Prinzipien des Stoffwechsels und des Energiehaushalts .....	307
6.11.1	Allgemeines .....	307
6.11.2	Verflechtung der Stoffwechselvorgänge, Ernährung .....	310
6.11.3	Abbau der Kohlenhydrate: Glycolyse, Citronensäurezyklus und Atmungskette .....	312
6.11.4	Aminosäure- und Proteinstoffwechsel .....	315
6.12	Zusammenfassung .....	316

## 7 Analytik organischer Verbindungen

7.1	Einleitung .....	319
7.2	Reinigung, Trennung, Anreicherung .....	320
7.3	Kenngrößen zur Charakterisierung von Substanzen .....	320
7.4	Ermittlung der elementaren Zusammensetzung reiner Verbindungen .....	321
7.5	Ermittlung der Molmasse .....	323
7.6	Ermittlung der Molekülstruktur .....	323
7.7	Chromatographie .....	324
7.8	Spektroskopische Methoden .....	328
7.8.1	Schwingungsspektroskopie: Infrarot- und Raman-Spektroskopie .....	331
7.8.2	UV-Spektroskopie .....	335
7.8.3	NMR-Spektroskopie .....	338
7.8.4	ESR-Spektroskopie .....	342
7.8.5	Massenspektrometrie .....	343
7.8.6	Optische Rotationsdispersion, Circular dichroismus .....	345

7.9	Methoden der Strukturanalyse.....	345
7.9.1	Mikrowellenspektroskopie .....	346
7.9.2	Elektronenbeugung.....	347
7.9.3	Röntgenstrukturanalyse.....	347
7.9.4	Neutronenbeugung .....	348
7.10	Weitere physikalische Methoden.....	348
7.10.1	Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment .....	348
7.10.2	Brechungsindex, Polarisierbarkeit .....	349
7.10.3	Photoelektronenspektroskopie.....	350
7.11	Verwendung von Isotopen in der organischen Analytik .....	350
7.12	Zusammenfassung.....	351
	Weiterführende Literatur.....	353
	Sachregister.....	355

# Abkürzungen

Abkürzungen für Aminosäuren siehe Tabelle 6.2 (Seite 261)

A	Adenin
ADP	Adenosin-5'-diphosphat
AMP	Adenosin-5'-monophosphat
AF	Aramidfaser
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
AO	Atomorbital
ap	antiperiplanar
ASS	Acetylsalicylsäure (Aspirin)
ATP	Adenosin-5'-triphosphat
BPA	Bisphenol A
BTX	Benzen, Toluol, Xylen
C	Cytosin
cAMP	3',5'-cyclo-AMP, cyclisches Adenosinmonophosphat
CD	Circulardichroismus
CMC	Carboxymethylcellulose
CN	Chloracetophenon
CoA	Coenzym A
CS	(2-Chlorbenzyliden)malonsäuredinitril
CW	Elektromagnetische Welle mit konstanter Amplitude und Frequenz (engl. <i>continuous wave</i> )
DC	Dünnschichtchromatographie
DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan (Dichlordiphenyltrichlorethan)
DK	Dielektrizitätskonstante
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Deoxyribonucleinsäure, Desoxy...
Dopa	3,4-Dihydroxyphenylalanin
EI	Elektronenstoßionisation
EP	Epoxid
EPS	expandierbares Polystyren
ESI	Elektrosprayionisation
FAD	Flavin-adenin-dinucleotid

FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FT	Fourier-Transformation
G	Guanin
GABA	4-Aminobuttersäure (engl. <i>γ-aminobutyric acid</i> )
GC	Gaschromatographie
GDP	Guanosin-5'-diphosphat
GTP	Guanosin-5'-triphosphat
HDPE	Polyethen hoher Dichte (Hart-PE, engl. <i>high-density PE</i> )
HEMA	(2-Hydroxyethyl)methacrylat
HDL	Lipoprotein hoher Dichte(engl. <i>high-density lipoprotein</i> )
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (engl. <i>high-pressure-(performance) LC</i> )
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (engl. <i>high-resolution mass spectrometry</i> )
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC	Flüssigkeitschromatographie (engl. <i>liquid chromatography</i> )
LDL	Lipoprotein geringer Dichte (engl. <i>low-density lipoprotein</i> )
LDPE	Polyethen niederer Dichte (Weich-PE, engl. <i>low-density PE</i> )
LLDPE	Lineares PE niedriger Dichte (engl. <i>linear low density PE</i> )
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MALDI	Matrix-Laser-Desorptionsionisation (engl. <i>matrix assisted laser desorption ionization</i> )
MC	Methylcellulose
MF	Melamin-Formaldehyd
MO	Molekülorbital
mRNA	Messenger-Ribonucleinsäure
MRT	Magnetresonanztomographie
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MW	Mikrowellen-Spektroskopie
NAD <sup>⊕</sup>	oxidiertes Nicotinamid-adenin-dinucleotid
NADH	reduziertes Nicotinamid-adenin-dinucleotid
NADP <sup>⊕</sup>	oxidiertes Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat
NADPH	reduziertes Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
NOEL	Schwellenwert, unter-schwellige Dosis (engl. <i>no-effect-level</i> )
OLED	organische Leuchtdiode (engl. <i>organic light-emitting diode</i> )
ORD	optische Rotationsdispersion

PA	Polyamid
PAA	Polyacrylsäure
PAB	4-Aminobenzoessäure
PAN	Polyacrylnitril
PAPS	3'-Phosphoadenosin-5'-phosphosulfat
PAS	4-Aminosalicylsäure
PB	Polybuten
PBD	Polybutadien
PC	Polycarbonat
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCR	Polymerase-Kettenreaktion (engl. <i>polymerase chain reaction</i> )
PCTFE	Polychlortrifluorethen
PE	Polyethen
PET	Polyethenterephthalat
PF	Phenol-Formaldehyd
PFT	Perfluoriertes Tensid
PIB	Polyisobuten
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethen
PP	Polypropen
ppb	parts per billion (Teile pro Milliarde)
ppm	parts per million (Teile pro Million)
ppt	parts per trillion (Teile pro Billion)
PS	Polystyren, Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethen
PUR	Polyurethan
PVA	Polyvinylacetal
PVAC	Polyvinylacetat
PVAL	Polyvinylalkohol
PVB	Polyvinylbutanal, Polyvinylbutyraldehyd
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QH <sub>2</sub>	reduziertes Coenzym Q (Ubichinon)
Q	oxidiertes Coenzym Q (Ubichinon)
RME	Rapsölmethylester
RNA	Ribonucleinsäure
sc	synclinal
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
SI	Silicon
T	Thymin
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlor[1,4]dibenzodioxin (Seveso-Gift)

THF	Tetrahydrofuran
TNT	2,4,6-Trinitrotoluen
TOF	Flugzeit-Analysator (engl. <i>time of flight analyzer</i> )
TPS	Tetrapropylenbenzensulfonat
tRNA	Transfer-Ribonucleinsäure
U	Uracil
UF	Harnstoff-Formaldehyd
UV	Ultraviolett

# Vorbemerkung

Hinweise auf andere Textstellen werden durch die Dezimalgliederung der Kapitel und Abschnitte in Klammern gegeben, zum Beispiel (▶ 6.7.1).

Abbildungen und Tabellen sind in jedem Kapitel neu durchnummeriert. Hinweise darauf lauten (▶ Abb. 6.15) bzw. (▶ Tab. 4.2).

Merksätze, wichtige Ergebnisse, Regeln oder Definitionen sind durch einen blau umrandeten Kasten mit einem blauen Balken am linken Rand gekennzeichnet.

Beispiele, Kommentare und Ausarbeitungen, die nicht zum laufenden Text gehören, werden in blau hinterlegten Kästen ohne Rand gedruckt.

Für Anfänger können diese Textstellen sowie Teile des ersten Kapitels schwer verständlich sein. Sie können zunächst ausgelassen werden, da sie für das Verständnis der folgenden Kapitel nicht unbedingt erforderlich sind.

Bei Dezimalzahlen wird das Komma als Trennzeichen verwendet. Zur Gliederung von längeren Ziffernfolgen in Dreierblöcke (Tausendertrennung) dienen Punkte.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Das vorliegende Buch wurde sorgfältig abgefasst. Dennoch übernehmen Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler in keinem Fall irgendeine Haftung.



# 1 Grundlagen der Organischen Chemie

## 1.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Moleküle aus denen der Atome hergeleitet. Dann wird gezeigt, wie sich die – makroskopisch sichtbaren – physikalischen und chemischen Eigenschaften der organischen Stoffe durch das Zusammenwirken der mikroskopischen Charakteristika einer riesigen Zahl von Molekülen erklären lassen.

Nur wenige verschiedene Bausteine sind erforderlich, um die große Vielfalt der organischen Stoffe aufzubauen.

## 1.2 Was ist „Organische Chemie“?

**Chemie** ist die Lehre von den Stoffen und ihren Umwandlungen.

Der Name **Organische Chemie** grenzte ursprünglich die Chemie des Pflanzen- und Tierreichs von der Anorganischen Chemie, der Chemie des Mineralreichs, ab. Man nahm nämlich – bis ca. 1850 – an, dass organische Substanzen nur von der lebenden Zelle unter Mitwirkung einer besonderen Lebenskraft aufgebaut werden könnten. Auch nachdem F. Wöhler 1824 die Säure des Sauerklees, die Oxalsäure, und 1828 den Harnstoff aus anorganischen Stoffen synthetisiert und dadurch diese Vermutung widerlegt hatte,\* blieb man bei dieser Abgrenzung. Zwar gelten für den gesamten Bereich der Chemie die gleichen Naturgesetze; die Aufteilung in **Organische Chemie, die Chemie der Kohlenstoffverbindungen,** und **Anorganische Chemie, die Chemie aller anderen Elemente,** ist jedoch auch heute aus mehreren Gründen sinnvoll:

- Ein Kohlenstoffatom kann sich mit bis zu vier weiteren Kohlenstoffatomen verbinden, die ihrerseits mit weiteren Kohlenstoffatomen verknüpft sein können. Die Größe der aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Moleküle ist praktisch nicht begrenzt. In diesen Molekülen können die Kohlenstoffatome zu unterschiedlich langen und verzweigten Ketten und zu Ringen oder Ringsysteme-

---

\* Wöhler schrieb an Berzelius: „... ich muss Ihnen sagen, dass ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Thier, sey es Mensch oder Hund, nöthig zu haben.“

men zusammengefügt sein. Atome anderer Elemente können sich nicht so vielfältig zu stabilen Verbindungen verknüpfen.

- Am Aufbau der organischen Verbindungen sind – außer Kohlenstoff – nur wenige andere Elemente beteiligt. Dies sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und seltener die Halogene, sowie Schwefel und Phosphor. Infolge der mannigfaltigen Verknüpfungsmöglichkeiten dieser Elemente kennt man heute (Dezember 2008) über 40 Millionen verschiedene Kohlenstoffverbindungen. Das sind weitaus mehr als die Anzahl der bekannten Verbindungen aller anderen Elemente zusammen.
- Im Gegensatz zu vielen anorganischen Verbindungen zeigen die Kohlenstoffverbindungen im Allgemeinen keine Neigung zur Dissoziation in Ionen, d. h. zum Zerfall in geladene Teilchen.
- Die meisten organischen Verbindungen *zersetzen* sich bei Temperaturen im Bereich 200–500 °C, und sie *verbrennen* bei Gegenwart von Sauerstoff. Anorganische Verbindungen sind oft thermisch beständiger und meistens nicht brennbar.

Die Oxide des Kohlenstoffs, die Carbonate, die Carbide und die Cyanide rechnet man zum Gebiet der Anorganischen Chemie.

Die **Chemie der Lebensvorgänge** – ein sehr wichtiges Gebiet der Organischen Chemie – wird heute als **Biochemie** bezeichnet.

### Geschichte der Organischen Chemie

Die **Organische Chemie** ist als eine Teildisziplin der Chemie im später 18. und im frühen 19. Jahrhundert entstanden. Der schwedische Chemiker T. Bergman unterschied im Jahre 1780 erstmals die Anorganische und die Organische Chemie, und sein Landsmann J. J. Berzelius veröffentlichte in seinem Lehrbuch von 1827 die erste eigenständige Abhandlung über organische Verbindungen.

Von den Verbindungen, die man heute als *organisch* bezeichnet, haben schon viele existiert, bevor das Leben auf der Erde begann. Die Untersuchung der organischen Verbindungen hinkte weit hinter derjenigen der anorganischen her, weil die natürlich vorkommenden organischen Stoffe viel komplizierter aufgebaut sind, ihre Reaktionen daher viel schwerer zu verstehen waren und weil sie gewöhnlich nicht in reiner Form, sondern in komplexen Gemischen vorliegen, die nicht so leicht zu trennen sind wie anorganische Gemische. So wurden früher z. B. Holz und Gummi als typische organische Verbindungen angesehen.

Schon seit dem Altertum wurden bestimmte organische Verbindungen wie Wein, Essig und einige organische Farbstoffe verwendet. Um 300 wurde in Indien Rohrzucker als eine der ersten organischen Verbindungen in reiner Form isoliert. Im 16. Jahrhundert folgten Benzoesäure und Bernsteinsäure, im 17. Jahrhundert Methanol, Traubenzucker und Milchsäure, im 18. Jahrhundert zahlreiche weitere wie Diethylether, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Harnsäure, Harnstoff, Zitronensäure, Äpfelsäure, Acetaldehyd und 1,2,3-Propantriol (Glycerol).

Viele wichtige **Synthesemethoden** wurden in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entwickelt.

In den Jahren 1858–1865 ermöglichte A. Kekulé's Strukturtheorie die Aufstellung der noch heute üblichen **Strukturformeln**. Und 1874 entwickelten J. H. van't Hoff und

J. A. LeBel das **Tetraedermodell des vierbindigen Kohlenstoffatoms**. Dies ermöglichte Stereoformeln für die räumliche Gestalt von Molekülen. Im 20. Jahrhundert folgten physikalische Methoden zur Strukturanalyse und die Deutung der chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage.

Die Aufklärung des Verlaufs organischer Reaktionen und die Reaktionsmechanismen wie  $S_N1$ ,  $S_N2$ ,  $E1$ ,  $E2$ ,  $A_E$ , gehen auf C. K. Ingold, seit etwa 1930, zurück.

Besondere Probleme bereitet die Organische Chemie auf Grund ihrer Stoffvielfalt mit häufig komplexen Strukturen, deren Kenntnis zum Verständnis ihrer Eigenschaften erforderlich ist. Die Reaktionen organischer Verbindungen können sehr kompliziert und für Anfänger schwer verständlich sein.

Hinzu kommen Nomenklaturprobleme. Die systematischen Namen, insbesondere größerer Verbindungen, sind oft umständlich und unhandlich. Deshalb gibt es kein einheitliches Nomenklatursystem für alle Substanzen, sondern für viele Verbindung sind mehrere verschiedene Namen, einschließlich Trivialnamen, traditionellen (historischen) und Handelsnamen, häufig auch Abkürzungen, im Gebrauch. So bezeichnen beispielsweise 2-Acetoxybenzoesäure, Acetylsalicylsäure, ASS und Aspirin dieselbe Verbindung (► 2.7.4).

## 1.3 Atome und Moleküle

In diesem Abschnitt werden wichtige Begriffe und Tatsachen zur Natur der Atome und Moleküle erklärt. Darauf aufbauend erläutert der nächste Abschnitt (1.4) die Valenzelektronenhülle, den Träger der chemischen Eigenschaften.

Alle irdische Materie ist aus **Atomen** aufgebaut. Man bezeichnet die Stoffe aus gleichartigen Atomen als elementare Stoffe oder einfach **Elemente**. Chemische **Verbindungen** bestehen aus Atomen, die durch chemische Bindungen verknüpft sind. Mit Hilfe **chemischer Reaktionen** lassen sich Moleküle aus Atomen aufbauen, in andere Moleküle umwandeln oder in Atome zerlegen.

Ein **Atom** besteht aus dem **Atomkern** und der **Elektronenhülle**. Unter Bedingungen, wie sie auf der Erde herrschen, sind die Atomkerne stets von Elektronen umgeben. Ausnahmen bilden die bei radioaktiven Prozessen entstehenden Spaltprodukte, z. B.  $\alpha$ -Teilchen und Protonen (Helium- bzw. Wasserstoffkerne). Die Atomkerne sind positiv geladen und vereinigen praktisch die gesamte Masse der Atome in sich. Die Elektronenhülle ist negativ geladen und besitzt nur eine sehr geringe Dichte. Der Durchmesser der Atomkerne ist von der Größenordnung  $10^{-15}$  m, derjenige der Elektronenhülle ist 100.000-mal größer: etwa  $10^{-10}$  m (Größenvergleich: Stecknadelkopf und Kuppel des St. Peters-Doms in Rom).

Die **Atomkerne** sind aus **Protonen** und **Neutronen** zusammengesetzt. Beide haben nahezu die gleiche Masse; sie unterscheiden sich aber durch die Ladung: nur das Proton ist elektrisch geladen – es trägt eine positive Elementarladung. Ihr Betrag ist gleich der (negativen) Ladung eines Elektrons.

Die Masse des Protons beträgt 1,00728, die des Neutrons 1,00866 und die des Elektrons 0,00055 Atom-Masseneinheiten.

Die **Atom-Masseneinheit**  $u$  ist definiert als  $1/12$  der Masse des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$ ;  $1u = 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1 \text{ Da}$  (Dalton).

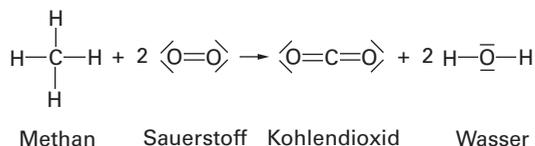
Eine **Elementarladung**, d. h. die positive Ladung des Protons und die negative des Elektrons, ist gleich  $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$ . Die Anzahl der Elementarladungen im Kern eines Atoms wird auch Kernladungs- oder **Ordnungszahl** genannt, sie ist gleich der Anzahl der Protonen im Kern. Ein Atom im elementaren Zustand ist elektrisch neutral, da es in seiner Elektronenhülle genauso viele Elektronen besitzt, wie die Ordnungszahl seines Kerns angibt. Die Anzahl der Elektronen in der Hülle ist also gleich derjenigen der Protonen im Kern.

Die Atome in **Molekülen** sind durch **chemische Bindungen** (► 1.6, 1.7) miteinander verknüpft. In Molekülen bestehen chemische Bindungen aus Elektronen, die gleichzeitig der Elektronenhülle beider beteiligten Atome angehören.

Die chemischen Bindungen bewirken, dass die Energie zweier gebundener Atome um die sog. **Bindungsenergie** niedriger ist als diejenige der einzelnen, nicht gebundenen Atome.

**Chemische Reaktionen** sind Vorgänge, bei denen chemische Bindungen gelöst oder geknüpft werden.

Chemische Reaktionen verändern die Verteilung der Elektronen in den Hüllen der beteiligten Moleküle und Atome, wie zum Beispiel bei der Verbrennung von Methan:



In dieser Reaktionsgleichung symbolisiert jeder Strich ein **Valenzelektronenpaar**.

Von der Elektronenanordnung in der Hülle eines Atoms hängt es ab, ob es als einzelnes, elektrisch geladenes Teilchen, als **Ion**, stabiler ist oder eher als Bestandteil eines **Moleküls** oder eines **Kristallgitters**. Auch die Eigenschaften eines Moleküls werden nur durch seine Elektronenhülle bestimmt, die ja aus der Elektronenhülle aller beteiligten Atome entsteht. Die chemischen Reaktionen eines Elements oder einer Verbindung sind, wie wir im Einzelnen noch sehen werden, ein makroskopisch sichtbarer Ausdruck der mikroskopischen Eigenschaften der Elektronenhülle der beteiligten Atome.

Die **Atomkerne** haben nur insofern einen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Atome und Moleküle, als sie die Anzahl der Elektronen festlegen, die in der Elektronenhülle vorhanden sein müssen, damit Atome und Moleküle elektrisch neutral werden.

Die Anzahl der Elektronen im neutralen Atom allein bestimmt dessen chemische Eigenschaften.

Dies wird noch in den Abschnitten 1.6 und 1.7 eingehender erklärt.

Die Anzahl der **Neutronen** im Kern hat keinen wesentlichen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften, da nur die Anzahl der Protonen im Kern, die Ordnungszahl, ein Element charakterisiert. Atome mit der gleichen Zahl von Protonen, aber mit verschiedener Zahl von Neutronen im Kern gehören zum gleichen Element, obwohl sie verschiedene Masse besitzen. Sie heißen **Isotope** (isotope Atome). Zum Beispiel können in einem Atomkern sechs Protonen gemeinsam mit sechs, sieben oder acht Neutronen angeordnet sein. Ein Kern mit der Kernladung sechs gehört zum Element Kohlenstoff – es gibt also die Kohlenstoffisotope mit der Masse von ca. 12, 13 und 14 Atom-Masseneinheiten.

Bei manchen Reaktionen und Eigenschaften der Atome und Moleküle hat die Masse einen Einfluss. Dann geben isotope Atome Anlass zu sog. **Isotopeneffekten**. Diese werden in diesem Buch nicht näher behandelt.

Die Ordnungszahl wird einem Elementsymbol als linker Subskript angefügt:  ${}_6\text{C}$ , die Masse als linker Superskript:  ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{14}_6\text{C}$ . Als rechten Subskript gibt man die Anzahl der gleichen Atome in einem Molekül an (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_6$  für Benzen) und als rechten Superskript die Ladung des Atoms oder seinen Zustand, den Radikal- ( $\cdot$ ), Anregungs- ( $*$ ) oder den Übergangszustand ( $\ddagger$ ) bei einer Reaktion. Beispiele: Chloridanion  $\text{Cl}^\ominus$ , Chlorradikal (Atom)  $\text{Cl}^\cdot$ , Wasserstoffkation (Proton)  $\text{H}^\oplus$ .

Das für den analytisch arbeitenden Chemiker wichtige **Atomgewicht**, oder die relative **Atommasse**, ist der Durchschnittswert der relativen Masse der in der Natur auftretenden Mischung von Isotopen Atomen des betreffenden Elements, bezogen auf die Masse des Kohlenstoffisotops  ${}^{12}\text{C} = 12,00000$  (► Tabelle 1.2).

Auf der Erde kommen fast alle Elemente mit den Ordnungszahlen 1–92 natürlich vor; einige wenig stabile Elemente mit höherer Ordnungszahl wurden mit den Verfahren der Kernphysik künstlich erzeugt.

Die Atome der natürlichen Elemente haben eine Hülle aus 1–92 Elektronen. Schon im Jahre 1869 hatten unabhängig voneinander J. L. Meyer und D. I. Mendelejew festgestellt, dass sich bestimmte Eigenschaften der Elemente mit steigendem Gewicht periodisch wiederholen. In den Jahren 1910–1930 erkannte man, wie diese Periodizität und überhaupt das chemische Verhalten von Elementen und Verbindungen von der Elektronenhülle der Atome bestimmt werden (► 1.4, 1.5).

Bei mehratomigen Gebilden ergibt sich deren Masse aus der Summe der Massen ihrer Atome; Moleküle sind also durch ihr **Molekulargewicht** oder ihre **Molekülmasse** (► 7.5) charakterisiert.

## 1.4 Atom- und Molekülorbitale

E. Rutherford untersuchte 1911 die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen (Heliumkernen) an den Atomen von Metallfolien. Da nur relativ wenige  $\alpha$ -Teilchen aus ihrer Bahn abgelenkt wurden, schloss er daraus, dass der Atomkern im Vergleich zur Elektronenhülle äußerst klein sein muss.

N. Bohr erklärte 1913 diesen Befund mit Hilfe des Planetenmodells des Atoms: Wie Planeten umkreisen die Elektronen den Kern auf Bahnen, die dadurch bestimmt sind, dass die Zentrifugalkraft entgegengesetzt gleich ist der anziehenden Kraft zwischen dem positiv geladenen Kern und den negativ geladenen Elektronen. Mit Hilfe des **Bohr'schen Atommodells** ließen sich wesentliche Eigenschaften der Atomspektren erklären. Trotzdem ist dieses Modell jedoch nicht stichhaltig: Ein Gebilde, bei dem eine negative Ladung um eine positive periodisch kreist, muss – wie die Dipolantenne eines Rundfunksenders – elektromagnetische Strahlung aussenden. Dadurch müsste die kinetische Energie des Elektrons solange abnehmen, bis es in den Kern stürzt. Tatsächlich sind die Elektronenbahnen jedoch stabil! Diese Tatsache kann das Bohr'sche Atommodell nicht erklären.

Entdeckungen von L. de Broglie und W. Heisenberg zum **Welle-Teilchen-Dualismus** lösten das Rätsel. Schon 1905 hatte A. Einstein gezeigt, dass Licht – eine Erscheinungsform elektromagnetischer Wellen – ebenfalls Eigenschaften von Materieteilchen, sog. **Quanten**, zeigt. In seiner Doktorarbeit erklärte de Broglie 1924, dass andererseits Materieteilchen die Eigenschaften von Wellen haben. Sie werden tatsächlich – wie Wellen – gebeugt! Die Wellenlänge  $\lambda$  eines Teilchens ist umgekehrt proportional seiner Masse  $m$  und seiner Geschwindigkeit  $v$ :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Proportionalitätskonstante ist die **Planck'sche Konstante**  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Js. Die de-Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  ist für Gegenstände des täglichen Lebens viel zu klein, um beobachtbar zu sein. Die Wellenlänge eines scharf getretenen Fußballs ist  $10^{-36}$  m, also viel kleiner als der Durchmesser eines Atomkerns. Dagegen haben jedoch Elektronen unter den Bedingungen in der Elektronenhülle Wellenlängen von ca.  $10^{-10}$  m, also gleich der Größenordnung der Atomdurchmesser. Damit war nahegelegt, dass die **Elektronen in der Umgebung der Atomkerne stehende Wellen bilden**. Da somit keine scharfen Umlaufbahnen existieren, wird auch keine Dipolstrahlung ausgesandt.

W. Heisenberg zeigte 1925 mit Hilfe seiner **Unschärferelation**, dass man Geschwindigkeit  $v$  und Ort  $x$  eines Teilchens nie gleichzeitig beliebig genau angeben kann. Das Produkt der Abweichungen  $\Delta v$  und  $\Delta x$  ist größer oder mindestens gleich  $h/m$ .

$$\Delta v \cdot \Delta x \geq \frac{h}{m}$$

Für ein Elektron bedeutet dies: Falls man  $\Delta x$  exakt auf den Kerndurchmesser begrenzte, so müsste seine Geschwindigkeit so groß sein, dass es den Kern sofort verlassen würde. Die Elektronen in den Atomhüllen können also nicht in den Kern fallen, sie bilden stehende räumliche Wellen im Bereich um den Atomkern.

E. Schrödinger gelang es 1926, die Welleneigenschaften der Materie in Atomen und Molekülen korrekt mathematisch zu beschreiben. Die Lösungen der sog. **Schrödinger-Gleichung** erlauben grundsätzlich die Berechnung aller physikalischen und chemischen Eigenschaften von Atomen und Molekülen. Schrödinger begründete mit dieser Gleichung die Quantenmechanik. Ihre Anwendung auf chemische Probleme ist Gegenstand der **Quantenchemie**. Die Schrödinger-Gleichung ist zwar nur für ganz einfache Gebilde aus Atomkernen und Elektronen exakt lösbar; man verfügt jedoch heute über Näherungsverfahren, die recht genaue Daten auch für größere Moleküle zu berechnen gestatten.

Im Folgenden werden die im Rahmen dieses Buches wichtigsten Aussagen der Quantenchemie beschrieben.

Die zur Hülle eines Atoms gehörenden Elektronen bilden stehende räumliche Wellen mit dem Atomkern als Zentrum. Man bezeichnet sie als **Atomorbitale** (von lat. *orbis*: Kreis, Bahn, Bereich; als Abkürzung verwendet man AO, Mehrzahl AOs). Sie werden durch **Wellenfunktionen**  $\Psi$  mathematisch beschrieben.

Solche Atomorbitale sind in den Abbildungen 1.2 und 1.4 gezeichnet.

Nach einem von W. Pauli gefundenen Prinzip (**Pauli-Verbot**) können jeweils höchstens zwei Elektronen das gleiche Orbital ausbilden, dann müssen sie jedoch entgegengesetzten Spin besitzen.

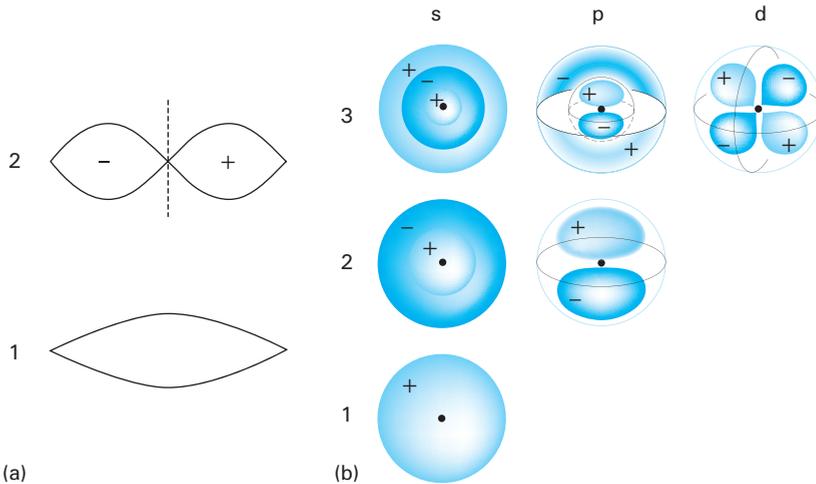
Als **Elektronenspin** bezeichnet man den *Eigendrehimpuls des Elektrons*. Er äußert sich darin, dass einzelne Elektronen sich in einem Magnetfeld wie kleine Magnete verhalten. Zwei Elektronen mit *antiparallelem Spin* in einer Bahn kompensieren ihre magnetischen Eigenschaften.

**Orbitale** unterscheiden sich durch die Anzahl und Form ihrer *Knotenflächen*. Dies kann an einem makroskopischen Analogon verdeutlicht werden (► Abb. 1.1).

#### Stehende Wellen als Modelle für Atomorbitale

Im Zentrum einer gasgefüllten Hohlkugel sei eine Schallquelle (z. B. ein Lautsprecher) angebracht. Falls diese Quelle in alle Richtungen gleich intensiv mit gleicher Phase strahlt, so bilden sich bei bestimmten Frequenzen stehende *Kugelwellen* aus. Zu einem tiefsten Grundton gibt es Obertöne, bei ihnen treten im Inneren des Hohlraums stehende Wellen mit einer oder mehreren *Knotenkugeln* auf. In der Abbildung symbolisiert ein + oder – die relative Schwingungsphase.

Strahlt die Quelle jedoch wie eine Lautsprechermembran in zwei entgegengesetzte Richtungen Wellen mit entgegengesetzter Phase aus, so bildet sich senkrecht zu den Ausstrahlungsrichtungen eine *Knotenebene* aus. Die stehende Welle hat dann eine



**Abb. 1.1** (a) Schwingungen einer Saite.

1 Grundton, 2 Oberton. Mit + und – ist die relative Richtung der Auslenkung in jedem Augenblick der Schwingung gekennzeichnet. ---- bezeichnet den Schwingungsknoten, hier wird die Saite nicht ausgelenkt. Man beobachtet eine „stehende“ Welle.

(b) Stehende Schallwellen in einem gasgefüllten Hohlraum.

Spalte s: Die Schallquelle strahlt in alle Richtungen mit gleicher Phase aus. 1s: Grundton, 2s und 3s: Obertöne. 2s hat eine, 3s zwei Knotenkugeln.

Spalte p: Die Schallquelle strahlt nach oben und unten Wellen mit entgegengesetzter Phase aus. 2p: Grundton, 3p: Oberton. 2p hat eine Knotenebene, 3p eine Knotenebene und eine Knotenkugel.

Spalte d: Die Schallquelle strahlt in einer Ebene in vier zueinander senkrechten Richtungen Wellen mit entgegengesetzter Phasenlage aus. 3d: Grundton. 3d hat zwei senkrecht aufeinander stehende Knotenebenen.

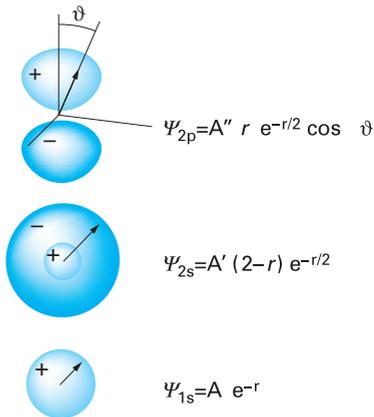
Form ähnlich einer 8. Bei den zugehörigen Obertönen findet man zusätzlich Knotenkugeln.

Schließlich kann man auch ein Lautsprechersystem in das Zentrum der Kugel bringen, das in einer Ebene in vier zueinander senkrechten Richtungen strahlt, wobei die Wellen in jeweils um 90° verschiedenen Richtungen entgegengesetzte Phasenlage zeigen. Jetzt bilden sich stehende Wellen aus, die Ähnlichkeit mit einem Blatt des Glücksklees (Rosette) besitzen. Zwei Knotenebenen stehen nun senkrecht aufeinander.

Die Schrödinger-Gleichung lässt sich für das Wasserstoffatom oder andere Atome mit einem Elektron exakt lösen. Abbildung 1.2 zeigt die Wellenfunktionen  $\Psi_{1s}$ ,  $\Psi_{2s}$  und  $\Psi_{2p}$  und die zugehörige Gestalt der Atomorbitale eines Wasserstoffatoms.

$\Psi_{1s}$  hat keine Knotenfläche,  $\Psi_{2s}$  eine kugelförmige Knotenfläche und  $\Psi_{2p}$  eine ebene Knotenfläche.

Das *Vorzeichen* einer Wellenfunktion ändert sich an einer Knotenfläche. Vorzeichen und Wert der Wellenfunktion haben keine anschauliche Bedeutung; da-



**Abb. 1.2** Wellenfunktionen, welche die Atomorbitale der Elektronen des Wasserstoffatoms beschreiben.

$A$ ,  $A'$  und  $A''$  sind Konstanten,  $r$  ist der Abstand vom Kern, gemessen in Bohr-Radien (Einheiten von 52,92 pm),  $\vartheta$  ist der Winkel zwischen der Richtung des Vektors  $\vec{r}$  und einer Achse.

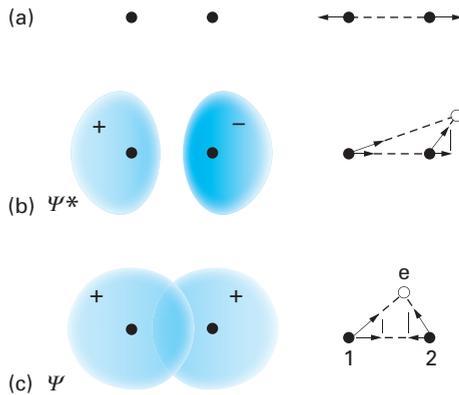
gegen hat der Wert des Quadrates der Wellenfunktion,  $\Psi^2$ , für einen bestimmten räumlichen Bereich die Bedeutung der Wahrscheinlichkeit, hier ein Elektron treffen zu können.  $\Psi^2$  verdeutlicht somit die **Elektronendichteverteilung** für das Orbital  $\Psi$ .

Die Quadrate der Wellenfunktionen beschreiben also den Aufenthaltsbereich der Elektronen eines Atoms, die – wegen ihrer negativen Ladung – vom Atomkern angezogen werden: Infolge ihrer Wellennatur bilden sie im Bereich um den Atomkern stehende Wellen aus.

Die Wellenfunktionen lassen sich durch sog. **Haupt- und Nebenquantenzahlen** (► 1.5) klassifizieren. Man findet, dass die Quadrate der Wellenfunktionen *höherer* Hauptquantenzahlen  $n$  eine Elektronenverteilung beschreiben, bei welcher der mittlere Abstand vom Kern *größer* ist. Da man Energie aufwenden muss, um ein Elektron vom Kern weg zu bewegen, wächst die Energie eines Elektrons in einem Orbital mit wachsender Hauptquantenzahl  $n$ . Weiter findet man, dass die Anzahl der Knotenflächen immer um 1 kleiner ist als die Hauptquantenzahl  $n$ .

Untersuchungen der **Atomspektren** haben bewiesen, dass Elektronen aus Orbitalen höherer Quantenzahl in solche niedrigerer Quantenzahl, also von Zuständen höherer Energie in Zustände niedrigerer Energie springen, sofern diese noch nicht voll besetzt sind. Dabei wird die Energiedifferenz in Form von Licht abgestrahlt. Dieses **Energieprinzip** – „Jedes System ist bestrebt, in einen Zustand niedrigster Energie überzugehen“ – bestimmt, wie wir im folgenden Abschnitt 1.5 sehen werden, den Aufbau des Periodensystems der Elemente.

Die **Elektronenhülle eines Moleküls** befindet sich im Anziehungsbereich mehrerer Atomkerne. Die Wellenfunktionen für Elektronen im Bereich mehrerer Kerne beschreiben sog. **Molekülorbitale** (abgekürzt MO, Mehrzahl MOs). Das



**Abb. 1.3** Molekülorbitale und Vektordiagramm der abstoßenden und anziehenden Kräfte für ein Elektron  $e$  im Bereich zweier einfach geladener Atomkerne 1 und 2.

(a) Zwei Kerne und das Vektordiagramm der Abstoßungskräfte zwischen den positiven Ladungen.

(b) Ein Elektron im Bereich außerhalb des Gebiets zwischen den Kernen wirkt nicht stabilisierend.

(c) Ein Elektron im Bereich zwischen den Atomkernen zieht beide Kerne an. Die Komponenten dieser anziehenden Kräfte von 1 nach 2 und von 2 nach 1 sind größer als die Abstoßung entsprechend Bild a).

$\Psi$  ist ein bindendes Molekülorbital,  $\Psi^*$  ein antibindendes Molekülorbital.

Molekülorbital niedrigster Energie hat keine Knotenfläche. Mit zunehmender Anzahl der Knotenflächen steigt auch die Energie der Molekülorbitale. Abbildung 1.3 zeigt das Molekülorbital niedrigster Energie des Wasserstoffmoleküls,  $\Psi$ , ohne Knotenfläche, sowie das folgende Molekülorbital höherer Energie,  $\Psi^*$ , mit einer Knotenebene.

Man kann sich vorstellen, dass beide Molekülorbitale des **Wasserstoffmoleküls** aus den  $\Psi_{1s}$ -Atomorbitalen der *Wasserstoffatome* 1 und 2 hervorgegangen sind. Einmal wurden sie mit gleicher Phase, einmal mit entgegengesetzter Phase kombiniert.

$$\Psi \approx \Psi_{1s}(1) + \Psi_{1s}(2)$$

$$\Psi^* \approx \Psi_{1s}(1) - \Psi_{1s}(2).$$

Aus Abbildung 1.3 geht aber noch weiter hervor, weshalb das Molekülorbital  $\Psi$  eine chemische Bindung bildet,  $\Psi^*$  aber nicht. Nach dem **Coulomb'schen Gesetz** stoßen sich Teilchen  $i$  und  $j$  mit den Ladungen  $q_i$  und  $q_j$  ab, wenn sie gleichartig geladen sind, und ungleich geladene Teilchen ziehen sich an, jeweils um so stärker, je kleiner ihr Abstand  $r_{ij}$  ist:

$$K \sim \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2}$$

Die Kraft  $K$  nimmt einen positiven Wert an, wenn sie bestrebt ist, den Abstand zu vergrößern. Abbildung 1.3a stellt, symbolisiert durch Vektoren, die Abstoßungskraft zwischen zwei Atomkernen mit der Ladung 1 dar. Erst dann entsteht ein stabiles Molekül, wenn diese Abstoßungskraft kompensiert wird. Das Vektordiagramm Abbildung 1.3c beschreibt, wie dies geschieht: Ein Elektron im Bereich zwischen beiden Wasserstoffkernen zieht beide Kerne an (und wird von beiden angezogen) und zwar so stark, dass jeweils die anziehende Komponente in Richtung zum anderen Kern größer ist als die Abstoßung im Fall a.

Betrachten wir nun, was im Falle der Abbildung 1.3a geschieht, wenn sich ein Elektron *nicht* in der Nähe *beider* Kerne aufhält: Das Vektordiagramm in Abbildung 1.3b zeigt, dass das Elektron den am nächsten befindlichen Kern stärker anzieht als den weiter entfernten. Dies führt wie im Falle der Abbildung 1.3a dazu, dass sich die Kerne voneinander entfernen. Wir haben also gesehen:

Ein Gebilde aus zwei einfach positiv geladenen Atomkernen wird dann stabilisiert, wenn ein Elektron sich im Bereich zwischen den Kernen aufhält.

Im Vergleich zu der Elektronendichteverteilung  $\Psi_{1s}^2$  eines einzelnen Wasserstoffatoms hat  $\Psi^2$  für das Wasserstoffmolekül im Bereich zwischen den Kernen einen erhöhten Wert,  $\Psi^{*2}$  dagegen hat einen erniedrigten Wert:  $\Psi$  beschreibt ein **bindendes Molekülorbital**,  $\Psi^*$  ein **antibindendes**. Das Experiment zeigt, dass bereits *ein* Elektron in  $\Psi$  eine Bindung mit einer Bindungsenergie von 270 kJ/mol erzeugt, *zwei* Elektronen in  $\Psi$  bilden sogar eine Bindung mit einer Bindungsenergie von 452 kJ/mol. Diese Energie muss also aufgebracht werden, um beim  $\text{H}_2^{\oplus}$ -Molekülion bzw. beim  $\text{H}_2$ -Molekül beide Kerne voneinander zu trennen.

Genau das gleiche Prinzip liegt sämtlichen chemischen Bindungen zugrunde. Da besonders Kohlenstoffatome, wie wir in Abschnitt 1.7 sehen werden, stabile chemische Bindungen mit zwei, drei oder vier anderen Atomen auszubilden vermögen, erkennen wir damit schon jetzt die wichtigste Grundlage der Organischen Chemie. Die wesentlichsten Eigenschaften der Atom- und Molekülorbitale sind hier zusammengestellt:

### Atom- und Molekülorbitale

- Die – negativ geladenen – Elektronen werden durch die – positiv geladenen – Atomkerne angezogen. Sie bleiben in der Umgebung eines Kerns im Atom oder mehrerer Kerne im Molekül und bilden dort stehende Wellen.
- Die Aufenthaltsbereiche der Elektronen eines Atoms nennt man **Atomorbitale**, die der Elektronen im Bereich der Kerne eines Moleküls **Molekülorbitale**.
- Mathematisch werden die Orbitale durch **Wellenfunktionen** beschrieben. Man findet sie als Lösungen der für das betreffende Atom oder Molekül angesetzten **Schrödinger-Gleichung**. Makroskopisch kann man sich die Orbitale mit dem Bild dreidimensionaler stehender Wellen verdeutlichen.

- Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Raumelement eines Orbitals zu treffen, ist gegeben durch das Quadrat der Wellenfunktion in diesem Raumelement.
- Orbitale unterscheiden sich durch die Anordnung und die Anzahl von **Knotenflächen** (Knotenebenen, Knotenkegelflächen oder Knotenkugelflächen). Knotenflächen trennen Bereiche unterschiedlichen Vorzeichens der stehenden Welle bzw. der Wellenfunktion.
- Je mehr Knotenflächen ein Orbital hat, umso höher ist die **Energie** eines Elektrons in diesem Orbital.
- Jedes Orbital kann höchstens zwei Elektronen aufnehmen, die entgegengesetzten **Spin** (Eigendrehimpuls) besitzen müssen (**Pauli-Verbot**).
- Haben zwei oder mehr Orbitale den gleichen Energiewert, so werden sie zunächst mit je einem Elektron besetzt; alle haben jeweils gleichen Spin (nach dem Entdecker F. Hund **Hund'sche Regel** genannt).
- Die Elektronen besetzen – jeweils paarweise – die verfügbaren Orbitale niedrigster Energie (**Aufbauprinzip**).
- Ein Elektron in einem Molekülorbital wirkt dann für zwei Atomkerne bindend, wenn es zwischen den Kernen eine höhere Elektronendichte erzeugt als die Atomorbitale der einzelnen Atome, aus denen es sich zusammensetzt.
- Für **chemische Reaktionen** und für die **Farbe** (Lichtabsorption) besonders wichtig sind das energiereichste besetzte und das energieärmste unbesetzte Orbital. Solche Molekülorbitale nennt man **Grenzorbitale** und bezeichnet sie als **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*) und **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

## 1.5 Eigenschaften der Atomorbitale und das Periodensystem

Atomorbitale unterscheiden sich durch ihre Energie, ihre Größe sowie die Anzahl und die räumliche Anordnung der Knotenflächen. Man kennzeichnet die verschiedenen Orbitale mit Hilfe von Quantenzahlen. Die Elektronen besitzen einen Eigendrehimpuls (Spin), den man mit Hilfe der Spinquantenzahl kennzeichnet.

Die **Hauptquantenzahl**  $n = 1, 2, 3, \dots$  schafft eine grobe Ordnung der möglichen Atomorbitale; von ihr hängt in erster Linie die **Energie** der Elektronen ab, die das jeweilige Orbital besetzen. Die Anzahl der **Knotenflächen** ist gleich  $n - 1$ . Jeweils alle Atomorbitale der gleichen Hauptquantenzahl bilden die einzelnen **Schalen** der Elektronenhülle. Die Schalen mit der Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  werden auch mit Großbuchstaben als K-, L-, M-, ... -Schale bezeichnet.

Die **Nebenquantenzahl**  $l$  bestimmt die **Gestalt** des jeweiligen Atomorbitals. Orbitale mit der Nebenquantenzahl  $l = 0$  sind **kugelschalenförmig**, mit  $l = 1, 2, 3, \dots$

**tropfen-** oder **ringförmig**. Man bezeichnet sie auch mit kleinen Buchstaben: für  $l = 0, 1, 2, 3$  als s-, p-, d-, f-Orbital. Für jede Hauptquantenzahl gibt es Orbitale mit verschiedenen Nebenquantenzahlen; dabei ist die Nebenquantenzahl immer kleiner als die Hauptquantenzahl. Für  $n = 3$  sind z. B. Orbitale mit den Nebenquantenzahlen 0, 1, und 2 möglich. Zu jeder Nebenquantenzahl gehören verschiedene, im Raum anders gerichtete Orbitale: *ein* Orbital für  $l = 0$ ; *drei* Orbitale für  $l = 1$ ; *fünf* Orbitale für  $l = 2$ ; *sieben* Orbitale für  $l = 3$ . Die einzelnen Orbitale einer Nebenquantenzahl werden durch die sog. **magnetische Quantenzahl** gekennzeichnet.

In jedem Orbital können zwei Elektronen untergebracht werden; diese müssen aber entgegengesetzten Spin (Eigendrehimpuls) aufweisen, d. h. eine **Spinquantenzahl** von  $+1/2$  sowie von  $-1/2$ . Das Symbol für Elektronen mit positiver bzw. negativer Spinquantenzahl ist  $\uparrow$  und  $\downarrow$ .

In einem Atom können niemals mehrere Elektronen mit gleichem Spin das gleiche Orbital besetzen (**Pauli-Verbot**). Mit anderen Worten:

Das Orbital, in dem sich ein Elektron befindet, muss sich von allen Orbitalen der anderen Elektronen der gleichen Hülle in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

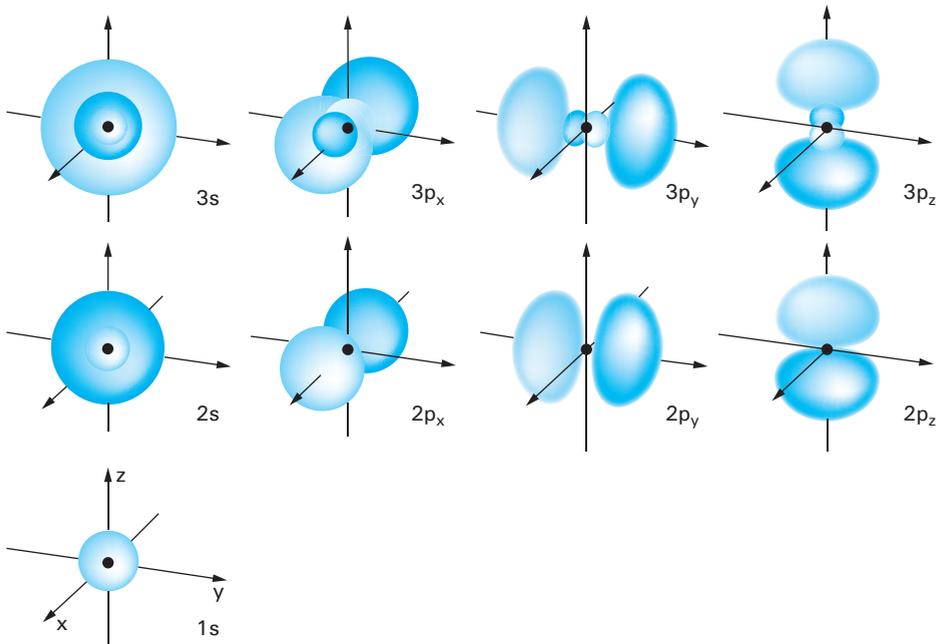
Für die Hauptquantenzahlen 1–4 sind also die in Tabelle 1.1 zusammengestellten Orbitale und Elektronenplätze verfügbar.

Die Formen der in Tabelle 1.1 beschriebenen 1s-, 2s-, 2p-, 3s- und 3p-Orbitale sind in Abbildung 1.4 dargestellt. Knotenflächen trennen Teile der Orbitale mit entgegengesetzter Phase der stehenden Welle. Zeichnet man das Quadrat der in Abbildung 1.4 dargestellten Atomorbitale, so erhält man die Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte oder einfach ein Bild der Elektronendichteverteilung.

**Tab. 1.1** Verfügbare Atomorbitale der Hauptquantenzahl 1–4.

Bezeichnung der Schale	Quantenzahl		Atomorbitale		Knoten-ebenen Kegel <sup>*)</sup>	Knoten-kugeln <sup>*)</sup>	Gesamtzahl der Elektronenplätze
	Haupt-n	Neben-1	Bezeichnung	Anzahl			
K	1	0	1s	1	0	0	2
L	2	0	2s	1	0	1	2
		1	2p	3	1	0	6
M	3	0	3s	1	0	2	2
		1	3p	3	1	1	6
N	4	2	3d	5	2	0	10
		0	4s	1	0	3	2
		1	4p	3	1	2	6
		2	4d	5	2	1	10
		3	4f	7	3	0	14

<sup>\*)</sup> Genauer: Kugel- bzw. Kegeloberflächen.



**Abb. 1.4** Atomorbitale der Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$  (K-, L- und M-Schale). Die Elektronendichteverteilung ist dieser Darstellung analog.

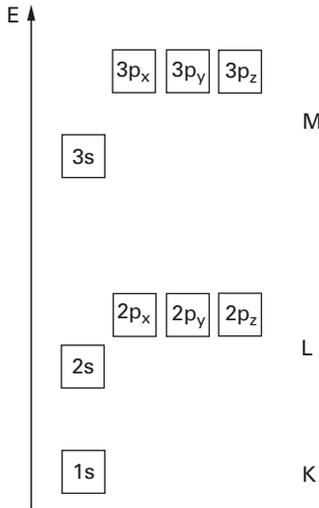
Sie unterscheidet sich nicht von der Form der Wellenfunktionen nach Abbildung 1.4. Alle Bereiche haben nun natürlich positives Vorzeichen.

Die Energie der Elektronen in den Orbitalen wächst mit der Haupt- und der Nebenquantenzahl. Dabei besitzen im Allgemeinen die Bahnen der größeren Hauptquantenzahl eine höhere Energie als alle Bahnen der nächstniedrigeren Hauptquantenzahl. Das ist schematisch in Abbildung 1.5 gezeigt. Bei den d- und f-Orbitalen der Hauptquantenzahl  $3, 4$  usw. ist diese Regel nicht erfüllt. Im Rahmen dieses Buches ist dies aber nicht von Bedeutung.

Die Atomorbitale der Elemente des Periodensystems werden nach folgendem **Aufbauprinzip** mit Elektronen besetzt:

- Freie Orbitale niedrigster Energie werden zuerst besetzt.
- In jedem Orbital haben nur zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin Platz (**Pauli-Verbot**).
- Energiegleiche Orbitale werden zunächst einzeln mit Elektronen gleichen Spins besetzt (**Hund'sche Regel**).

Nach diesen Regeln werden die Atomorbitale aller Atome mit so vielen Elektronen besetzt, wie durch die Kernladungszahl angegeben ist. Dadurch entsteht die in Tabelle 1.2 verdeutlichte Besetzung der Atomorbitale, die man auch als **Elekt-**



**Abb. 1.5** Relative Energie der s- und p-Atomorbitale der Hauptquantenzahl 1, 2 und 3 (Kästchenmodell).

**Tab. 1.2** Elemente und Elektronenkonfiguration der Atome mit der Ordnungszahl 1–18.

Kern- ladung	Symbol	Name	Masse der Isotopen	Atom- gewicht	Elektronenkonfiguration Besetzung der Orbitale <sup>b)</sup>														
					1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	3s	3p <sub>x</sub>	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>						
1	H	Wasserstoff	1, 2, 3 <sup>a)</sup>	1,00797	↑														
2	He	Helium	4, 3	4,0026	↑↓														
3	Li	Lithium	7, 6	6,941	↑↓	↑													
4	Be	Beryllium	9	9,122	↑↓	↑↓													
5	B	Bor	11, 10	10,811	↑↓	↑↓	↑												
6	C	Kohlenstoff	12, 13, 14	12,01115	↑↓	↑↓	↑	↑											
7	N	Stickstoff	14, 15	14,0067	↑↓	↑↓	↑	↑	↑										
8	O	Sauerstoff	16, 17, 18	15,9994	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑										
9	F	Fluor	19	18,9984	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑										
10	Ne	Neon	20, 21, 22	20,183	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
11	Na	Natrium	23	22,9898	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑									
12	Mg	Magnesium	24, 25, 26	24,312	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓									
13	Al	Aluminium	27	26,9815	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑								
14	Si	Silicium	28, 29, 30	28,086	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑							
15	P	Phosphor	31	30,9718	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑						
16	S	Schwefel	32, 33, 34, 36	32,064	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑					
17	Cl	Chlor	35, 37	35,453	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑				
18	Ar	Argon	36, 38, 40	39,948	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				

<sup>a)</sup> Masse 2: Deuterium (D), Masse 3: Tritium (T).

<sup>b)</sup> Hier bedeutet ↑ ein Elektron, ↑↑ zwei Elektronen mit gleichem, ↑↓ zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin.

**ronenkonfiguration** bezeichnet. Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms wird durch folgende Bezeichnung vereinfacht beschrieben:  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ .

- Die dem Atomkern am nächsten liegende **K-Schale** mit der Hauptquantenzahl 1 kann maximal zwei Elektronen aufnehmen (1s in Abb. 1.5). Beim Wasserstoffatom ist sie mit einem und beim Heliumatom mit zwei Elektronen besetzt.
- Die der K-Schale nach außen folgende **L-Schale** mit der Hauptquantenzahl 2 bietet insgesamt Platz für acht Elektronen, welche die 2s- und die  $2p_x$ -,  $2p_y$ - und  $2p_z$ -Orbitale besetzen. So entsteht die Periode der Elemente vom Lithium bis zum Neon.
- Die **M-Schale** wird zunächst auch nur mit acht Elektronen aufgefüllt ( $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  und  $3p_z$ ); dabei werden die Elemente Natrium bis Argon durchlaufen.
- Im System der Elemente (**Periodensystem**) werden alle Elemente, deren äußerste Elektronenschale (**Valenzelektronenschale**) zur gleichen Hauptquantenzahl gehört, als **Periode** zusammengefasst.
- Eine **Gruppe** bilden alle Elemente mit der gleichen Anzahl und Art von Valenzelektronen, aber verschiedener Hauptquantenzahl.

Bei der Einwirkung von Energie, z. B. durch Licht oder Stoß mit anderen Teilchen, können Elektronen auf unbesetzte Bahnen höherer Energie angehoben werden. Beim Zurückfallen der Elektronen auf die normalen Bahnen wird die überschüssige Energie, z. B. als Licht, abgegeben. Auf diese Weise entstehen die **Linienpektren** der Elemente. Die Energie der Lichtquanten dieser Linien ist gleich dem Energieunterschied der Elektronen in den unterschiedlichen Bahnen. Der Versuch zur Deutung dieser Spektren hat Anfang des 20. Jahrhunderts zu den Vorstellungen über den Atombau geführt, die in diesem Abschnitt beschrieben wurden.

## 1.6 Eigenschaften der Atome als Folge ihrer Elektronenkonfiguration

Die chemischen und wichtige physikalische Eigenschaften der Elemente werden durch die Besetzung der äußeren Elektronenschale ihrer Atome, der sog. **Valenzelektronenschale**, bestimmt.

Aus der Tabelle 1.2 kann man den Aufbau der Valenzelektronenschale der Atome mit den Ordnungszahlen 1–18 ablesen. Die einzelnen Orbitale, die den Elektronen zur Verfügung stehen, unterscheiden sich typisch in ihrer Energie. Man sieht mit Hilfe von Abbildung 1.5, dass die Valenzelektronen der Atome der Ordnungszahl 1 und 2 ein Orbital mit niedriger Energie besetzen. Ein drittes Elektron – des Elements Lithium – kann nur in einem wesentlich energiereicheren Orbital untergebracht werden. In Orbitalen etwa gleicher Energie finden auch die Valenzelektronen der Atome mit der Ordnungszahl 4–10 Platz. Das

Valenzelektron des Atoms der Ordnungszahl 11, Natrium, hat wiederum nur ein energiereicheres Orbital zur Verfügung. Bis zum Elektron 18 ändert sich danach die Orbitalenergie nicht mehr sehr wesentlich.

Zur **M-Schale** mit der Hauptquantenzahl 3 gehören auch die 3d-Orbitale (► Tabelle 1.1). Elektronen in diesen Orbitalen haben jedoch eine wesentlich höhere Energie als die in den 3p-Orbitalen. Daher werden sie erst dann mit Elektronen besetzt ( $^{21}\text{Sc} - ^{30}\text{Zn}$ ), nachdem die 4s-Orbitale besetzt sind ( $^{19}\text{K}$ ,  $^{20}\text{Ca}$ ). Siehe hierzu die Lehrbücher der Anorganischen Chemie und Tabellen des Periodensystems der Elemente.

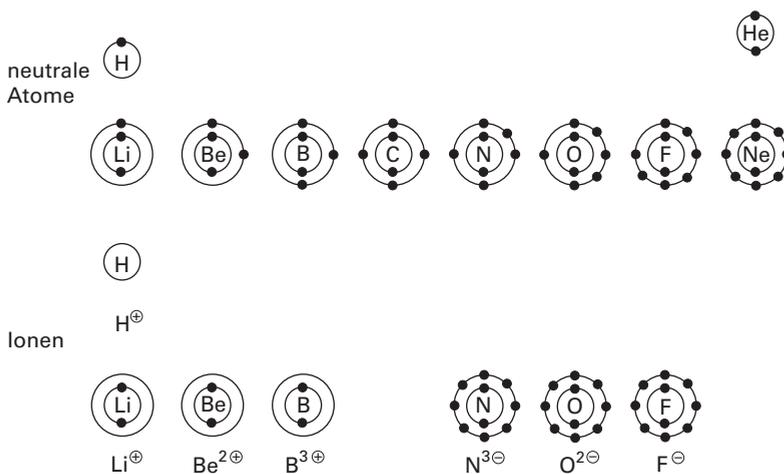
Die Elektronenhüllen der Atome mit den Ordnungszahlen 2, 10 und 18 zeichnen sich dadurch aus, dass bei ihnen die s- bzw. p-Orbitale einer Schale gerade voll mit Elektronen besetzt sind. Dies bestimmt das chemische Verhalten der Elemente Helium, Neon und Argon. Deren Atome zeigen wenig Neigung, ihre Elektronenschale durch chemische Reaktionen zu verändern: Ihre Elektronendichteverteilung ist kugelsymmetrisch. Die Abgabe eines Elektrons erfordert hier besonders hohe Energie, da diese Elemente die höchste Kernladung in ihrer Periode besitzen. Ein zusätzliches Elektron müsste ein wesentlich energiereicheres Orbital besetzen. Es könnte aber nicht vom elektrisch neutralen Atomrumpf gebunden werden. Die kugelsymmetrische Elektronenverteilung hat zur Folge, dass sich die Atome dieser Elemente nur schwach anziehen. Diese Elemente sind daher bei Raumtemperatur gasförmig. Wegen ihrer äußerst geringen Reaktivität bezeichnet man sie als **Edelgase**.

Reaktionen der Atome anderer Elemente verlaufen häufig derart, dass dabei die volle Besetzung der noch freien Orbitale niedriger Energie erreicht wird, wodurch sie die für die Edelgasatome typischen Orbitale voll besetzen und auf diese Weise die sog. **Edelgaskonfiguration** ausbilden.

Mit Ausnahme des Heliums besitzen die Edelgasatome acht s- und p-Elektronen in ihrer Valenzelektronenschale. Den Trend zur Ausbildung der Edelgaskonfiguration ( $ns^2, np^6$  mit  $n = 2-6$  als höchste besetzte Atomorbitale) als besonders energiearme Elektronenanordnung bezeichnet man als **Oktettregel** (► Abb. 1.6).

Für die Atome, die keine Edelgaskonfiguration besitzen, gibt es drei Möglichkeiten **chemischer Reaktionen**, die zur Edelgaskonfiguration führen:

- Elektronen aus energiereichen Bahnen werden abgegeben, bis die Schale des Edelgasatoms mit der nächsten niedrigeren Ordnungszahl freigelegt wird: Es bilden sich **positiv geladene Ionen** (Kationen), z. B.  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^{\oplus} + e^{\ominus}$ .
- Elektronen werden aufgenommen, bis die Elektronenanordnung des Edelgasatoms der nächsten höheren Ordnungszahl aufgefüllt ist: Es bilden sich **negativ geladene Ionen** (Anionen), z. B.  $\text{Cl} + e^{\ominus} \rightarrow \text{Cl}^{\ominus}$ .
- Verschiedene Atome vereinigen ihre Valenzelektronenhüllen derart, dass sie alle gleichzeitig die Edelgaskonfiguration besitzen: Es bilden sich **ungeladene Moleküle**, z. B.  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ .



**Abb. 1.6** Ionen der Atome mit der Ordnungszahl 1 und 3–10.

Symbolische Darstellung der Elektronenkonfiguration. Jeder Punkt stellt ein Elektron dar.

Bei den Atomen der **Alkali-** und **Erdalkalimetalle**, z. B. Lithium (Li) und Beryllium (Be), beobachtet man den ersten Reaktionsweg: Durch Abgabe von einem bzw. zwei Elektronen aus energiereichen Bahnen an einen geeigneten Reaktionspartner bilden sich einfach bzw. zweifach positiv geladene Ionen mit der Elektronenkonfiguration eines Edelgases, in diesem Beispiel Helium. Prinzipiell könnte diese Abgabe von Elektronen auch bei den folgenden Elementen, z. B. Bor (B) und Kohlenstoff (C), eintreten. Die dabei entstehenden dreifach und stärker positiv geladenen Atomrümpfe üben aber eine viel größere Anziehung auf die Elektronen aus als die ursprünglichen Atome. Dadurch würde die Abgabe der Elektronen zunehmend erschwert, und es erscheint praktisch unmöglich, ein vierfach positiv geladenes C-Atom zu bilden.

Einen ähnlichen Gang findet man bei dem zweiten Reaktionsweg: Die Halogenatome nehmen von einem geeigneten Reaktionspartner ein Elektron auf und bilden dabei einfach negativ geladene Ionen mit der Edelgaskonfiguration (z. B.  $F + e^- \rightarrow F^-$ ). Analog erfolgt die Bildung zweifach negativ geladener Ionen (z. B. von  $O^{2-}$ ).

Typische aus Ionen aufgebaute Verbindungen sind Salze wie das Kochsalz (Natriumchlorid,  $Na^+Cl^-$ ).

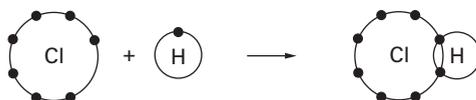
Dieser Bindungstyp wird als **ionische Bindung** (*heteropolare Bindung*) bezeichnet.

Die Bildung von dreifach und vierfach negativ geladenen Ionen aus den Atomen der Stickstoff- und Kohlenstoffgruppe kann kaum noch stattfinden, da die dadurch gebildeten mehrfach negativ geladenen Ionen ihre – gleichnamig geladenen – Elektronen zu stark abstoßen. Die Ausbildung einer Edelgaskonfiguration durch Bildung vierfach positiv oder negativ geladener Ionen ist aus diesen Grün-

den beim Kohlenstoffatom und den anderen Atomen der 4. Hauptgruppe nicht möglich.

Nach dem oben angegebenen dritten Reaktionsweg können zwei oder mehrere Atome die Elektronenkonfiguration eines Edelgases ausbilden, indem sie jeweils die Elektronen anderer Atome in ihre Valenzelektronenhülle aufnehmen und dabei gleichzeitig die anderen Atome an den eigenen Valenzelektronen teilhaben lassen. Dadurch erlangen alle Atome die Elektronenkonfiguration des Edelgases mit der nächsthöheren Ordnungszahl. Dabei werden, wie anhand von Abbildung 1.3 beschrieben, chemische Bindungen gebildet, und es entstehen **Moleküle**.

Bei der Annäherung eines Chloratoms an ein Wasserstoffatom zum Beispiel nimmt das Chloratom das Elektron des Wasserstoffatoms in seine M-Schale auf, ohne dass dieses vom Wasserstoffatom gelöst wird. Das Wasserstoffatom seinerseits bezieht ein Elektron des Chloratoms in seine Elektronenhülle ein und füllt damit seine K-Schale auf. Durch diese gemeinsame Nutzung der verfügbaren Valenzelektronen erhalten die beteiligten Atome die Edelgaskonfiguration des Argons (Ar) bzw. des Heliums (He) (► Abb. 1.7).



**Abb. 1.7** Bildung des HCl-Moleküls.

Beim Chloratom ist nur die äußerste, die Valenzelektronenschale gezeichnet.

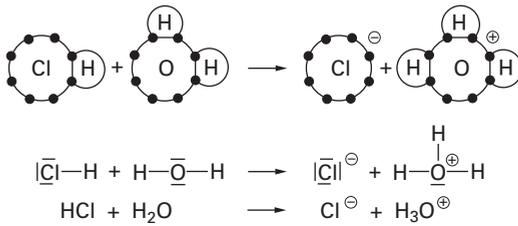
Bei dem Zusammentritt der Atome zu diesem **Chlorwasserstoffmolekül** wird die potentielle Energie erniedrigt; Energie wird also frei. Diese **Bindungsenergie** muss wieder aufgebracht werden, um die Atome zu trennen und in den ungebundenen Zustand zu überführen. Beide Atome trennen sich also nicht mehr freiwillig; sie sind durch die beiden, ihnen jetzt gemeinsam gehörenden Elektronen aneinander gebunden.

Diese Art der Bindung wird als **kovalente Bindung** (*homöopolare Bindung* oder auch *Elektronenpaarbindung*) bezeichnet.

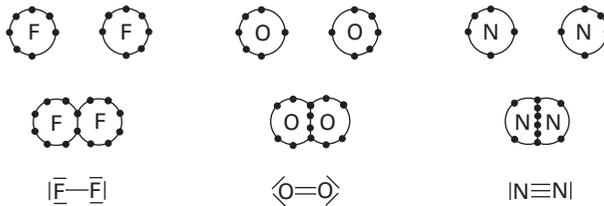
Die sechs Valenzelektronen des Chloratoms, die an der Bindung nicht beteiligt sind, bezeichnet man als **freie Elektronenpaare**. Alle Elektronenpaare, die der kovalenten Bindung und die nichtbindenden Elektronenpaare, stellt man in den Formeln oft durch einen Strich dar, z. B. für Chlorwasserstoff (► Abb. 1.8).

Löst man gasförmigen Chlorwasserstoff in Wasser auf, so dissoziiert die kovalente Bindung des Moleküls  $\text{H}-\text{Cl}$ , und es entstehen die im wässrigen Medium stabileren Ionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Das Chloratom bildet also, je nach den Reaktionsbedingungen, entweder eine kovalente Bindung aus, oder es bildet das Chloridion. Auf beiden Wegen erreicht es die Elektronenkonfiguration des Argonatoms.



**Abb. 1.8** Reaktion von Chlorwasserstoff mit Wasser. Drei verschiedene Formulierungen der gleichen Reaktion.



**Abb. 1.9** Bildung des Fluor-, des Sauerstoff- und des Stickstoffmoleküls. Symbolische Beschreibung von Bindungs- und freien Elektronenpaaren.

Kovalente Bindungen können auch zwischen gleichartigen Atomen ausgebildet werden, z. B. beim  $\text{F}_2$ -, beim  $\text{O}_2$ - und beim  $\text{N}_2$ -Molekül (► Abb. 1.9). In diesen Fällen ist es zur Erfüllung der Oktettregel erforderlich, dass beim Fluor *ein* Elektronenpaar, beim Sauerstoff *zwei* und beim Stickstoff *drei* Elektronenpaare beiden Atomen gemeinsam angehören; es bilden sich also **Einfach-**, **Doppel-** und **Dreifachbindungen**. Nur selten findet man Moleküle, in denen mehr als zwei gleichartige Atome verknüpft sind – diese sind dann meistens recht energiereich und damit reaktionsfreudig, wie z. B. Ozon ( $\text{O}_3$ ).

**Kohlenstoffatome** besitzen *vier* Elektronen in ihrer Valenzelektronenschale; sie benötigen also noch *vier* Elektronen zur Ausbildung der Elektronenkonfiguration des Neons. Daher kann ein Kohlenstoffatom mit vier Partnern je eine Einfachbindung, mit drei Partnern eine Doppelbindung und zwei Einfachbindungen und mit zwei Partnern entweder je zwei Doppelbindungen oder eine Dreifachbindung und eine Einfachbindung ausbilden.

Da diese Partner wiederum Kohlenstoffatome mit entsprechenden Bindungsmöglichkeiten sind, erklärt sich damit die Vielfalt der Molekülgerüste, die aus Kohlenstoffatomen aufgebaut werden können. Einzelheiten werden im folgenden Abschnitt 1.7 beschrieben.

Die große Vielfalt der Kohlenstoffverbindungen und die Variationsbreite ihrer Eigenschaften deutet sich schon in den beiden wichtigsten Modifikationen dieses