

FRIEDRICH NERDEL
ORGANISCHE CHEMIE

ORGANISCHE CHEMIE

Ein Lehrbuch für Naturwissenschaftler, Mediziner und Techniker

FRIEDRICH NERDEL

Dr. phil., o. Professor für Theoretische Organische Chemie an der
Technischen Universität, Berlin

unter Mitarbeit von

BERNHARD SCHRADER

Dr. Ing., Leiter der Gruppe Molekülspektroskopie im Institut für Spek-
trochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

2., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage

Mit 48 Abbildungen



Berlin 1964

WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

©

Copyright 1964 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche
Verlagshandlung, J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung, Georg Reimer,
Karl J. Trübner, Veit & Comp., Berlin 30

Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdruckes, der photomechanischen
Wiedergabe, der Herstellung von Mikrofilmen und der Übersetzung, vorbehalten
Archiv-Nr. 57 186 41

Printed in Germany

Satz und Druck : Walter de Gruyter & Co., Berlin 30

EIN EINLEITENDES VORWORT

Die organische Chemie, richtiger die Produkte der Biosynthese, der organisch-chemischen Industrie und der Forschungslaboratorien, sind so vielgestaltig, daß ohne sie unsere heutige Zivilisation kaum denkbar wäre. Diese enge Verzahnung mit dem täglichen Leben zwingt auch den *Nichtchemiker*, sich mit den Begriffen und Grundvorstellungen dieser Wissenschaft vertraut zu machen.

Dem Anfänger erscheint es oft so, als ob die organische Chemie eine Sammlung von unentwirrbaren und unübersichtlichen Tatsachen sei. Es ist zwar nicht zu leugnen, daß das Tatsachenmaterial der organischen Chemie ungewöhnlich groß ist und daß es sehr lange gedauert hat, bis man eine brauchbare und vielleicht auch allgemein verständliche Systematik gefunden hat.

Auf den folgenden Seiten wird der Versuch unternommen, auch dem Nichtchemiker dieses Wissensgebiet näher zu bringen, wobei bewußt davon Abstand genommen wurde, auf Einzelprobleme einzugehen. Den gesamten Betrachtungen sei vorausgestellt, daß sich die wesentlichen Prinzipien der organischen Chemie aus den Grundbegriffen der chemischen Bindung ableiten lassen. Wer sich mit den Konsequenzen dieses Gedankens einmal vertraut gemacht hat, findet sich in dem Gebäude der organischen Chemie zurecht, ohne die Strukturformeln einzelner Verbindungen stets gegenwärtig zu haben.

Aus diesen Überlegungen ist die Einteilung des vorliegenden Buches entstanden. Es werden zunächst die allgemeinen Gesichtspunkte diskutiert, wobei selbstverständlich gewisse Vereinfachungen und Verallgemeinerungen nicht zu umgehen sind.

Im zweiten Teil werden die wesentlichen Verbindungstypen und ihre Reaktionen besprochen. Da hier die Hauptschwierigkeiten für den Lernenden liegen, weil ihn die Fülle des Materials erdrückt, wurde versucht, das gesamte chemische Geschehen auf einige Grundphänomene zurückzuführen. Deshalb treten spezielle Verbindungen mit ihren Darstellungs- und Verwendungsmöglichkeiten kaum in Erscheinung, zur Erweiterung des Tatsachenmaterials wurden lediglich Tafeln einiger Verbindungsklassen eingeschoben.

Um dem Leser aber wenigstens an einer Stelle einen Begriff von der Größe des Gesamtgebietes zu geben, wurde an einem willkürlich herausgegriffenen Beispiel, an den Terpenen, die *Variationsmöglichkeit der organischen Verbindungen* in groben Zügen aufgezeigt. Diese Art der Behandlung des Stoffes bringt es mit sich, daß Abweichungen von der sonst üblichen Lehrbuchsystematik auftreten.

Im dritten, vierten und fünften Teil wird die Bedeutung der organischen Chemie für unser gesamtes Leben herausgestellt; auch dies ist nur ein Teilausschnitt. Die Auswahl wurde aber so getroffen, daß der Leser solche Dinge erfährt, die für sein Fachstudium Bedeutung haben.

Die Grundkonzeption dieses Buches entstand aus einer Vorlesung: Einführung in die organische Chemie für Hörer aller Fakultäten, die *F. Nerdel* an der Technischen Universität Berlin hält. Aus seiner Feder stammt Teil I und II, während die Abschnitte III bis V von *B. Schrader* abgefaßt wurden.

Berlin, Frühjahr 1961

Friedrich Nerdel — Bernhard Schrader

ZUR ZWEITEN AUFLAGE

Obwohl nach relativ kurzer Zeit die erste Auflage des vorliegenden Buches vergriffen war, erschien uns ein unveränderter Nachdruck nicht angebracht. Auf Grund von Anregungen und Kritiken zahlreicher Fachkollegen haben wir unter Mithilfe von Fräulein Assessorin des Lehramtes *R. Fischer* und Herrn Dr. *H. Hartkamp* eine gründliche Überarbeitung vorgenommen. Wir haben allerdings darauf geachtet, den ursprünglich gesteckten Rahmen, sowohl nach Umfang, als auch nach Konzeption nicht zu sprengen, so daß das Gesamtbild des Buches wenig verändert erscheint.

Im Teil I, „Grundzüge der theoretischen organischen Chemie“, wurden zur Verbesserung des Verständnisses Streichungen und Ergänzungen vorgenommen und einige Abbildungen eingefügt. Die Ausführungen über die Messung des Dipolmomentes und die „Wechselwirkungen Licht-Materie“ wurden in den Teil VI, „Analytische Methoden in der organischen Chemie“, übernommen.

Im Teil II, „Systematische organische Chemie“, wurden die Abschnitte über aromatische und heterocyclische Verbindungen ergänzt und sonst nur geringfügige Streichungen und Ergänzungen vorgenommen. Dies gilt auch für die Teile III und IV.

Im Teil V, „Biochemie“, wurden Abschnitte über die Bedeutung der Ribonucleinsäuren für die Peptidsynthese und ein kurzer Abschnitt über Arzneimittel aufgenommen.

Der Teil VI, „Analytische Methoden in der organischen Chemie“, ist neu hinzugefügt worden. Das analytische Handwerkszeug des organischen Chemikers, das Prinzip und der vernünftige Einsatz der Methoden sollten umrissen werden. Die Methoden wurden, wie es dem Gesamtaufbau des Buches entspricht, stark vereinfacht dargestellt.

Beim Lesen der Korrekturen und bei der Überarbeitung des Registers waren uns die Herren Dr. *J. Buddrus*, Dr. *W. Diepers*, Dr. *D. Frank* und Dipl.-Chem. *H. Kaehler* behilflich.

In entgegenkommender Weise ging der Verlag auf alle unsere Änderungswünsche ein, wofür wir besonders dankbar sind.

Berlin, im Frühjahr 1964

Friedrich Nerdel — Bernhard Schrader

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
Teil I. Grundzüge der theoretischen organischen Chemie	
A. Der Begriff „Organische Chemie“	3
B. Das Elektronensystem als Träger der chemischen Eigenschaften	3
1. Die Atome — Aufbau des Periodensystems	3
2. Die Eigenschaften der Elemente als Folge der Stellung im Periodensystem	6
3. Die Ionenbildung	7
4. Die homöopolare Bindung	7
5. Valenztheorie	9
6. Das Kohlenstofftetraeder	11
7. Die optische Aktivität.	12
8. Mehrfachbindungen	13
9. Mesomerie	15
10. Das aromatische System	17
C. Das Dipolmoment	18
D. Die zwischenmolekularen Kräfte	19
E. Chemische Reaktionen	21

	Seite
Teil II. Systematische organische Chemie	
A. Aliphatische Kohlenwasserstoffe	29
1. Physikalische Eigenschaften	30
2. Vorkommen und Verwendung	30
3. Die wesentlichen Verfahren zur Benzingewinnung	31
a) Die Cracking bzw. Crackhydrierung	31
b) Kohleverschwelung	32
c) Kohlehydrierung, Bergius—Leuna—Verfahren	32
d) Kohleextraktion	32
e) Fischer-Tropsch-Synthese	33
4. Chemisches Verhalten	33
5. Äthenverbindungen (Äthylenverbindungen)	34
6. Di- und Polyene	36
7. Polymerisation	36
8. Acetylen- oder Äthin-Verbindungen	37
B. Halogenverbindungen	38
1. Allgemeine Eigenschaften	38
2. Die Wurtz'sche Synthese.	41
C. Sauerstoffverbindungen	43
1. Alkohole	43
2. Äther	47
3. Carbonylverbindungen	47
a) Oxydation sekundärer und primärer Alkohole	47
b) Reduktion der Carbonylgruppe.	56
c) Cannizzaro'sche Reaktion	56
4. Carboxylverbindungen	57
D. Stickstoffverbindungen	61
1. Die Amine	61
2. Nitroso- und Nitroverbindungen	66
3. Nitrile, Isonitrile, Knallsäure	67

Inhaltsübersicht

IX

	Seite
E. Schwefelverbindungen	69
F. Polyfunktionelle Verbindungen	70
1. Polyhydroxyverbindungen	70
2. Hydroxycarbonylverbindungen	71
3. Dicarbonylverbindungen	78
4. Hydroxycarbonsäuren	79
5. Ketocarbonsäuren	79
6. Dicarbonsäuren	82
7. Halogen-carbonsäuren	84
8. Aminocarbonsäuren	85
9. Hydroxy-di-carbonsäuren	86
10. Allylverbindungen	87
G. Alicyclische Verbindungen	88
H. Terpene	90
I. Aromatische Verbindungen	94
1. Kohlenwasserstoffe, Halogen- und Sauerstoffverbindungen	95
2. Chinone	100
3. Aminoverbindungen	100
4. Friedel-Crafts'sche Reaktion	102
5. Mehrkernige Verbindungen	102
K. Heterocyclische Verbindungen	105

Teil III. Makromolekulare organische Stoffe

A. Einleitung	115
B. Die Synthese makromolekularer Stoffe	115
C. Die mechanischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe	117

	Seite
D. Darstellung, Eigenschaften und Anwendung einzelner makromolekularer organischer Stoffe	119
1. Polymerisationsprodukte	119
a) Kohlenwasserstoffe	119
α) Polyäthylen	119
β) Polypropylen	120
γ) Polystyrol	120
δ) Natur- und Synthetikgummi	121
b) Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen	123
α) Polyvinylchlorid	123
β) Polytetrafluoräthylen	125
γ) Polyvinylacetat	125
δ) Polyvinylalkohol	126
e) Polyvinylacetale	126
ζ) Polyacrylnitril	127
η) Polymethacrylate	128
θ) Polyvinyläther	128
2. Polykondensations- und Polyadditionsverbindungen.	129
a) Polyamide	129
b) Polyester	130
c) Polyurethane	132
d) Äthoxylinharze	133
e) Polycarbonate	134
f) Polyoxymethylen, Polyoxyäthylen	134
g) Phenol-, Harnstoff- und Melamin-Harze	134
h) Silicone	137
3. Umwandlungsprodukte von Naturstoffen	138
a) Cellulose und Cellulosederivate	138
b) Abgewandelte Eiweißstoffe	139

Teil IV. Lösungsmittel, Weichmacher, oberflächenaktive Substanzen

A. Allgemeines.	143
B. Die Verwendung von Lösungsmitteln	146

	Seite
C. Weichmacher	147
D. Oberflächenaktive Substanzen	148
1. Die Wirkung oberflächenaktiver Substanzen	148
2. Die Molekülstruktur oberflächenaktiver Substanzen.	151
3. Eigenschaften und Verwendung oberflächenaktiver Substanzen	151

Teil V. Biochemie

A. Allgemeines.	155
B. Biochemisch wichtige organische Verbindungen	155
1. Kohlenhydrate	155
2. Proteine	158
3. Fette	161
4. Andere biochemisch wichtige Verbindungen	162
5. Weitere Naturstoffe	162
C. Lebensvorgänge	163
1. Stoff- und Energiewechsel	163
a) Allgemeines	163
b) Kohlenhydratstoffwechsel	165
c) Fettsäurestoffwechsel	167
d) Eiweißstoffwechsel	168
e) Die Biogenese der Terpene und Sterine	170
2. Die Desoxyribonucleinsäuren	172
a) Wesen und Struktur der DNS	172
b) Der chemische Aufbau der DNS	174
c) Synthese und Reduplizierung der DNS	175
3. Die Bedeutung der Ribonucleinsäuren für die Peptidsynthese	176

	Seite
4. Biokatalysatoren und Wirkstoffe	177
a) Fermente	177
b) Vitamine	180
c) Hormone	181
d) Abwehrstoffe: Antibiotica und Antikörper	183
e) Arzneimittel	184
Teil VI. Analytische Methoden in der organischen Chemie	
A. Allgemeines	189
B. „Klassische“ Methoden	189
1. Reinigung und Trennung	189
2. Kenngrößen zur Charakterisierung von Substanzen	190
3. Ermittlung der elementaren und der prozentualen Zusammensetzung reiner Verbindungen.	190
4. Ermittlung des Molekulargewichtes	191
5. Ermittlung der Molekularstruktur	192
C. Spezielle Methoden	192
1. Chromatographische Methoden	192
2. Spektroskopische Methoden	195
3. Bestimmung des Dipolmomentes	197
4. Andere physikalische Methoden	199
5. Verwendung von Isotopen in der organischen Analytik	199
Sachregister	201

Teil I

Grundzüge der theoretischen organischen Chemie

- A. Der Begriff „Organische Chemie“
- B. Das Elektronensystem als Träger der chemischen Eigenschaften
- C. Das Dipolmoment
- D. Die zwischenmolekularen Kräfte
- E. Chemische Reaktionen

A. Der Begriff „Organische Chemie“

Die organische Chemie wird als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definiert. Der Kohlenstoff unterscheidet sich von allen anderen Elementen durch einige typische Eigenschaften, die in dem folgenden Abschnitt begründet werden. Eine wesentliche Eigenart des Kohlenstoffs ist, lange Ketten und Ringe zu bilden, wobei die Art der Bindung, die die Kohlenstoffatome zusammenhält, Besonderheiten aufweist. Die Kohlenstoffverbindungen sind elektrisch ungeladen und zeigen im Gegensatz zu den meisten anorganischen Verbindungen keine Neigung zur Dissoziation in Ionen. Diese Unterschiede führten frühzeitig zu einer Abgrenzung der organischen Chemie von der Anorganischen. Die Abgrenzung erfolgte auch, weil an allen Lebensvorgängen Kohlenstoffverbindungen beteiligt sind und man aus religiös-weltanschaulichen Gründen glaubte, daß diese Verbindungen nur von der lebenden Zelle unter Mitwirkung einer besonderen *Lebenskraft* aufgebaut werden könnten. Auch nachdem diese Vermutung widerlegt war (WÖHLER 1824 Oxalsäure- u. 1828 Harnstoff-Synthese), hielt man aus Zweckmäßigkeit an der Abgrenzung der *organischen Chemie*, als der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, von der *anorganischen Chemie*, der Chemie aller übrigen Elemente, fest. Selbstverständlich gibt es viele Übergänge zwischen beiden Gebieten, und es gelten für beide die gleichen Naturgesetze.

B. Das Elektronensystem als Träger der chemischen Eigenschaften

1. Die Atome — Aufbau des Periodensystems

Alle irdische Materie ist aus *Atomen* und *Molekülen* aufgebaut. Moleküle lassen sich chemisch in Atome zerlegen. Die Atome sind mit den Mitteln der Chemie nicht zerlegbar, man nennt daher die aus gleichartigen Atomen zusammengesetzten Stoffe *Elemente*.

Ein *Atom* besteht aus dem *Kern* und der *Elektronenhülle*. Die Atomkerne sind *positiv geladen* und vereinigen praktisch die *gesamte Masse* der Atome in sich. Unter irdischen Bedingungen treten die Atomkerne nicht nackt, d. h. ohne Elektronenhülle, auf. Ausnahmen sind die bei radioaktiven Prozessen auftretenden Spaltprodukte, z. B. α -Teilchen und Protonen (Helium- bzw. Wasserstoff-Kerne). Die *Elektronen* besitzen nur eine *geringe Masse* und sind *negativ geladen*. Die Atomkerne sind aus Protonen und Neutronen zusammengesetzt. Über den Zusammenhalt dieser Bausteine in den Kernen wissen wir noch relativ wenig. Die Protonen und Neutronen haben die gleiche Masse, nur die Protonen tragen eine Ladung. In der Natur finden sich (mit wenigen

Ausnahmen) alle Elemente mit der Kernladung (also Zahl der Protonen) von 1—92¹⁾. In neuester Zeit sind auch Elemente mit höheren Kernladungen als 92 im *Brutreaktor* künstlich erzeugt worden. Die Masse eines Atomkerns wird durch die Summe der Zahl der Neutronen und Protonen bestimmt²⁾, die in ihm vereinigt sind. Die Zahl der Neutronen und damit die Masse von Kernen gleicher Ladung kann verschieden sein. Kerne *gleicher Ladung*, aber *verschiedener Masse*, nennt man *isotope Kerne*. Die *Kernladung*, nicht die Kernmasse, bestimmt den Aufbau der Elektronenhülle und damit die chemischen *Eigenschaften* der Atome. Man ordnet daher die Atomarten nach der Kernladungszahl (= Ordnungszahl) an. Das für den analytisch arbeitenden Chemiker wichtige Atomgewicht ist der Durchschnittswert der Masse der in der Natur auftretenden Mischung von isotypen Atomen.

Tabelle 1

Die Elemente der Kernladung (Atomnummer) 1—18

Kernladung	Symbol	Name	Masse der Isotopen	praktisches Atomgewicht*)
1	H	Wasserstoff	1, 2, 3**)	1,00797
2	He	Helium	4, 3	4,0026
3	Li	Lithium	7, 6	6,939
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	Silizium	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

*) Neuerdings werden die Atomgewichte auf das Atomgewicht des Kohlenstoff-Isotop ¹²C = 12,00000 bezogen.

***) Die isotypen Wasserstoffatome werden wie folgt bezeichnet: Masse 2: Deuterium (D), Masse 3: Tritium (T).

In den neutralen Atomen ist die Zahl der Elektronen gleich der Kernladung. Die Elektronen sind, wie man mit Hilfe der *Quantentheorie* gefunden hat, *gesetzmäßig* auf *bestimmten Bahnen* angeordnet. Nach einem Grundprinzip der Physik, welches besagt, daß alle Körper den Zustand mit der geringsten potentiellen Energie anstreben, besetzen die Elektronen von allen möglichen Bahnen diejenigen mit der geringsten potentiellen Energie (**Energieprinzip**).

Die *Elektronenbahnen* unterscheiden sich außer durch ihre potentielle *Energie* auch durch ihre *Form* voneinander. Es gibt, wie die Quantentheorie lehrt, *kugelschalen-*

¹⁾ Die Ladung der Elektronen bzw. Protonen ist entgegengesetzt gleich und wird gleich 1 gesetzt.

²⁾ Die Masse der Protonen und Neutronen ist praktisch gleich und wird gleich 1 gesetzt.

förmige Bahnen — der Kern steht im Mittelpunkt der Schale — und solche, die *tropfenförmig* vom Kern aus in *bestimmte Richtungen* des Raumes zeigen. Die Bahnen beschreiben ein Raumgebiet, in dem das Elektron an jedem Punkt mit einer bestimmten *Wahrscheinlichkeit* anzutreffen ist¹⁾, sie sind also *keine scharf definierten Flugbahnen* wie die Planeten- oder Kometenbahnen. Die Elektronenbahnen werden durch sogenannte *Quantenzahlen* unterschieden.

Die **Hauptquantenzahlen** ($n = 1, 2, 3 \dots$) schaffen eine grobe Ordnung der möglichen Bahnen, von ihnen hängt in erster Linie die potentielle Energie der Bahnen ab. Alle Elektronen eines Elementes werden als *Elektronenhülle* zusammengefaßt, alle Elektronen einer Hauptquantenzahl bilden die einzelnen Schalen dieser Hülle. Die Schalen werden als **K, L, M...**-Schale bezeichnet.

Die **Nebenquantenzahlen** (l) bestimmen die Form der Bahnen. Bahnen der Nebenquantenzahl 0 sind kugelschalenförmig, die der Nebenquantenzahlen 1, 2, 3... tropfenförmig. Man bezeichnet die Elektronen der Nebenquantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ als s, p, d, f...-Elektronen. Für jede Hauptquantenzahl gibt es eine Serie von Bahnen mit verschiedenen Nebenquantenzahlen. Man hat gefunden, daß die Nebenquantenzahl höchstens um 1 kleiner als die Hauptquantenzahl ist, z. B. sind für $n = 3$ die Bahnen mit den Nebenquantenzahlen 0, 1 und 2 möglich. Zu jeder Nebenquantenzahl gehören verschiedene, im Raum anders gerichtete Bahnen, eine Bahn für $l = 0$, 3 Bahnen für $l = 1$, 5 Bahnen für $l = 2$, 7 Bahnen für $l = 3$. Die einzelnen Bahnen einer Nebenquantenzahl werden durch die sog. **Magnetquantenzahlen** unterschieden, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. In jeder dieser Bahnen können 2 Elektronen untergebracht werden, diese müssen entgegengesetzten **Spin** (Eigendreh Sinn) aufweisen. In einem Atom können nicht 2 oder mehrere Elektronen mit gleichem Spin die gleiche Bahn besetzen (**Pauli-Verbot**). Mit anderen Worten: jedes Elektron muß sich von allen Elektronen, die zur gleichen Hülle gehören, in mindestens einer Eigenschaft unterscheiden. Für die ersten 4 Hauptquantenzahlen sind also folgende Bahnen möglich:

Bezeichnung der Schale	n	l	Bezeichnung der Bahnen	Gesamtzahl der Bahnen	Zahl der Elektronen
K	1	0	1s,	1	2
L	2	0, 1	2s, 3 × 2p	4	8
M	3	0, 1, 2	3s, 3 × 3p, 5 × 3d	9	18
N	4	0, 1, 2, 3	4s, 3 × 4p, 5 × 4d, 7 × 4f	16	32

Die Gesamtzahl der Elektronen für die Hauptquantenzahlen 1, 2, 3, 4 beträgt also 2, 8, 18, 32.

Die potentielle Energie der Elektronenbahnen wächst mit der Haupt- und Nebenquantenzahl. Dabei besitzen grundsätzlich die Bahnen der größeren Hauptquantenzahl eine höhere Energie als alle Bahnen der nächstniedrigeren Quantenzahl²⁾.

¹⁾ Genauer gesagt ist die Entfernung eines Bahnpunktes vom Mittelpunkt der Bahn ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der betreffenden Richtung.

²⁾ Eine Ausnahme bilden die Bahnen mit den Nebenquantenzahlen 2, 3... , die z. T. höhere Energie besitzen als Bahnen mit höherer Hauptquantenzahl und kleiner Nebenquantenzahl.

In dem nachfolgenden Diagramm ist die Energie der einzelnen Elektronenbahnen und die Reihenfolge der Besetzung der Bahnen durch die Ordnungszahl und das Symbol des betreffenden Atoms dargestellt. Wie man sieht, werden die Bahnen mit der gleichen Nebenquantenzahl zunächst einfach besetzt. Erst wenn dies geschehen ist, wird ein zweites Elektron in der gleichen Reihenfolge eingebaut. Diese Tatsache ist als **Multiplizitätsprinzip** bekannt. Dieses, das **Pauli-Prinzip** und das **Energieprinzip** regeln den Aufbau der Elektronenhüllen der Elemente.

Die K-Schale mit der Hauptquantenzahl 1 kann maximal 2 Elektronen aufnehmen. Beim Wasserstoff ist sie mit einem und beim Helium mit zwei Elektronen besetzt. Die M-Schale mit der Hauptquantenzahl 2 bietet insgesamt Platz für 8 Elektronen. Es entsteht so die Periode¹⁾ der Elemente vom Lithium bis zum Neon.

Bei der *Einwirkung von Energie*, z. B. Licht, Stoßenergie usw. können Elektronen auf *unbesetzte Bahnen höherer Energie* angehoben werden. Beim *Herabfallen* der Elektronen auf die Normal-Bahnen wird die überschüssige Energie, z. B. als Licht, abgegeben. Auf diese Weise entstehen die *Linienpektren* der Elemente. Der Versuch zur Deutung dieser Spektren hat Anfang dieses Jahrhunderts zur Quantentheorie und zu den Vorstellungen über den Atombau geführt, die in diesem Abschnitt beschrieben werden.

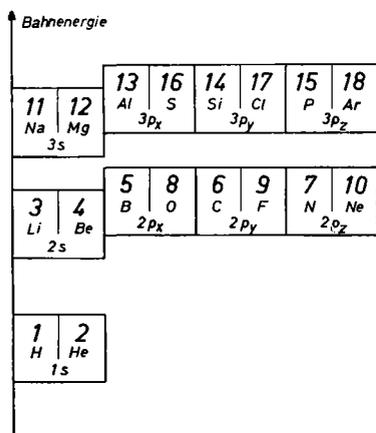


Abb. 1. Energiediagramm der Elektronenbahnen der Elemente 1—18. Mit dem Element 2 sind die Bahnen der Hauptquantenzahl 1 ausgefüllt. Zur Unterscheidung der p-Bahnen sind diese mit den Indizes x, y und z versehen

2. Die Eigenschaften der Elemente als Folge der Stellung im Perioden-System

Für das *chemische Verhalten* und auch für die *wesentlichen physikalischen Eigenschaften* ist nur die äußerste Elektronenschale, die als *Valenzelektronenschale* bezeichnet wird, verantwortlich. Alle Elemente mit voll aufgefüllter Valenzelektronenschale sind *chemisch* nahezu *inert*, sie werden daher als *Edelgase* bezeichnet. Die Reaktivität der übrigen Elemente entsteht aus dem Bestreben, Partikel zu bilden, deren Valenzelektronenschale die *Elektronenanordnung* eines *Edelgases* besitzt. Da mit Ausnahme der K-Schale, die mit 2 Elektronen die Elektronenschale des Heliums besitzt, die Valenzelektronenschalen stets mit 8 Elektronen besetzt sind, spricht man hier von dem **Oktett-Prinzip**.

¹⁾ Im System der Elemente werden alle Elemente, deren Valenzelektronenschale zur *gleichen Hauptquantenzahl* gehört, als *Periode* zusammengefaßt. Eine *Gruppe* bilden alle Elemente mit der *gleichen* Zahl von *Valenzelektronen*.

3. Die Ionenbildung

Die Ausbildung der Edelgasschale kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen, entweder durch *Abgabe* von Elektronen, wodurch die darunter liegende Edelgasschale freigelegt wird, oder durch *Aufnahme* von Elektronen, wodurch die vorhandene Valenzelektronenschale zur Edelgasschale ausgefüllt wird. In der Reihe der Elemente vom Lithium bis zum Fluor — das gleiche gilt für die nächsten Perioden — sind die *Anfangsglieder* bestrebt, *Elektronen abzugeben*, während die *Endglieder Elektronen aufnehmen*. Dieses Bestreben ist auch verständlich, denn es ist für das Lithiumatom

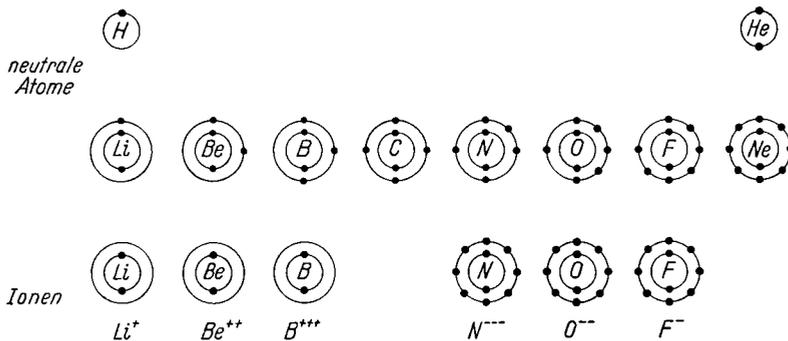


Abb. 2. Die Elemente 3—10 und ihre Ionen
Vereinfachte Darstellung der Elektronenschalen

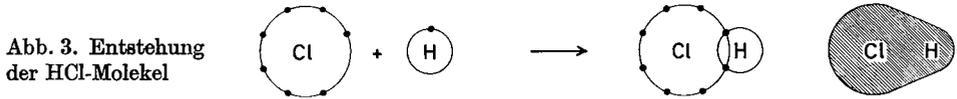
sicher einfacher, ein Elektron abzugeben, wodurch die K-Schale des Heliums freigelegt wird, als 7 Elektronen zu binden, um die L-Schale des Neons aufzubauen. Das Umgekehrte gilt für das Fluoratom.

Durch die Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen wird die *Elektronenneutralität* der Atome gestört, es entstehen bei der Abgabe positiv geladene und bei der Aufnahme von Elektronen negativ *geladene Partikel*, die *Ionen*. Es ist also zu erwarten, daß in der 1. Periode durch Abgabe von 1, 2 bzw. 3 Elektronen Li⁺, Be⁺⁺ und B⁺⁺⁺ Ionen, andererseits durch Aufnahme von 1, 2 bzw. 3 Elektronen F⁻, O⁻⁻ und N⁻⁻⁻ Ionen gebildet werden. Je kleiner die *Zahl der Schritte*, mit der die *Edelgaskonfiguration* erreicht wird, um so größer ist die *Tendenz zum Übergang* in den Ionenzustand. Das erklärt die große Reaktivität von Lithium und Fluor. Das *Kohlenstoffatom* als *Mittelglied* der Periode müßte entweder *4 Elektronen abgeben* oder *4 Elektronen aufnehmen*, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Die treibenden Kräfte zum Übergang in den positiven bzw. negativen Ionenzustand halten sich hier also die Waage, die Tendenz zur Ionenbildung ist daher sehr klein.

4. Die homöopolare Bindung

Die Erfüllung des Oktettprinzips ist nicht nur durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen möglich, die *Elektronenbahnen* zweier oder mehrerer Atome können auch so *miteinander verschmelzen*, daß die Elektronen auf diesen Bahnen beiden Atomen gemeinsam gehören. Bei der Annäherung eines Chloratoms an ein Wasserstoffatom

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 diesen Elektronenaustausch erhalten beide daran beteiligten Atome die *stabile Edelgashülle*. Bei dem Zusammentritt der Atome zu diesem Aggregat wird



Energie frei. Diese 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 diese beiden ihnen jetzt gemeinsam gehörenden Elektronen aneinander gebunden. Diese Art der Bindung wird als **kovalente Bindung** — **homöopolare Bindung** — oder auch **Elektronenpaarbindung** bezeichnet.

Dieser Aufbau eines Bindungselektronenpaares ist nur möglich, wenn die beiden daran beteiligten Elektronen das gleiche Energieniveau besitzen, gemäß dem Pauli-Prinzip müssen sie dann entgegengesetzten Eigendreh Sinn, antiparallelen Spin (Symbol $\uparrow\downarrow$), besitzen.

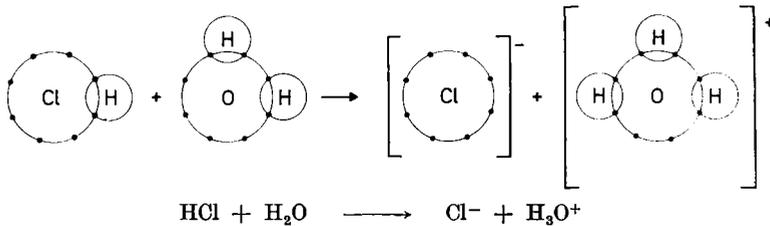


Abb. 4. Reaktion von Chlorwasserstoff mit Wasser

Die 6 Elektronen des Chlors, die an der Bindung nicht beteiligt sind, faßt man zu 3 Elektronenpaaren zusammen, die **einsame** oder **nichtbindende Elektronenpaare** genannt werden.

Zwischen Chlor und Wasserstoff ist die Bindung labil: durch Wasser wird sie bereits vollständig gesprengt, weil das Chlor bestrebt ist, das Elektronenpaar für sich allein zu beanspruchen, um ein Cl^- Ion zu bilden.

Zwischen Natrium und Chlor ist eine solche Bindung nicht möglich. Zwar könnte das Chloratom in analoger Weise seine M-Schale mit dem Valenzelektron des Natriums auffüllen, dessen M-Schale wäre dann aber mit nur zwei Elektronen besetzt und daher nicht stabil. Je kleiner bei einem Element die Neigung zur Bildung von Ionen ist, um so größer wird die *Tendenz zur Ausbildung* kovalenter Bindungen. Sie ist also **am stärksten** in der 4. Gruppe des periodischen Systems. Kovalente Bindungen mit z. T. recht großer Stabilität gibt es auch zwischen gleichartigen Atomen, z. B. F_2 , O_2 , N_2 , wobei zur Erfüllung des Oktettprinzips beim Fluor ein Elektronenpaar, beim Sauerstoff zwei und beim Stickstoff drei Elektronenpaare beiden Atomen gemeinsam gehören müssen.

Im Sauerstoffmolekül sind die Atome darum durch *zwei*, im Stickstoffmolekül durch *drei kovalente Bindungen miteinander* verknüpft. Die Stabilität dieser Gebilde

nimmt bei der Verknüpfung von mehr als 2 gleichartigen Atomen schnell ab, z. B. ist Ozon O_3 nicht sehr stabil. Auch hier macht wieder die 4. Gruppe, besonders *das Anfangsglied, der Kohlenstoff*, eine Ausnahme: die *Stabilität* der kovalenten Bindung, auch der *mehrfachen kovalenten Bindung*, ist von der *Anzahl* der miteinander ver-

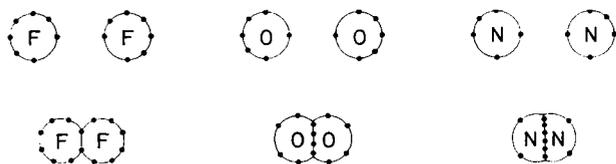


Abb. 5.

Das Fluor-, Sauerstoff- und Stickstoffmolekül

knüpften Kohlenstoffatome nahezu *unabhängig*. Dies ist die *Begründung* für die *Sonderstellung des Kohlenstoffs* und damit der *Existenz der organischen Chemie*. Diese Ausnahmestellung nehmen alle Elemente der 4. Gruppe ein, sie verwischt sich aber mit steigender Kernladungszahl. Dem Kohlenstoff am *ähnlichsten* ist deshalb das *Silicium*.

5. Valenztheorie

Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich in beliebiger Zahl miteinander zu verknüpfen, wobei jedes Kohlenstoffatom insgesamt 4 *kovalente Bindungen* betätigt, wird als *Valenztheorie* bezeichnet. Diese Theorie war der Ansatzpunkt für eine erste *Systematik der organischen Verbindungen*.

Kohlenstoffverbindungen, bei denen das *Valenzelektronenoktett nicht vollständig* ist, sind *außerordentlich instabil*. Denkt man sich z. B. ein Kohlenstoffatom mit drei Wasserstoffatomen kovalent verbunden, so würde die L-Schale 7 Elektronen, nämlich 3 Bindungselektronenpaare und ein an keiner Bindung beteiligtes **unpaares Elektron** besitzen und somit die gleiche *Elektronenstruktur wie das Fluoratom* haben. Ebenso wie sich atomares Fluor unmittelbar nach dem Entstehen zu Fluormolekülen vereinigt, treten zwei solche als **Radikale** bezeichnete Partikel unter Ausbildung einer kovalenten C-C-Bindung zusammen.

Man könnte in diesen Radikalen eine Parallele zu den freien Atomen der Anorganischen Chemie sehen. LIEBIG, der ursprünglich hoffte, mit Hilfe der Radikale zu einer Systematik der organischen Verbindungen zu kommen, hat viele vergebliche Versuche zu ihrer Darstellung gemacht. Als sich allgemein die Anschauung durchgesetzt hatte, daß Radikale nicht existent sind, gelang die Darstellung dennoch; erstmalig GOMBERG 1910. Falls sie nicht durch besondere Bindungsverhältnisse stabilisiert werden, weisen die *Radikale*, wie nicht anders zu erwarten, etwa die *Reaktivität von Halogenatomen* auf.

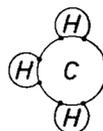
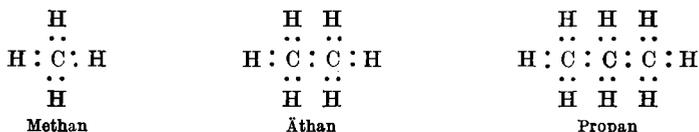
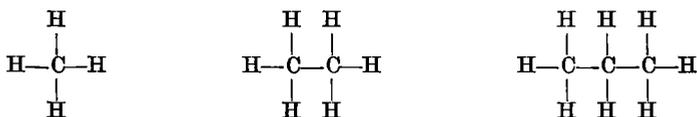


Abb. 6. Das Methylradikal

Nach der Valenztheorie ist die einfachste Verbindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff die Verbindung CH_4 , Methan. Durch *Verknüpfung* von 2 bzw. 3 *Kohlenstoffatomen* und Absättigung der verbleibenden Valenzen mit Wasserstoff kommt man zu den Verbindungen C_2H_6 , Äthan und C_3H_8 , Propan.



Zur Vereinfachung der Strukturformel schreibt man einen *Strich für 2 Elektronen*, ein 2 Atome verbindender Strich stellt also 1 Bindungselektronenpaar dar.



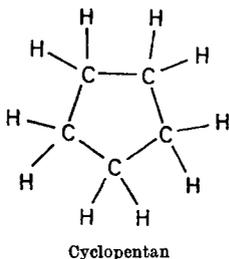
Weiterhin zieht man gern größere *Atomgruppen* zu einer *Einheit* zusammen, das führt beim Äthan zu der Schreibweise CH_3-CH_3 . Sind außer Kohlenstoff und Wasserstoff andere Atome am Aufbau der Verbindungen beteiligt — sie werden als **Heteroatome** bezeichnet, wichtig sind hier vor allem *Sauerstoff* und *Stickstoff* — so stellt man bei diesen die nicht an den Bindungen beteiligten, die einsamen Elektronenpaare durch *quergestellte Striche* dar. Man schreibt allerdings die einsamen Elektronenpaare nur dann mit, wenn sie zur *Erklärung* einer chemischen Reaktion *notwendig* sind.



Die Anknüpfung eines vierten Kohlenstoffatoms an die Propankette ist an *zwei verschiedenen* Stellen möglich, einmal am Ende und einmal in der Mitte der Kette.



Es ergeben sich so zwei Kohlenwasserstoffe — Butane genannt — mit der gleichen Zusammensetzung C_4H_{10} , aber verschiedener **Struktur des Kohlenstoffgerüsts**. Die Existenz von Stoffen gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Eigenschaften wurde zuerst von LIEBIG und WÖHLER an den Salzen der Knall- und Cyansäure beobachtet und als **Isomerie** bezeichnet (S. 63). Die Isomerie ergibt sich jetzt als *notwendige Folge* aus der *Valenztheorie*. Man spricht von *Strukturisomerie*, wenn die Struktur des Atomgerüsts der einzelnen Isomeren verschieden ist. Mit dem Anwachsen der Zahl der miteinander verbundenen Kohlenstoffatome muß die Zahl der Isomeren gesetzmäßig und schnell steigen. Zum Beispiel gibt es 2 strukturisomere Butane C_4H_{10} , 3 Strukturisomere der Formel C_5H_{12} , sog. Pentane; bei einem Kohlenwasserstoff mit 10 C-Atomen, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ existieren schon 15 Strukturisomere. Zu berücksichtigen ist noch, daß die *Enden einer Kohlenstoffkette* ebenfalls durch eine Elektronenpaarbindung *verknüpft* werden können, man kommt dann zu ringförmigen, oder *cyclischen Verbindungen*, z. B. Cyclopentan.

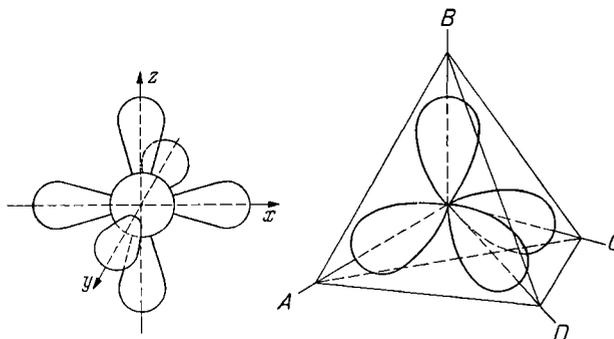


Auf diese Weise erhält man eine *leicht zu übersehende Systematik aller Kohlenwasserstoffe*. Durch *Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome* durch *andere Atome* oder *Atomgruppen* leiten sich von den Kohlenwasserstoffen *alle organischen Verbindungen* ab. Die offenkettigen Verbindungen nennt man *aliphatische*, die ringförmigen *alicyclische* Verbindungen. Falls nur Kohlenstoffatome im Ring vorhanden sind, nennt man die Verbindungen *carbocyclisch*, falls auch andere Atome, z. B. Stickstoff, im Ring vorhanden sind, *heterocyclisch*.

6. Das Kohlenstofftetraeder

Bei dem Aufbau der Moleküle aus Atomen muß man allerdings noch einige *spezielle Anweisungen* berücksichtigen, die aus der Valenztheorie und auch aus der Elektronenstruktur nicht ohne weiteres abzuleiten sind. Von jedem Kohlenstoffatom gehen vier kovalente Bindungen aus, beim einfachsten Kohlenwasserstoff, $\text{CH}_4 = \text{Methan}$, vier

Abb. 7.
Die Ausbildung
des Kohlenstofftetraeders



CH-Bindungen. Nach der Elektronenstruktur des Kohlenstoffatoms (S. 6) sollten dies also eine s- und drei p-Bindungen sein. Die s-Bindung müßte nicht gerichtet sein, während die drei p-Bindungen (p_x , p_y u. p_z) wie die Achsen eines räumlichen Koordinatensystems senkrecht aufeinander stehen. Die vier Bindungen sollten also *nicht gleichartig* sein, sondern eine sollte sich von den drei anderen unterscheiden.

Tatsächlich sind aber *alle Bindungen* im Methan und analogen Verbindungen völlig *gleichartig*. Das beruht darauf, daß die Elektronen ihre durch die Quantenzahlen bestimmten *Bahnen nicht beibehalten*, sondern die Bahnen sich miteinander *vermischen*. Es entstehen Mischbahnen, sogenannte **Hybridbahnen**. Die vom Kohlenstoffatom ausgehenden 4 Bindungen werden als sp^3 -Hybridbindungen bezeichnet, wodurch ausgedrückt werden soll, daß die Bahnen von 1 s-Elektron und 3 p-Elektronen miteinander gemischt sind. Die 4 Hybridbahnen bilden jeweils einen Winkel von $109^\circ 28'$ miteinander, weisen also in die Ecken eines **regulären Tetraeders**, in dessen Zentrum das Kohlenstoffatom steht. Die Tatsache, daß z. B. das Methan nicht eben gebaut ist, sondern die Struktur eines regulären Tetraeders besitzt, ist ursprünglich als Hypothese von VAN'T HOFF aus der sogenannten **optischen Aktivität** abgeleitet worden.