



# Elemente 1

Aus der griechischen Philosophie stammt die **Vier-Elemente-Lehre**. Sie besagt, dass alles Sein aus den vier Grundelementen Feuer, Wasser, Luft und Erde besteht.

Heute wissen wir, dass Elemente aus extrem kleinen Teilchen, den **Atomen**, aufgebaut sind. Der Name Atom stammt aus dem Griechischen (*atomos* = unteilbar). Die Vorstellung, dass sich die Materie aus kleinsten, unteilbaren Teilchen aufbaut, lässt sich bis ins 4.Jahrhundert v. Chr. zurückverfolgen. Bis ins 18.Jahrhundert war eine Atomvorstellung jedoch rein hypothetisch und spekulativ.

Erst Anfang des 19. Jahrhunderts leitete *John Dalton* eine Atomtheorie mithilfe von chemischen Reaktionen ab und postulierte, dass

- Elemente aus extrem kleinen Teilchen, den Atomen, bestehen,
- Atome nicht weiter zerlegbar sind und weder erschaffen noch zerstört werden können,
- alle Atome eines Elements gleich sind und dasselbe chemische Verhalten zeigen,
- durch chemische Reaktionen Atome miteinander verbunden oder voneinander getrennt werden,
- in einer chemischen Verbindung zwei oder mehrere Elemente in einem festen Mengenverhältnis miteinander verknüpft sind.



Am Ende des 19. Jahrhunderts wurden Teilchen entdeckt, die kleiner und leichter als Atome sind. 100 Jahre nach Dalton bewiesen *Ernest Rutherford* und seine Mitarbeiter die Existenz der sogenannten **Elementarteilchen** im Atom. Die Naturwissenschaftler Niels Bohr, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger und Linus Pauling entwickelten wichtige theoretische Grundlagen zu Aufbau und Form der Atome.



## 1.1 Atomaufbau

### 1.1.1 Elementarteilchen

Im Mittelpunkt eines Atoms befindet sich der **Atomkern** mit **Protonen** und **Neutronen**. Protonen und Neutronen bilden die **Nukleonen** (lat. *nucleus* = der Kern). Zwischen den Nukleonen wirken starke Kernkräfte, die den Kern zusammenhalten. Protonen sind positiv geladene Elementarteilchen. Neutronen sind ungeladen und stabilisieren den Atomkern gegen die gegenseitige Abstoßung der Protonen. Die positive Ladung des Atoms ist somit im Atomkern konzentriert.

Im Vergleich zur Atomgröße ist der Atomkern verschwindend klein. Der Durchmesser des Kerns beträgt ca.  $10^{-15}$  m, der Atommittelpunkt dagegen  $10^{-10}$  m. Reicht man eine Million Atome aneinander, würde man nur den Punkt am Ende dieses Satzes verdecken.

**aha**

#### GUT ZU WISSEN

Größenverhältnis vom Atomkern zur Atomhülle: Wäre der Atomkern so groß wie ein Stecknadelkopf, wäre das Atom vergleichbar mit einem Fußballplatz. Der Durchmesser des Atoms ist 100 000-mal größer als der des Atomkerns.

Die **Hülle eines Atoms** ist entsprechend groß und nimmt fast das gesamte Volumen des Atoms ein. In ihr befinden sich die **Elektronen** (Abb. 1.1). Elektronen besitzen die gleiche

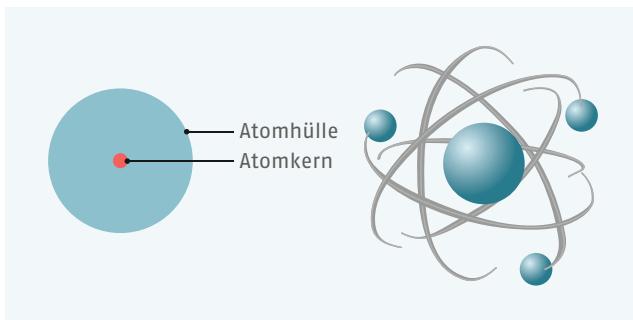


Abb. 1.1 Atom-  
aufbau und  
Elektronenbewegung  
um den Kern

Tab. 1.1 Einteilung der Elementarteilchen

Elementar- teilchen	Abkürzung	Masse	Vorkommen im Atom	Elementarladung
Elektron	$e^-$	$1/1836 \text{ u}$	Hülle	-
Proton	$p^+$	$\sim 1 \text{ u}$	Kern	+
Neutron	n	$\sim 1 \text{ u}$	Kern	elektrisch neutral

Ladungsgröße wie Protonen, nur mit negativem Vorzeichen. Insgesamt ist ein Atom nach außen elektrisch neutral, da in der Hülle genauso viele Elektronen wie Protonen im Kern vorhanden sind. Elektronen sind ständig in Bewegung, weil sie sonst in den positiv geladenen Kern stürzen würden. Als einfaches Modell kann man sich vorstellen, dass die Elektronen den Atomkern auf Bahnen umkreisen. Die so erzeugte Zentrifugalkraft wirkt der Anziehung entgegen.

Elementarteilchen (Tab. 1.1) sind extrem leicht. Mit einer Masse von  $1,6748 \times 10^{-24} \text{ g}$  sind Neutronen die schwersten Elementarteilchen. Protonen sind mit  $1,6725 \times 10^{-24} \text{ g}$  geringfügig leichter. Man vereinfacht die Masse eines Neutrons bzw. eines Protons und bezeichnet sie als 1 u (u für unit). Elektronen sind wesentlich leichter und wiegen nur  $0,9109 \times 10^{-27} \text{ g}$ . Das entspricht dem  $1/1836$  der Masse eines Protons. Im Atomkern befindet sich demnach fast die gesamte Masse des Atoms, nämlich 99 %.

Neben Protonen, Neutronen und Elektronen sind im letzten Jahrhundert eine ganze Reihe weiterer Elementarteilchen (z. B. Positronen, Mesonen, Antiprotonen, Antineutronen) entdeckt worden, die allerdings instabil sind und das chemische Verhalten von Atomen nicht beeinflussen.

Für die einzelnen Elemente werden anstelle der griechischen bzw. lateinischen Namen Symbole verwendet. Die Symbole bestehen aus einem oder zwei Buchstaben und leiten sich von den jeweiligen Namen ab.

**BEISPIELE**

Wasserstoff H (Hydrogenium), Sauerstoff O (Oxygenium), Schwefel S (Sulfur), Stickstoff N (Nitrogenium), Eisen Fe (Ferrum), Natrium Na, Calcium Ca, Magnesium Mg.



Durch Elektronenaufnahme oder Elektronenabgabe entstehen aus elektrisch neutralen Atomen oder Atomverbänden elektrisch geladene Teilchen, sogenannte **Ionen**. Es gibt **positiv geladene Ionen (Kationen)**, die ein Elektronendefizit aufweisen, und **negativ geladene Ionen (Anionen)**, die durch Elektronenüberschuss entstehen. In Formeln wird die Ladung des Ions rechts oben am Elementsymbol notiert.

**BEISPIELE**

- Kationen     $\text{Na}^+$  (Natrium-Kation),  $\text{Mg}^{2+}$  (Magnesium-Kation),  $\text{Al}^{3+}$  (Aluminium-Kation),  $\text{NH}_4^+$  (Ammonium-Kation),  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Hydroxonium-Kation)
- Anionen     $\text{Cl}^-$  (Chlorid-Anion),  $\text{O}^{2-}$  (Oxid-Anion),  $\text{N}^{3-}$  (Nitrid-Anion),  $\text{OH}^-$  (Hydroxid-Anion),  $\text{SO}_4^{2-}$  (Sulfat-Anion)

### 1.1.2 Chemisches Element – Ordnungszahl – Massenzahl – Isotope

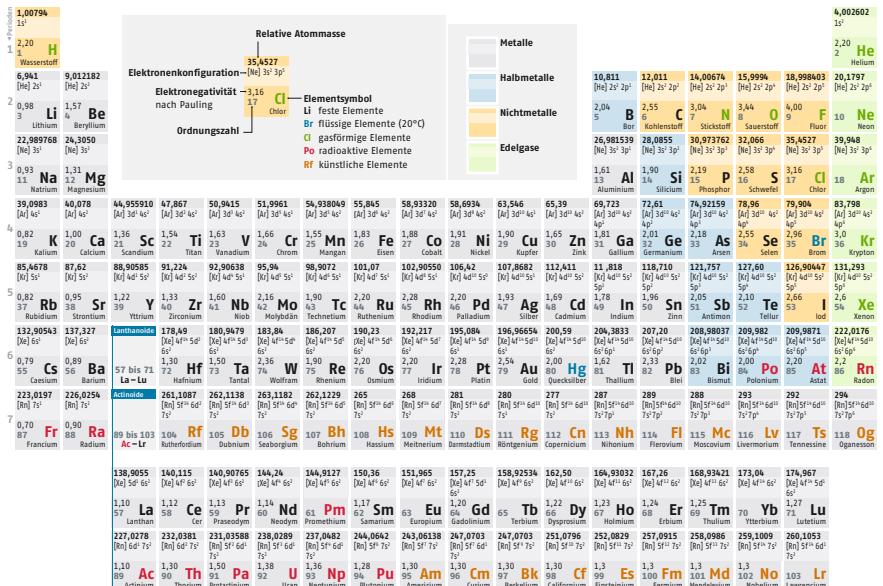
Im Periodensystem der Elemente (PSE, Abb. 1.2) sind alle bekannten chemischen Elemente aufgeführt. Der Russe Dimitri Mendelejew ordnete 1869 darin die Elemente so an, dass sich chemische Eigenschaften regelmäßig (also periodisch) wiederholen.

Die Reihenfolge der Elemente wird dabei nach ihrer **Protonenzahl** im Atomkern gewählt. Die Anzahl der Protonen im Kern entspricht der **Ordnungszahl** oder der **Kernladungszahl** eines Elements. Sie ist für jedes Element charakteristisch und es existieren nie zwei verschiedene Elemente mit derselben Kernladungszahl.

$$\text{Protonenzahl} = \text{Kernladungszahl} = \text{Ordnungszahl}$$

## Periodensystem der Elemente

Veränderungen innerhalb der Gruppe von oben nach unten:



- **Abb. 1.2** Periodensystem der Elemente (PSE; vergrößerte Darstellung am Ende des Buches)

Wasserstoff enthält als einfachstes Element im Kern ein Proton und in der Hülle ein Elektron. Er besitzt die Ordnungszahl 1 und ist das erste Element im Periodensystem. Helium hingegen weist im Kern zwei Protonen und zwei Neutronen auf. Es besteht zwar aus vier Nukleonen, erhält aber die Ordnungszahl 2, weil es nur über zwei Protonen verfügt.

Die Anzahl aller Nukleonen eines Atoms wird **Massenzahl** genannt. Die **Massenzahl** und die **Ordnungszahl** charakterisieren einen Atomkern und somit eine Atomart eindeutig.

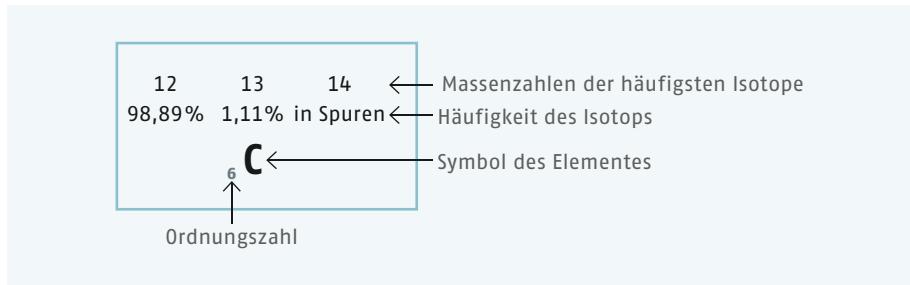
Man bezeichnet eine Atomart mit einer bestimmten Ordnungs- und Massenzahl als **Nuklid**. Um Nuklide in Bezug auf ihre Kernzusammensetzung ausreichend zu beschreiben, verwendet man eine besondere Symbolschreibweise.

Links oberhalb des Elementsymbols steht die Massenzahl und links unten die Ordnungszahl:

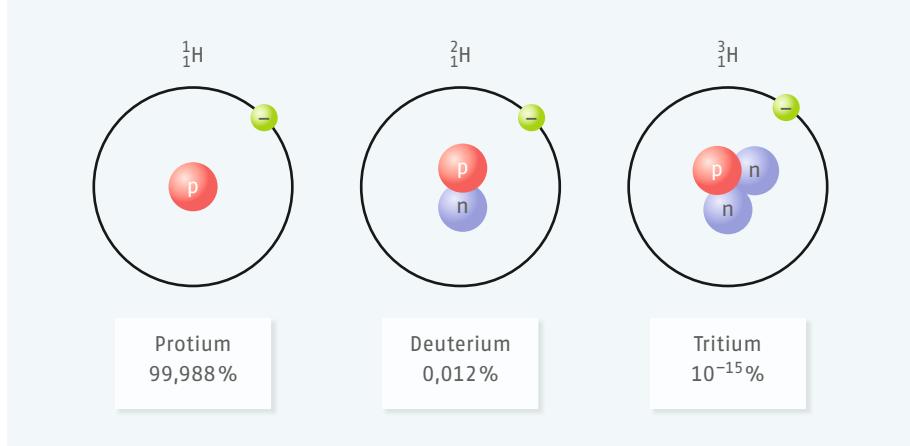
Massenzahl →  $^{12}_6\text{C}$   
Ordnungszahl →

In den Atomen eines Elements ist die Anzahl der Protonen immer gleich. Deshalb schreibt man häufig vereinfacht nur  $^{12}\text{C}$ .

Allerdings kann die Anzahl der Neutronen variieren und somit die Massenzahl bei einem und demselben Element verschieden sein. Existieren von einem Element mehrere Atomsorten, d.h. dass in einem Element alle Atome zwar die gleiche Anzahl von Protonen besitzen, aber im Kern die Neutronenzahl variiert, spricht man von **Isotopen**. Isotope sind



● Abb. 1.3 Kohlenstoffisotope



● Abb. 1.4 Wasserstoffisotope

Nuklide, die zu ein und demselben Element gehören und im Periodensystem an der gleichen Stelle (Ort) stehen. Die Bezeichnung Isotop stammt aus dem Griechischen (*isos* = gleich und *topos* = Ort).

Kohlenstoff ist beispielsweise ein Isotopenengemisch: In der Natur kommen neben  $^{12}\text{C}$  vereinzelt  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Isotope vor. Aus der Differenz zwischen Massenzahl und Ordnungszahl lässt sich die Anzahl der vorhandenen Neutronen im Kern berechnen. Es gibt also Kohlenstoffatome mit sechs, sieben oder acht Neutronen (● Abb. 1.3).

Auch von Wasserstoff existieren drei Isotope (● Abb. 1.4, ▶ Kap. 6.1). Wasserstoff ist wie Kohlenstoff ein **Mischelement**. Jedes Wasserstoffisotop besitzt ein Proton. Die meisten Wasserstoffatome besitzen kein Neutron im Kern:  $^1\text{H}$  (Protium, leichter Wasserstoff). Deuterium, ein anderes Wasserstoffisotop, enthält im Kern ein Neutron. Dadurch erhöht sich die Massenzahl:  $^2\text{H}$  (oder  $^2\text{D}$ , schwerer Wasserstoff). Tritium besitzt zwei Neutronen:  $^3\text{H}$  (oder  $^3\text{T}$ , überschwerer Wasserstoff).

Man unterscheidet zwischen stabilen und radioaktiven Isotopen. Radioaktive Isotope enthalten instabile Atomkerne und zerfallen unter Aussendung radioaktiver Strahlung. Dabei wandeln sie sich je nach ihrer Halbwertszeit mehr oder weniger schnell in andere Atome um. Beispielsweise dient das radioaktive Kohlenstoff-Isotop  $^{14}\text{C}$  zur Altersbestimmung organischer Materialien.

Nur wenige Elemente des Periodensystems (Abb. 1.2) bestehen lediglich aus einem Nuklid. Man bezeichnet sie als **Reinelemente**. Es gibt insgesamt 20 Reinelemente, z. B. Be, F, Na, Al oder P.

### 1.1.3 Atom- und Molekülmassen – Molberechnung

## Atom- und Molekülmassen

Die Masse eines Atoms ist äußerst gering. Atome lassen sich daher nicht einfach mit einer Waage wiegen. Mithilfe eines Massenspektrometers kann man ihre **absolute Masse** ermitteln.

Das ist ein unanschaulicher und sehr unpraktischer Zahlenwert. In der Chemie ist nicht die Masse einzelner Atome wichtig, sondern das Verhältnis zwischen den Massen unterschiedlicher Atome, z.B. wievielmal schwerer ein Sauerstoffatom als ein Wasserstoffatom ist.

Noch in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts verwendete man Wasserstoff als Bezugs-element zu anderen Atomen. Ein Wasserstoffatom erhielt damals den Wert 1. Abhängig von der Anzahl der Nukleonen eines Elements änderte man die Masse eines Atoms. Beispielsweise war ein Kohlenstoffatom mit 12 Nukleonen 12-mal schwerer als ein Wasserstoffatom. Dieses „12-mal schwerer“ wurde als **relative Atommasse  $A_r$**  bezeichnet (Tab. 1.2).

Doch so ganz stimmte dieses System nicht, denn

- Protonen und Neutronen unterscheiden sich (wenngleich nur gering) in ihrer Masse,
  - es gibt einen sogenannten Massendefekt, z. B. sind 16 Nukleonen in einem Kern leichter als 16 Kerne mit einem Nukleon,
  - fast alle Elemente kommen als Isotopengemische vor.

Man musste also die relativen Massenverhältnisse ganz genau messen. 1960 wechselte man die Bezugsbasis Wasserstoff für die relativen Atommassen. Man wählte das **Kohlenstoff-Isotop**  $^{12}\text{C}$  aus und ordnete ihm die relative Masse von genau 12 zu.

## MERKE

Die relative Atommasse  $A_r$  gibt an, wievielmal schwerer ein Atom ist als  $1/12$  der Masse eines Kohlenstoff-Isotops  $^{12}\text{C}$ .



Bei Reinelementen lässt sich recht leicht die relative Masse berechnen. Man dividiert die absolute Masse eines Atoms durch ein Zwölftel der absoluten Masse des  $^{12}\text{C}$ -Isotops.

Komplizierter ist die Situation bei den Mischelementen. Es fällt beim Betrachten des abgebildeten PSE (Abb. 1.2) auf, dass Kohlenstoff eine tatsächliche relative Atommasse von 12,011 und nicht von 12 besitzt. Natürlicher Kohlenstoff besteht zu ca. 99 % aus  $^{12}\text{C}$ , ca. 1 % aus  $^{13}\text{C}$  und in Spuren aus  $^{14}\text{C}$ . Jedes einzelne Isotop besitzt eine andere relative Masse und deren Mittelwert ist 12,011 (Abb. 1.3).

□ Tab. 1.2 Relative Atommassen (Auswahl)

Element	Relative Atommasse $A_r$ (gerundeter Wert)	Element	Relative Atommasse $A_r$ (gerundeter Wert)
H	1	Na	23
C	12	S	32
N	14	Cl	35,5
O	16	K	39

Mit Hilfe der relativen Atommasse lässt sich die Masse eines Produkts, z. B. in g, berechnen, welches bei einer chemischen Reaktion entsteht. Für eine Prognose reichen die gerundeten Werte (□ Tab. 1.2).

Atome können sich miteinander verbinden und **Moleküle** (► Kap. 2) bilden. Ein Molekül ist ein Teilchen, in dem zwei oder mehr Atome miteinander verknüpft sind. Bei chemischen und physikalischen Prozessen verhalten sich Moleküle als Einheit.

Die Zusammensetzung eines Moleküls ist aus der **chemischen Formel** zu ersehen. Dabei wird jedes vorhandene Element durch sein Elementsymbol angegeben. Kommt ein Atom eines Elements mehrmals im Molekül vor, wird rechts vom Elementsymbol durch eine tief gestellte Zahl deren Anzahl angegeben.

#### BEISPIELE

$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{NH}_3$	Ammoniak
$\text{O}_2$	Sauerstoff
$\text{NaCl}$	Natriumchlorid

Mithilfe dieser Molekülformeln kann man die **relativen Molekülmassen  $M_r$**  ermitteln. Die relative Molekülmasse ist gleich der Summe der relativen Atommassen aller Atome des Moleküls.

#### BEISPIELE

$$\begin{aligned}M_r(\text{H}_2\text{O}) &= 2 \times A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \times 1 + 16 = 18 \\M_r(\text{NH}_3) &= A_r(\text{N}) + 3 \times A_r(\text{H}) = 14 + 3 \times 1 = 17 \\M_r(\text{O}_2) &= 2 \times A_r(\text{O}) = 2 \times 16 = 32 \\M_r(\text{NaCl}) &= A_r(\text{Na}) + A_r(\text{Cl}) = 23 + 35,5 = 58,5\end{aligned}$$

## Mol

Mit den bisher genannten Atom- und Molekülmassen lassen sich chemische Reaktionen nicht quantitativ verfolgen. Eine anschauliche und abwegbare Einheit ist notwendig. Dazu definiert man die Stoffmenge Mol.

### MERKE

Jede Stoffmenge, die  $N_A = 6,023 \times 10^{23}$  Teilchen enthält, bezeichnet man als ein Mol. Dabei können mit dem Begriff *Teilchen* Atome, Moleküle, Ionen, ja sogar Elektronen gemeint sein. Diese Zahl bezeichnet man als Avogadro-Konstante  $N_A$ .



**Wiegt man ein Mol, also  $6,023 \times 10^{23}$  Teilchen, entspricht dessen Masse genau der relativen Atom- bzw. Molekülmasse dieser Substanz in Gramm.**

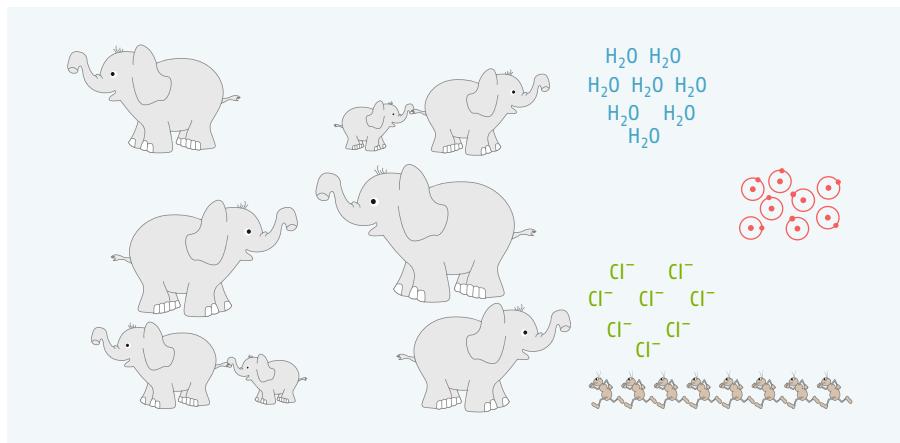
Das bedeutet, dass in 18 g Wasser genauso viele Wassermoleküle enthalten sind wie

- Sauerstoff O<sub>2</sub>-Moleküle in 32 g,
- Ammoniak NH<sub>3</sub>-Moleküle in 17 g,
- Kochsalz NaCl-Moleküle in 58,5 g oder
- Kohlenstoff <sup>12</sup>C-Atome in 12 g:

nämlich genau ein Mol Teilchen (Abb. 1.5).

### DEFINITION

Ein Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie in 12 g des Nuklids <sup>12</sup>C enthalten sind.



**Abb. 1.5** Ein Mol Moleküle (H<sub>2</sub>O), Ionen (Cl<sup>-</sup>), Atome (H), Elefanten oder Ameisen umfasst immer  $6,023 \times 10^{23}$  Teilchen. Die dargestellten Moleküle unterscheiden sich nur in ihrem Gewicht.

Schreibt man Mol, spricht man von dem Begriff; mol (klein geschrieben) ist die Einheit der Stoffmenge n:

18 g Wasser entsprechen 1 mol oder 117 g ( $2 \times 58,5$  g) Kochsalz 2 mol.

### Molare Masse (Molmasse)

Die Masse eines Mols nennt man molare Masse. Die Einheit der molaren Masse ist g/mol.

#### BEISPIELE

Wasser:  $M_{H_2O} = 18$  g/mol

Natriumchlorid:  $M_{NaCl} = 58,5$  g/mol

### Stoffmengenkonzentration

Die Stoffmengenkonzentration oder Molarität (veralteter Begriff) wird in der Chemie am häufigsten zur Konzentrationsangabe genutzt. Beispielsweise werden so die Konzentrationen von Maßlösungen in der quantitativen Chemie angegeben.



#### DEFINITION

Die Stoffmengenkonzentration c ist der Quotient aus der Stoffmenge n eines gelösten Stoffs und dem Volumen V der Lösung.

$$\text{Stoffmengenkonzentration } c = \frac{\text{Stoffmenge } n \text{ [mol]}}{\text{Volumen } V \text{ [L]}}$$

Ihre Einheit ist dementsprechend mol/L. Man beachte, dass sich diese Konzentrationsangabe auf einen Liter Lösung und nicht auf einen Liter Lösungsmittel bezieht. Dabei muss sich der Stoff vollständig im Lösungsmittel lösen.



**BEISPIEL**

Zur Herstellung einer Natriumchloridlösung mit der Stoffmengenkonzentration  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$  wiegt man 1 mol Natriumchlorid, d. h. 58,5 g ( $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g/mol}$ ), ab. Das Salz gibt man in einen 1-Liter-Messkolben, löst es mit etwas Wasser und ergänzt dann mit diesem bis zur Eichmarke. Die Lösung bezeichnet man auch als 1-molar.

Spricht man von der Stoffmengen- bzw. molaren Konzentration, setzt man die Substanz in runde Klammern mit einem kleinen  $c$  davor, z. B.  $c(\text{H}_2\text{O})$ .

**RECHENBEISPIELE****1. Beispiel**

Wieviel Gramm NaCl benötigt man, um 500 mL einer Kochsalzlösung mit  $c(\text{NaCl}) = 2 \text{ mol/L}$  herzustellen?

$M_r(\text{NaCl}) = 58,5$  oder  $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g/mol}$ ,  
für 1000 mL  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$  werden 58,5 g NaCl abgewogen,  
1000 mL  $c(\text{NaCl}) = 2 \text{ mol/L}$  enthalten 117 g NaCl,  
in 500 mL  $c(\text{NaCl}) = 2 \text{ mol/L}$  müssen 58,5 g NaCl gelöst werden.

Lösung: 58,5 g NaCl werden für einen halben Liter einer  $c(\text{NaCl}) = 2 \text{ mol/L}$  benötigt.

**2. Beispiel**

Bei Diabetes mellitus wird regelmäßig der Blutzuckerspiegel beobachtet und der Glucoseanteil ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) im Blut gemessen. Die Angaben von Blutzuckerwerten erfolgen in zwei Maßeinheiten. Die Einheiten werden in mg/dL oder in mmol/L angegeben. Ein Nüchternblutzuckerwert von ca. 90 mg/dL gilt als normal.

Umrechnung in mmol/L:

$$\begin{aligned} M_r(\text{Glucose}) &= M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) &= 6 \times A_r(\text{C}) &+ 12 \times A_r(\text{H}) &+ 6 \times A_r(\text{O}) \\ &= 6 \times 12 &+ 12 \times 1 & &+ 6 \times 16 \\ &= 180 \end{aligned}$$

$M_{\text{Glucose}} = 180 \text{ g/mol} (\approx 180 \text{ mg/mmol})$

Bei dem vorgegebenen Blutzuckerwert sind in 100 mL ( $\approx 1 \text{ dL}$ ) 90 mg Glucose enthalten, in 1000 mL 900 mg.

Daraus folgt die Stoffmengenkonzentration

$$c = \frac{900 \text{ mg/L}}{180 \text{ mg/mmol}} = 5 \text{ mmol/L}$$



# 14 Übergangselemente

Die den Nebengruppen des Periodensystems zugeordneten Elemente werden als Übergangselemente bezeichnet. In Verbindungen sind diese Übergangselemente häufig charakteristisch gefärbt. Zum Beispiel ist Cobalt(II)-oxid olivgrün, Cobalt(II)-hydroxid blau, hydratisierte Cobalt(II)-Ionen sind rosa und wasserfreie Cobalt(II)-Ionen hellblau.

## 14.1 Eigenschaften

Die Nebengruppen liegen zwischen der II. und III. Hauptgruppe. Man unterteilt die Übergangselemente in acht Nebengruppen (Tab. 14.1, Abb. 14.1). Nach einer gebräuchlichen Zählweise beginnt man mit der dritten Nebengruppe. Nach der achten Nebengruppe folgt die erste und zweite Nebengruppe.

Bei den Übergangselementen werden d-Orbitale der 3., 4. und 5. Schale mit Elektronen besetzt.

Die Elemente, die zwischen der III. und IV. Nebengruppe stehen und auf Lanthan bzw. Actinium folgen, bezeichnet man als **innere Übergangselemente** mit den **Lanthanoiden und Actinoiden**. Hier werden die f-Orbitale der 4. und 5. Schale besetzt; sie stehen in einem selbstständigen Block innerhalb des Periodensystems der Elemente (Abb. 14.1).

III (3)	IV (4)	V (5)	VI (6)	VII (7)	VIII (8)	VIII (9)	VIII (10)	I (11)	II (12)
44,955910 [Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	47,867 [Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	50,9415 [Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	51,9961 [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	54,938049 [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	55,845 [Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	58,93320 [Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	58,6934 [Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	63,546 [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	65,39 [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
1,36 21 Sc Scandium	1,54 22 Ti Titan	1,63 23 Vanadium	1,66 24 Cr Chrom	1,55 25 Mangan	1,83 26 Eisen	1,88 27 Cobalt	1,91 28 Nickel	1,90 29 Cu Kupfer	1,65 30 Zn Zink
88,90585 [Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	91,224 [Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	92,90638 [Kr] 4d <sup>3</sup> 5s <sup>1</sup>	95,94 [Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	98,9072 [Kr] 4d <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup>	101,07 [Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	102,90550 [Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	106,42 [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	107,8682 [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	112,411 [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
1,22 39 Y Yttrium	1,33 40 Zr Zirconium	1,60 41 Nb Niob	2,16 42 Mo Molybdän	1,90 43 Tc Technetium	2,20 44 Ru Ruthenium	2,28 45 Rh Rhodium	2,20 46 Pd Palladium	1,93 47 Ag Silber	1,69 48 Cd Cadmium
Lanthanoide	178,49 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	180,9479 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	183,84 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	186,207 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	190,23 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	192,217 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	195,084 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	196,96654 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	200,59 [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
57 bis 71 La – Lu	1,30 72 Hf Hafnium	1,50 73 Ta Tantal	2,36 74 W Wolfram	1,90 75 Re Rhenium	2,20 76 Os Osmium	2,20 77 Ir Iridium	2,28 78 Pt Platin	2,54 79 Au Gold	2,00 80 Hg Quecksilber
Actinoide	261,1087 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	262,1138 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	263,1182 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	262,1229 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>	265 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	268 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	281 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>8</sup> 7s <sup>1</sup>	280 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>1</sup>	277 [Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>
89 bis 103 Ac – Lr	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Röntgenium	112 Cn Copernicium
138,9055 [Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	140,1115 [Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	140,90765 [Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	144,24 [Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	144,9127 [Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	150,36 [Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	151,965 [Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	157,25 [Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup>	158,92534 [Xe] 4f <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup>	162,50 [Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
1,10 57 La <sup>*</sup> Lanthan	1,12 58 Ce Cer	1,13 59 Pr Praseodym	1,14 60 Nd Neodym	61 Pm Promethium	1,17 62 Sm Samarium	63 Eu Europium	1,20 64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	1,22 66 Dy Dysprosium
227,0278 [Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	232,0381 [Rn] 6d <sup>2</sup> 7s <sup>1</sup>	231,03588 [Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	238,0289 [Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	237,0482 [Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	244,0642 [Rn] 5f <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	243,06138 [Rn] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	247,0703 [Rn] 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	247,0703 [Rn] 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	251,0796 [Rn] 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>
1,10 89 Ac <sup>**</sup> Actinium	1,30 90 Th Thorium	1,50 91 Pa Protactinium	1,38 92 U Uran	1,36 93 Np Neptunium	1,28 94 Pu Plutonium	1,30 95 Am Americium	1,30 96 Cm Curium	1,30 97 Bk Berkelium	1,30 98 Cf Californium

\*<sup>1</sup>: Lanthanoide (Elemente zwischen Lanthan und Hafnium)

\*<sup>2</sup>: Actinoide (Elemente nach Actinium)

Abb. 14.1 Übergangselemente der acht Nebengruppen. Eine vollständige Übersicht zu den Lanthanoiden und Actinoiden gibt das PSE am Ende des Buches.

■ Tab. 14.1 Benennung der acht Nebengruppen

Nebengruppe	Bezeichnung
I. Nebengruppe	Kupfergruppe
II. Nebengruppe	Zinkgruppe
III. Nebengruppe	Scandiumgruppe
IV. Nebengruppe	Titangruppe
V. Nebengruppe	Vanadiumgruppe
VI. Nebengruppe	Chromgruppe
VII. Nebengruppe	Mangangruppe
VIII. Nebengruppe	Eisen–Cobalt–Nickel–Gruppe

aha

**GUT ZU WISSEN**

Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry; internationale Institution, die Empfehlungen zur Namensgebung von chemischen Stoffen herausgibt) unterteilt die Übergangselemente in 10 Nebengruppen. Die Eisen–Cobalt–Nickel–Gruppe wird dabei nicht als eine gemeinsame Gruppe, sondern als drei eigenständige Nebengruppen 8–10 angesehen (► Kap. 1.1.4).

Viele Übergangselemente sind paramagnetisch und besitzen in ihrer Schale ein ungepaartes Elektron. Unregelmäßigkeiten in der Elektronenkonfiguration, z.B. zwischen Vanadium und Chrom oder Nickel und Kupfer, beruhen auf höherer Stabilität von halb- bzw. mit Elektronen vollbesetzten Orbitalen.

Übergangselemente sind ausnahmslos Metalle und werden daher auch als Übergangsmetalle bezeichnet. Sie besitzen alle, mit Ausnahme der Zinkgruppe, relativ hohe Schmelzpunkte und gute elektrische Leitfähigkeit. Die meisten Übergangselemente sind hart und nur wenige spröde.

Bis auf Zink und die Elemente der III. Nebengruppe (Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium) gehen alle Übergangselemente mehrere Oxidationsstufen (■ Tab. 14.2) ein.

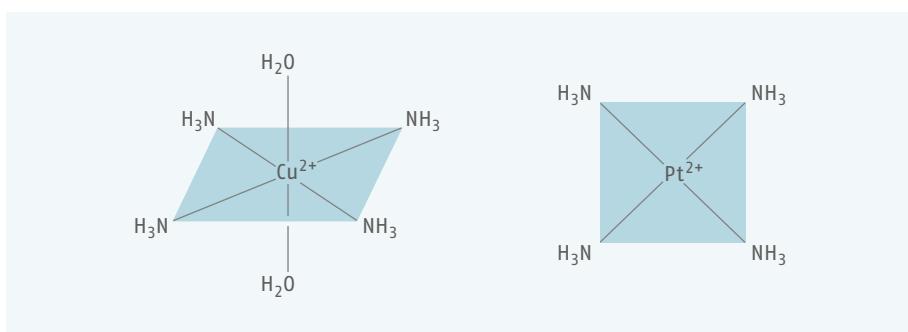
Innerhalb einer Übergangsreihe besitzen die mittleren Elemente die höchsten Oxidationsstufen. Diese erreichen die Übergangselemente z.B. durch Bildung von Oxo-Anionen. Typische Oxo-Anionen sind Permanganat  $\text{MnO}_4^-$  oder Chromat  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Die Elemente in den Nebengruppen besitzen eine starke Tendenz, Komplexe auszubilden (● Abb. 14.2).

Im nachfolgenden Text werden nur die pharmazeutisch wichtigen Übergangselemente beschrieben.

Tab. 14.2 Oxidationszahlen der Übergangselemente

III	IV	V	VI	VII		VIII		I	II
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
III	IV, III I, 0	V, IV, III, II, O	VI, V, IV, III, II, 0	VII, VI, IV, III, II, O, -I	VI, III, II, 0, - II	III, II, 0, -I	III, II, 0	II, I	II
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
III	IV, II, I, 0	V, III	VI, V, IV, III, II, 0	VII, V, IV, 0	VIII, VI, IV, III, II, O, -II	V, IV, III, II, I, 0	IV, II, 0	II, I	II, I
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
III	IV, III, I	V, IV, III, II, I	VI, V, IV, III, II, 0	VII, VI, IV, III, II, II, O, -I	VIII, VI, IV, III, II, O, -II	VI, IV, III, II, I, O, -I	IV, II, 0	V, III, II, I, 0, -I	IV, II, I

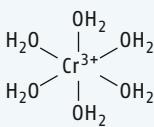
Abb. 14.2 Komplexe:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (links) und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (rechts)

## 14.2 Chrom

Chrom ist ein silbrig glänzendes, zähes aber dehnbares Metall. Gegen Luft und Wasser ist es weitgehend beständig. Chrom kommt in der Natur nur in gebundener Form vor, z. B. als Chromeisenstein ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Metalle wie Eisen werden mit Chrom legiert (verchromt), damit sie nicht korrodieren. In Kombination mit Eisen entstehen Legierungen von hoher mechanischer Festigkeit (Chromstahl). Alle Chromverbindungen sind farbig (griech. *chroma* = Farbe). Etwas Chrom gibt dem Rubin die rote Farbe und macht aus dem farblosen Mineral Beryll den grünen Smaragd.

Die wichtigsten Oxidationsstufen des Chroms sind +II, +III und +VI.





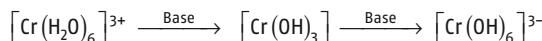
### Oxidationsstufe II

Chrom reagiert leicht mit Salzsäure unter Bildung von hellblauen Cr<sup>2+</sup>-Ionen, die leicht weiter zu Cr<sup>3+</sup>-Ionen oxidiert werden.

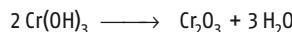
### Oxidationsstufe III

Chrom(III)-Ionen besitzen eine starke Tendenz zur Komplexbildung. Dabei ist Chrom(III) als Zentral-Ion von sechs Liganden oktaedrisch umgeben (Abb. 14.3).

Versetzt man wässrige Lösungen von Chrom(III)-Salzen mit einer Base, entsteht grünes, schwer lösliches Chrom(III)-hydroxid. Bei weiterer Basenzugabe geht Chrom(III)-hydroxid unter Bildung eines Hydroxidokomplexes wieder in Lösung:



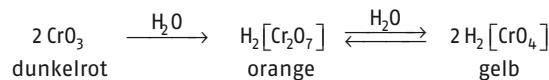
Chrom(III)-oxid Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das Anhydrid von Chrom(III)-hydroxid, ist ein grünes Pulver (Chromoxidgrün) und wird als Malerfarbe verwendet:



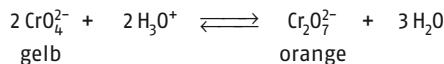
### Oxidationsstufe VI

Die wichtigsten Chrom(VI)-Verbindungen sind Chrom(VI)-oxid CrO<sub>3</sub>, Chromate CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Dichromate Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

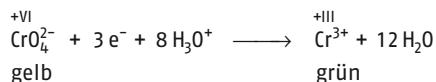
Chrom(VI)-oxid ist eine giftige, ätzende, rote Verbindung mit stark hygroskopischer Wirkung. Bei Zugabe von Wasser bilden sich orangefarbene Dichromat-Ionen und gelbe Chromat-Ionen:



Chromate gehen durch Säurezugabe in Dichromate über. Die Reaktion ist umkehrbar, bei höheren pH-Werten wandeln sich Dichromate in Chromate um.

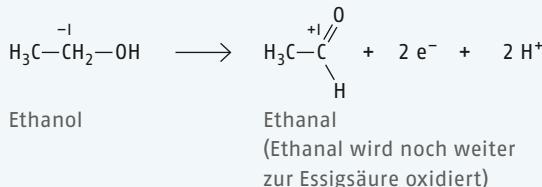


Gelbes Kaliumchromat K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und orangefarbenes Kaliumdichromat K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wirken in saurer oder neutraler Lösung oxidierend:



Beispielsweise kann man so quantitativ Eisen(II) (wird zu Eisen(III) oxidiert) oder Ethanol (wird zu Ethan und Essigsäure oxidiert) bestimmen. Am Umschlagspunkt schlägt

● Abb. 14.4 Atem-alkoholtest



die gefärbte Lösung von orange nach grün um. Diese Redoxtitrationen werden unter dem Begriff Chromatometrie zusammengefasst.

Eine Mischung aus Natrium- oder Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure bezeichnet man als Chromschwefelsäure. Sie wird wegen der starken Oxidationswirkung im Labor zum Reinigen stark verschmutzter Glasgeräte verwendet. Dabei wird Chrom(VI) in saurer Lösung zu Chrom(III) reduziert.

### GUT ZU WISSEN

Der klassische Atemalkoholtest beruht auf der Oxidation von Ethanol (Trinkalkohol) durch Dichromat in saurem Milieu (● Abb. 14.4). Die rotgelbe Chrom(VI)-Verbindung wird zu grünen Chrom(III)-Verbindungen reduziert.



Je grüner das Anzeigeröhrchen wird, desto mehr Alkohol befindet sich in der Atemluft und damit im Blut (► Kap. 27.2).

### Pharmazeutische Chromverwendung

Chrom zählt zu den Spurenelementen. Verwendung finden Cr(III)-Verbindungen, z. B.  $\text{CrCl}_3$ . Die einzige bekannte Funktion für Chrom ist sein Vorkommen im Glucosetoleranzfaktor.

### PRAXISTIPP

Chrom soll das Ansprechen der Körperzellen auf Insulin sowie die Zuckerverwertung in den Zellen verbessern und beim Diabetiker Typ 2 die Gefahr einer Insulinresistenz reduzieren. Die empfohlene Dosierung liegt beim gesunden Menschen bei 50–200 µg/Tag (z. B. in Eunova®), bei Diabetikern 200–500 µg/Tag.



14

■ Tab. 14.3 Pharmazeutisch verwendete Chromverbindungen

Bezeichnung	Formel	Sonstige Bezeichnungen	Verwendung
Chrom(III)-oxid	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Chromium oxydum anhydricum, Chromgrün	Malerfarbe, in Schleifmitteln (wegen seiner hohen Härte)
Chrom(VI)-oxid	$\text{CrO}_3$	Acidum chromicum, Chromtrioxid	Früher: Ätzmittel bei Warzen, gegen Fuß- schweiß, in der Färbe- rei
Kaliumchromat	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	Kalium chromicum	Indikator in der Argentometrie (DAB)
Kaliumdichromat	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Kalium bichromicum	Maßlösung in der Chromatometrie (DAB)

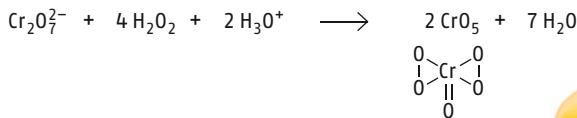
Chromreiche Nahrungsmittel sind Weizenkeime, Leber, Bierhefe und Honig. Einen hohen Gehalt mit 100 µg besitzen 100 g Paranüsse.

Verschiedene Chromverbindungen zeigt ■ Tab. 14.3.

## Analytik

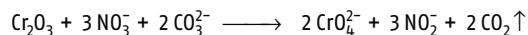
### Nachweis als Chromperoxid

Chrom(VI)-Ionen bilden in saurer Lösung unter Zusatz von Wasserstoffperoxid blaues Chromperoxid  $\text{CrO}_5$ . Chromperoxid lässt sich mit Ether ausschütteln.



### Oxidationsschmelze

Die fein gepulverte Substanz wird mit einer Mischung aus gleichen Teilen Natriumcarbonat und Natrium- bzw. Kaliumnitrat geschmolzen. Aus Chrom(III)-Salzen entsteht kräftig gefärbtes, gelbes Chromat.

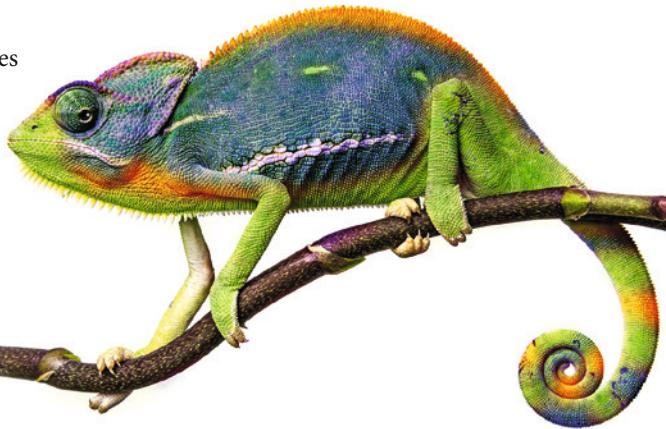


## 14.3 Mangan

Mangan ist ein unedles, graues und sprödes Metall.

Manganverbindungen, z.B. Braunstein  $\text{MnO}_2$ , findet man häufig in der Natur.

Als typisches Übergangselement zeigt Mangan einen relativ leichten Wechsel der Oxidationsstufen von +II bis +VII. Die einzelnen Stufen sind durch unterschiedliche und auffällige Farben charakterisiert (mineralisches Chamäleon).



$\text{Mn}^{+II}$	$\text{Mn}^{+III}$	$\text{Mn}^{+IV}$	$\text{Mn}^{+V}$	$\text{Mn}^{+VI}$	$\text{Mn}^{+VII}$
rosa	violett	rotbraun	hellblau	tiefgrün	violett

Mangan reagiert als unedles Metall mit verdünnten Säuren unter Bildung von rosafarbenen **Mangan(II)-verbindungen**:



Mangan(II)-verbindungen liegen als Komplex vor. Dabei ist das Mangan(II)-Ion oktaedrisch von sechs Liganden umgeben. An Mangan(II)-chlorid sind deshalb noch 4 Wassermoleküle angelagert.

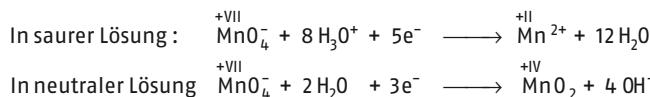
Die wichtigste Verbindung mit der Oxidationszahl +IV ist das grauschwarze **Mangan(IV)-oxid** (Braunstein)  $\text{MnO}_2$ .

### GUT ZU WISSEN

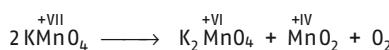
Braunstein wird in der Trockenbatterie (Leclanché-Element; Taschenlampenbatterie) mit Graphit als Elektrode verwendet.

aha

**Kaliumpermanganat**  $\text{KMnO}_4$  kristallisiert in dunkelvioletten, metallisch schimmernden Kristallen, die sich in Wasser mit tief violetter Farbe lösen. Die Chemikalie färbt Haut, Textilien und Gegenstände intensiv violett bzw. braun (Braunstein). Kaliumpermanganat ist ein starkes Oxidationsmittel. In saurer Lösung wird es bis zum  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert, in schwach saurer, neutraler oder alkalischer Lösung nur bis  $\text{Mn}^{4+}$ , wo es meist als Braunstein abgeschieden wird.



Beim Erhitzen von festem Kaliumpermanganat reagiert die Substanz zu grünem Kaliummanganat  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  und Braunstein:



## Pharmazeutisch verwendete Manganverbindungen

Das Spurenelement Mangan ist Bestandteil bzw. Cofaktor vieler Enzyme und spielt u.a. im Kohlenhydrat-, Aminosäure- und Cholesterin-Stoffwechsel eine Rolle.



Der tägliche Bedarf liegt bei ca. 2–5 mg Mangan/Tag. Mangan kommt in allen pflanzlichen und tierischen Geweben vor, besonders in Nüssen, Getreide und Blattge-

müse. 100 g Heidelbeeren mit 4200 µg sind besonders manganhaltig.

Ein Manganmangel ist selten, kann aber bei Alkoholismus auftreten.

Die pharmazeutisch bedeutendste Verbindung ist Kaliumpermanganat (► Tab. 14.4). Aufgrund seiner desinfizierenden, adstringierenden, fungiziden und keimabtötenden Wirkung wird es bei Entzündungen für Umschläge oder Voll- bzw. Teilbäder stark verdünnt verwendet. Im NRF ist dafür z.B. die Herstellung einer 1%igen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (NRF 11.82.) beschrieben.



### GUT ZU WISSEN

Anfang des 21. Jahrhunderts ist Kaliumpermanganat im Zusammenhang mit „Gammelfleisch“ in die Medien gekommen. Dabei ist altes Fleisch in einer Kaliumpermanganatlösung gereinigt worden. Das Fleisch färbt sich durch die starke Kaliumpermanganatfarbe erneut in einen „gesunden“ Rotton.

Die Gefahrstoff-Piktogramme von Kaliumpermanganat weisen auf einen besonderen Umgang mit der Substanz hin:



► Tab. 14.4 Pharmazeutisch verwendete Manganverbindungen

Bezeichnung (nach Arzneibuch)	Formel	Sonstige Bezeich- nungen	Verwendung
Mangan(II)-sulfat	$\text{MnSO}_4$	Manganum sulfuricum	Reagenz (DAB)
Kaliumpermanga- nat Ph. Eur.	$\text{KMnO}_4$	Kalii permanga- nas, Kalium per- manganicum	Reagenz auf oxidierbare Sub- stanzen, Maßlösung in der Man- ganometrie, Desinfektionsmittel mit adstringierender und deso- dorierender Wirkung



## 16 Hybridisierung

Ein Hybrid besteht aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Komponenten, die so zusammengebracht werden, dass sie ein neues Ganzes mit meist verbesserten Eigenschaften ergeben. Aus dem Bereich der Technik kennt man Hybridautos, bei denen ein Elektromotor und ein mit Benzin oder Diesel angetriebener Motor miteinander kombiniert sind. Durch das Laden der Energiespeicher an der Steckdose erhöht sich die Umweltfreundlichkeit des Fahrzeugs und durch das Tanken mit Kraftstoff dessen Reichweite.

In der Organischen Chemie spielen verschiedene Hybridisierungsvarianten des Kohlenstoffs eine große Rolle. Sie zeigen sich für die Tetraederform der Moleküle, die Bildung langkettiger oder ringförmiger Kohlenwasserstoffverbindungen und für die Ausbildung von Mehrfachbindungen verantwortlich. Die Vielfältigkeit, die sich aus der Hybridisierung ergibt, ist die Grundlage des Lebens auf der Erde.

Um die räumliche Struktur anorganischer und organischer Moleküle erklären zu können, eignet sich die von Linus Pauling entwickelte Theorie der Hybridisierung, bei der sich durch **Mischen** Orbitale bilden, die energiegleich sind und zu einer Bindung genutzt werden können.

## 16.1 sp<sup>3</sup>-Hybridisierung

Im Grundzustand des Kohlenstoffs ( $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ), stehen ihm nur zwei einfach besetzte p-Orbitale zur Verfügung, sodass er maximal zwei Bindungen mit anderen Atomen eingehen kann (Abb. 16.1).

Schaut man sich aber das Tetraedermodell des Methans ( $\text{CH}_4$ ) an (Abb. 16.2), liegen hier vier kovalente Bindungen vor.

Wie kommt die Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms zustande? Führt man dem Kohlenstoff Energie zu, ist es möglich, eines der beiden Elektronen des **2s**-Orbitals in das noch unbesetzte **2p<sub>z</sub>**-Orbital zu heben (promovieren). Das Atom befindet sich nun in einem angeregten Zustand ( $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ), in dem es über vier Orbitale verfügt, die jeweils nur mit einem Elektron besetzt sind (Abb. 16.1).

Aufgrund der unterschiedlichen Form der s- und p-Orbitale (s-Orbital = kugelförmig, p-Orbital = hantelförmig) wäre zu erwarten, dass sich zwei verschiedene Bindungstypen ausbilden. Wie man aber am Tetraeder des Methanmoleküls ( $\text{CH}_4$ ) erkennen kann, entstehen vier **gleichwertige Atomorbitale**, die nach den Ecken ausgerichtet sind. Man erklärt sich diesen Zustand damit, dass aus dem s-Orbital und den drei p-Orbitalen des angereg-

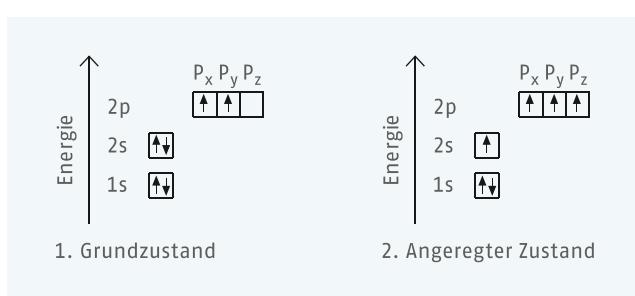


Abb. 16.1 Grundzustand und angeregter Zustand des Kohlenstoffatoms

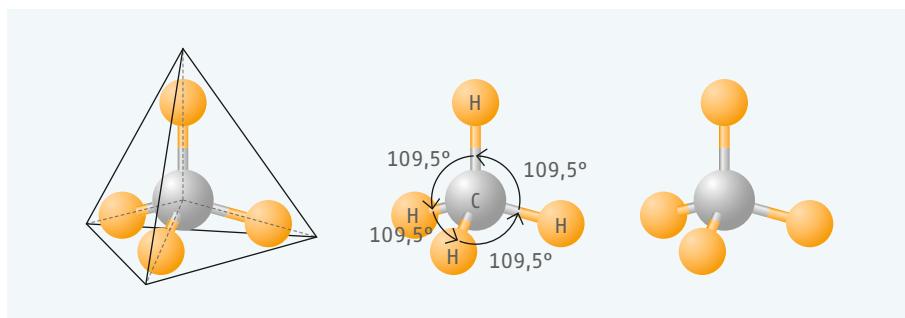
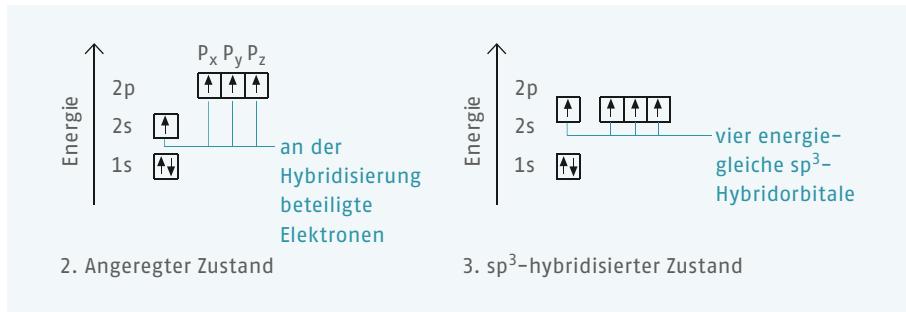
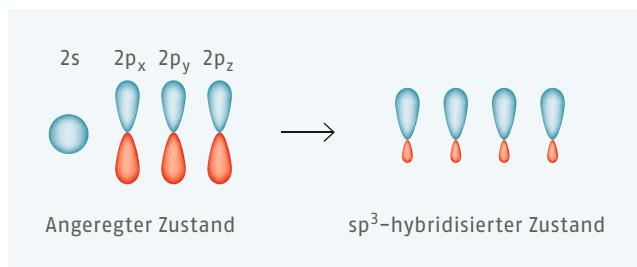


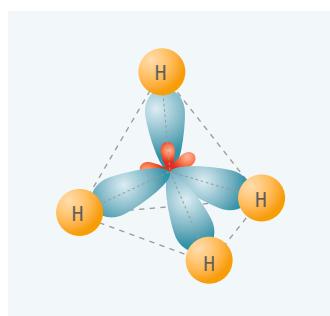
Abb. 16.2 Tetraedermodell des Kohlenstoffs am Beispiel Methan



• Abb. 16.3 Angeregter und sp<sup>3</sup>-hybridisierter Zustand des Kohlenstoffatoms



• Abb. 16.4 s- und p-Orbitale des angelegten Zustands und die durch Mischen entstandenen sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale

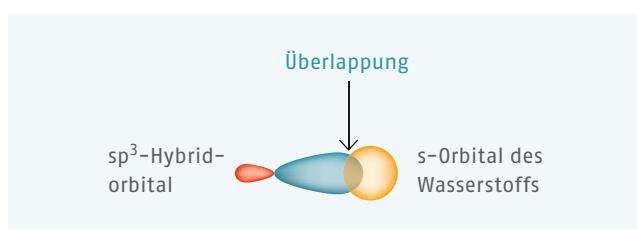


• Abb. 16.5 Tetraedermodell der vier sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale des Kohlenstoffs im Methan

ten Zustands durch **Mischen** (Hybridisieren, lat. *hybrida* = Mischling) **vier energiegleiche sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale** entstanden sind, die vier gleichwertige Bindungen eingehen können (• Abb. 16.3). Dabei wird mehr Energie frei als zum Erreichen des angeregten Zustands aufgewendet werden musste. Diese Bindung ist also energetisch günstiger.

Die Hybridorbitale ähneln in der Form den p-Orbitalen, jedoch ist eine der beiden Hantelhälften kleiner (• Abb. 16.4).

Die **Bindungen** bilden sich jeweils mit den **größeren Seiten der sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale** aus (• Abb. 16.5 und • Abb. 16.6).



• Abb. 16.6 Überlappung von s-Orbital des Wasserstoffatoms und Hybridorbital des Kohlenstoffatoms

**MERKE**

Durch Hybridisierung entstehen beim Kohlenstoff im Methanmolekül vier energiegleiche sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale, die vier gleichwertige Bindungen ausbilden können.



Bei der **Benennung** versucht man, das hybridisierte Molekül so genau wie möglich zu beschreiben. Der Name weist auf

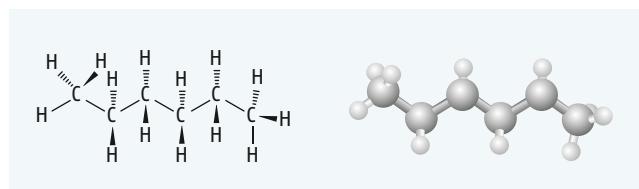
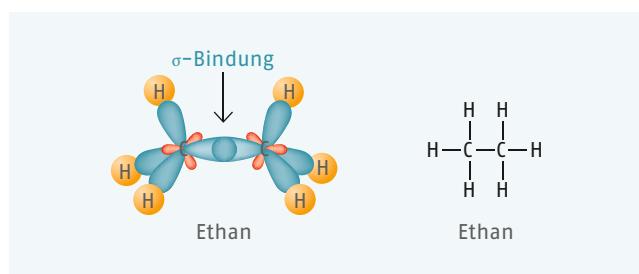
- die Art (z. B. **sp**) und
- die Anzahl (z. B. **sp<sup>3</sup>**)

der an der Hybridisierung beteiligten Orbitale hin. So entstehen sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale aus **einem s-, und drei p-Orbitalen**.

Im vorangegangenen Beispiel kommt die Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem bzw. vier Wasserstoffatomen zustande. Es ist aber auch möglich, dass sich die sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale zweier benachbarter C-Atome überlappen und eine Bindung ausbilden. So entsteht zum Beispiel die Verbindung Ethan (Abb. 16.7). Zwischen beiden Kohlenstoffatomen entwickeln sich stabile  $\sigma$ -Bindungen (sigma-Bindungen). Auf diese Weise entstehen kurz-, mittel- oder auch langkettige Kohlenstoffketten.

Jedes Kohlenstoffatom bildet in der Verbindung mit vier anderen Atomen eine Tetraederform aus. Bei größeren Molekülen, z. B. Pentan ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), sind mehrere C-Atome miteinander verbunden. Da jedes Kohlenstoffatom vier nach den Ecken des Tetraeders ausgerichtete Bindungen besitzt, bildet sich keine geradlinige Kette aus, sondern eine **gewinkelte, dreidimensionale Struktur** (Abb. 16.8).

Natürlich findet man die tetraedrische Struktur auch in den Kohlenstoffringen wieder. (► Kap. 18.2).



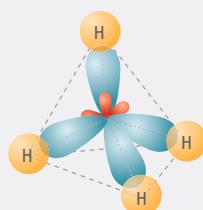
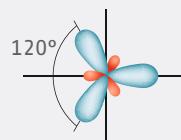
**BEISPIEL**

Man kann sich ein solches Modell einer Kohlenwasserstoffkette mit wenigen Hilfsmitteln selbst bauen. Man braucht fünf Äpfel und Zahnstocher:

In die fünf Äpfel steckt man jeweils vier Zahnstocher so, dass sie möglichst weit von einander entfernt sind. Es entsteht so die Form des Tetraeders. Unsere Äpfel stehen jetzt auf drei ihrer Beine, das vierte ragt senkrecht in die Höhe. Verbindet man nun die Äpfel miteinander, indem man jeweils einen Zahnstocher gemeinsam benutzt, entsteht eine gewinkelte Apfelkette, die exakt einer Kohlenstoffkette gleicht.



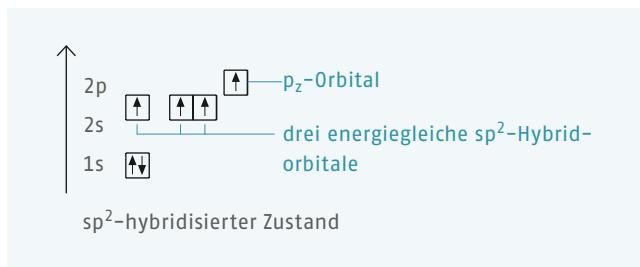
Bei der Hybridisierung können außer  $sp^3$ - auch  $sp^2$ - und  $sp$ -**Hybridorbitale** entstehen, abhängig von der Anzahl der p-Orbitale, die sich an der Hybridisierung beteiligen. Jede Art der Hybridisierung hat ihre charakteristische geometrische Molekülf orm:

**AUF EINEN BLICK**

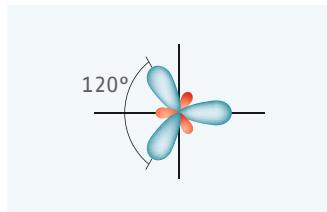
Hybridisierung	$sp$	$sp^2$	$sp^3$
Bindungswinkel	$180^\circ$	$120^\circ$	$109,5^\circ$
Molekülf orm	Linear, d. h. entlang einer Achse	Gleichseitiges Dreieck	Regelmäßiger Tetraeder

## 16.2 $sp^2$ -Hybridisierung

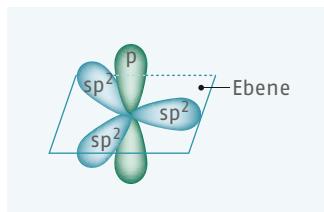
Bei der  $sp^2$ -Hybridisierung entstehen aus einem s- und zwei p-Orbitalen ( $p_x$ ,  $p_y$ ) **drei gleichwertige  $sp^2$ -Hybridorbitale** (Abb. 16.9). Man findet die  $sp^2$ -Hybridisierung in der Anorganischen wie in der Organischen Chemie wieder. In der Organischen Chemie bil-



• Abb. 16.9 sp<sup>2</sup>-hybridisierter Zustand des Kohlenstoffatoms



• Abb. 16.10 sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale bilden ein Dreieck



• Abb. 16.11 p<sub>z</sub>-Orbital steht senkrecht zur Ebene der sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale

den sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-Atome Doppelbindungen aus, an die sich leicht andere Verbindungen anlagern können. Dabei ordnen sich die Hybridorbitale in einer Ebene an. Das p<sub>z</sub>-Orbital, das nicht an der Hybridisierung teilgenommen hat, steht senkrecht zu dieser Ebene (• Abb. 16.10, • Abb. 16.11). Es bildet durch eine seitliche Überlappung mit dem p<sub>z</sub>-Orbital des benachbarten C-Atoms eine Doppelbindung aus (► Kap. 19.1).

### MERKE

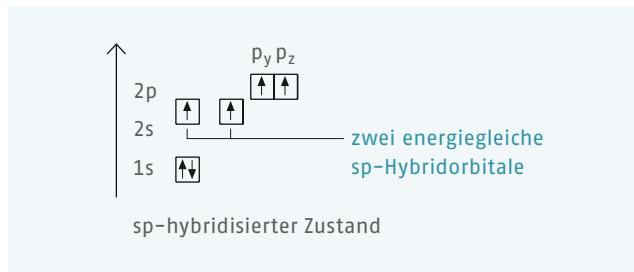
Bei der sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Kohlenstoffs nimmt das p<sub>z</sub>-Orbital nicht an der Hybridisierung teil. Sie führt zur Ausbildung von Doppelbindungen.



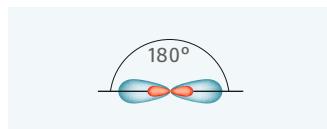
## 16.3 sp-Hybridisierung

Eine sp-Hybridisierung liefert **zwei gleiche sp-Hybridorbitale**. An der Hybridisierung sind jeweils ein s- und ein p-Orbital beteiligt (• Abb. 16.12). In der Organischen Chemie bilden sp-hybridisierte C-Atome Dreifachbindungen aus.

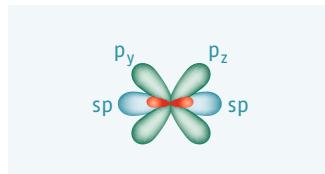
Durch die sp-Hybridisierung entstehen zwei einfach besetzte, energiegleiche Hybridorbitale. Die beiden p<sub>y</sub>- und p<sub>z</sub>-Orbitale stehen senkrecht zueinander und senkrecht zur Ebene der Hybridorbitale (• Abb. 16.14). Sie bilden die Dreifachbindung aus (► Kap. 19.1). Die Molekülform ist **linear**, der Bindungswinkel beträgt **180°** (• Abb. 16.13).



• Abb. 16.12  
sp-Hybridzustand des Kohlenstoffatoms



• Abb. 16.13 sp-Hybridorbitale bilden lineare Moleküle



• Abb. 16.14 p<sub>y</sub>- und p<sub>z</sub>-Orbital stehen senkrecht zueinander und senkrecht zur Molekülebene



### MERKE

Bei der sp-Hybridisierung des Kohlenstoffs nehmen p<sub>y</sub>- und p<sub>z</sub>-Orbital nicht an der Hybridisierung teil. Sie führt zur Ausbildung von Dreifachbindungen.



### ZUSAMMENFASSUNG

- Die Bezeichnung sp<sup>3</sup>-, sp<sup>2</sup>- und sp-Hybridisierung weist auf die Art und Anzahl der beteiligten Orbitale hin. Es sind jeweils ein s-Orbital und drei, zwei oder ein p-Orbital an der Hybridisierung beteiligt.
- Der sp<sup>3</sup>-hybridisierte Kohlenstoff bildet ausschließlich  $\sigma$ -Bindungen aus.
- Die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Kohlenstoffs ermöglicht die Entstehung von Doppelbindungen. Sie kommen durch die Überlappung der nicht hybridisierten p<sub>z</sub>-Orbitale zweier benachbarter Kohlenstoffe zustande.
- Bei der sp-Hybridisierung des Kohlenstoffs nehmen p<sub>y</sub>- und p<sub>z</sub>-Orbital nicht an der Hybridisierung teil. Deren Überlappung über und unter, vor und hinter der Molekülebene führt zur Ausbildung von Dreifachbindungen.



## 30 Glykoside

Glykoside sind weit verbreitete Naturstoffe.

Alle Pflanzenteile des roten Fingerhuts sind hochgiftig. Bereits der Verzehr von 2–3 Blättern kann zu einer tödlichen Vergiftung führen. Grund dafür sind die als Herzglykoside oder herzwirksame Glykoside bezeichnete Gruppe von Wirkstoffen, die in der Lage sind, auf das Herz eine die Kontraktionskraft steigernde (positiv inotrope) und die Herzfrequenz senkende (negativ chronotrope) Wirkung auszuüben.

Chemisch sind Glykoside dadurch charakterisiert, dass sie in der Natur selten vorkommende Zuckermoleküle enthalten, die glykosidisch an typische Wirkstoffe gebunden sind.

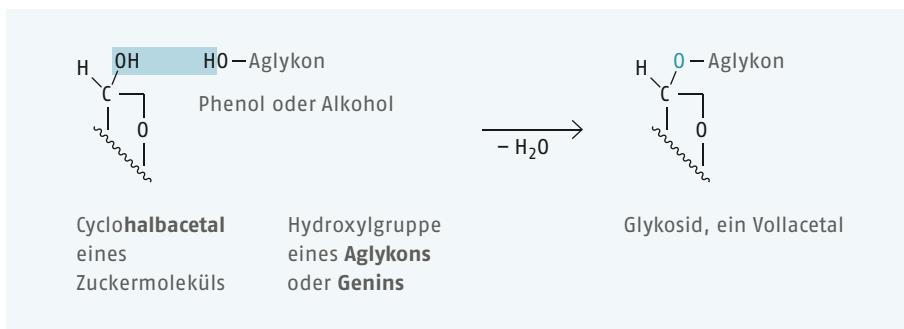


Abb. 30.1 Bildung eines Glykosids. Die etherartigen Verbindungen entstehen bei der Reaktion einer Hydroxygruppe eines Zuckers mit einer phenolischen oder alkoholischen Hydroxygruppe eines Aglykons.

## 30.1 Eigenschaften der Glykoside

### MERKE

Charakteristisch für Glykoside ist die Verknüpfung eines Monosaccharids über dessen OH-Gruppe an C<sub>1</sub> oder C<sub>2</sub> mit einem geeigneten Partner, dem Aglykon, der eine alkoholische oder phenolische OH-Gruppe trägt (Abb. 30.1). Das Monosaccharid wird dabei vom Halbacetal zum Vollacetal.



Fast immer handelt es sich um eine  $\beta$ -glykosidische Verknüpfung.

Man kann zwischen **Holosiden** und **Heterosiden** (oft Glykosiden gleichgesetzt) unterscheiden.

**Nomenklatur:** Man bezeichnet Glykoside durch Anhängen der Silbe **-id** an den Namen des betreffenden Zuckers, z. B. Glucosid (das Glykosid der Glucose) oder Mannosid (das Glykosid der Mannose).

30

**Anwendung:** Zu den Glykosiden gehören viele pflanzliche Geruchsstoffe (z. B. Cumarine), Farbstoffe (z. B. Anthocyane, Flavonglykoside), Gerbstoffe und pharmakologisch wirksame Stoffe: Herzglykoside, z. B. Digitalisglykoside; Saponine, Anthraglykoside, z. B. Laxanzien vom Anthrachinontyp, Glykoalkaloide, Senfölglykoside, Aminoglykosid-Antibiotika und Cumarinderivate.

## 30.2 Heteroside

Die Bezeichnung Heterosid (griech. *hetero* = verschieden) deutet schon darauf hin, dass an dieser Verbindung nicht nur Zucker, sondern auch Nichtzuckermoleküle beteiligt sind. Eine saure oder enzymatische Hydrolyse von Heterosiden führt also zur Spaltung in einen Zucker und einen Nichtkohlenhydrat-Anteil, dem Aglykon oder Genin. Die Verknüpfung

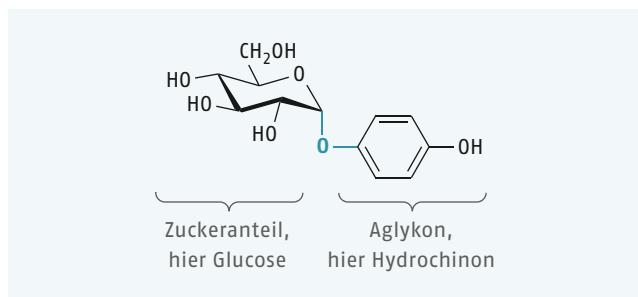


Abb. 30.2 Das O-Glykosid Arbutin. Hier besteht eine Sauerstoffbrücke zwischen dem Zuckeranteil und dem Aglykon. Arbutin ist daher ein O-Glykosid.

eines Monosaccharids mit der OH-Gruppe eines Nichtkohlenhydrats nennt man **O-Glykosid**. Viele sind pharmakologisch wirksame Inhaltsstoffe von Drogen, z. B. Arbutin (Abb. 30.2, ▶ Kap. 30.3).

Ein weiteres Beispiel für ein O-Glykosid ist das Strophanthin, ein wichtiges herzwirksames Glykosid. Enzyme (Glykosidasen) können Glykoside in Zucker und Aglyka zerlegen. Gegen Laugen sind sie dagegen sehr beständig. Wenn die Carbonylgruppe durch die Glykosidbildung blockiert ist, kann der Zuckeranteil eines Glykosids nicht mehr reduziert werden (▶ Kap. 29.2.6).

Interessant ist die Tatsache, dass häufig weder Aglykon noch Zuckeranteil für sich allein wirksam sind, sondern nur das Glykosid. Deshalb ist es wichtig, bei Trocknung, Lagerung und Verarbeitung glykosidhaltiger Drogen enzymatische und hydrolytische Spaltprozesse möglichst auszuschalten.

### aha

#### GUT ZU WISSEN

In den pflanzlichen Abführmitteln, wie Sennesblätter oder Rhabarberwurzel, beruht die abführende Wirkung auf Glykosiden, die Anthranoide genannt werden. Die Anthranoide stellen die Transportform dar, die unverändert Magen und Dünndarm passieren kann. Erst im Dickdarm spalten Darmbakterien (z. B. *Escherichia coli*) die Glykoside in Zucker und Aglykon, hier Anthrone genannt.

Anstelle eines Aglykons mit einer oder mehreren Hydroxy-Gruppen (R-OH) können sich auch solche mit Amino- (R-NH<sub>2</sub>) oder Mercapto-Gruppen (R-SH) mit dem Monosaccharid unter Wasseraustritt verbinden.

So entsteht

- mit einer OH-Gruppe ein **C-Glykosid** (Glykosil) (z. B. Vitexin oder Aloin),
- mit einer NH<sub>2</sub>-Gruppe ein **N-Glykosid** (z. B. Nucleotide, RNA, DNA),
- mit einer SH-Gruppe ein **S-Glykosid** (Thioglykosid) (z. B. Sinigrin).

### 30.3 Wichtige Vertreter der Glykoside

Aus der Vielzahl der arzneilich verwendeten Glykoside werden Arbutin und die herzwirksamen Glykoside als Prototypen herausgegriffen, andere werden je nach chemischem Aufbau des Aglykons an entsprechender Stelle besprochen.

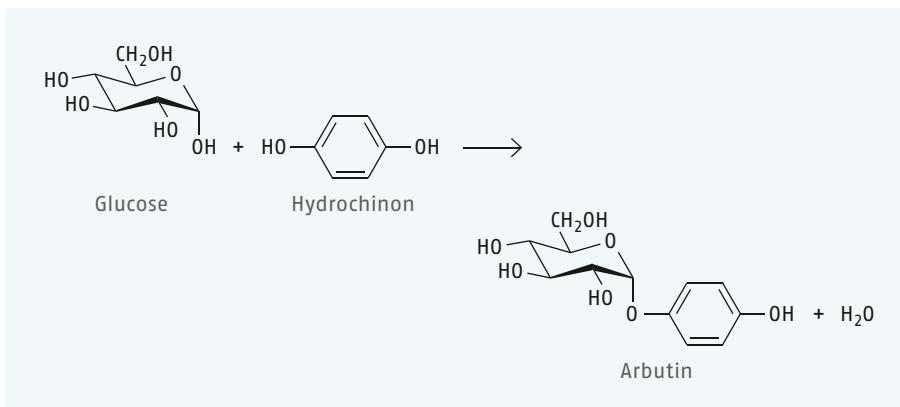


Abb. 30.3 Das Glykosid Arbutin. Systematische Namen: *p*-Hydroxyphenyl- $\beta$ -D-glucosid-(1,5) oder *p*-Hydroxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranosid

### 30.3.1 Arbutin

Das zu etwa 5–10% in den Bärentraubenblättern enthaltene Arbutin (Abb. 30.3) ist ein Glykosid mit dem Aglykon Hydrochinon und dem Monosaccharid Glucose.

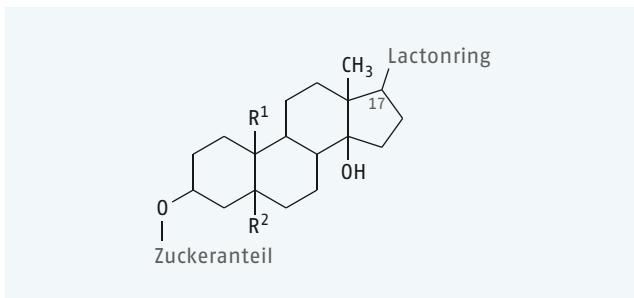
#### PRAXISTIPP

Bärentraubenblätter werden als Tee zur Therapie von bakteriell bedingten Blasen- und Nierenentzündungen verwendet. Die in den Blättern enthaltenen Glykoside Arbutin und Methylarbutin sind unwirksam. Arbutin wird während der Körperpassage zu Hydrochinon hydrolysiert, welches die antibakterielle und harndesinfizierende Wirkung zeigt. Hydrochinon kann allerdings nur im schwach alkalisch reagierenden Harn freigesetzt werden. Alkalisch reagierenden Harn erzielt man durch gleichzeitige Gabe von Natriumhydrogencarbonat. Während der Einnahme des Arbutins kann sich der Urin grün bis blaugrün verfärben

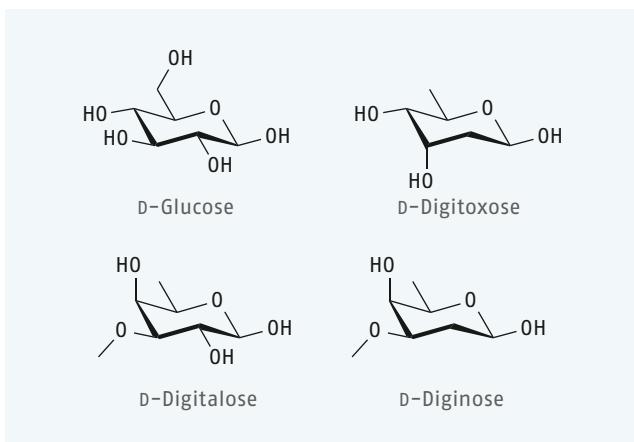


#### ACHTUNG

Wegen möglicherweise erbgenetisch- und leberschädigender sowie krebsfördernder Eigenschaften wird die Anzahl der Anwendungen von Bärentraubenblättern auf maximal fünf im Jahr begrenzt.



• Abb. 30.4 Herzwirksame Glykoside sind Steroide der Cardenolid-Reihe



• Abb. 30.5 Zucker der Herzglykoside

### 30.3.2 Herzwirksame Glykoside

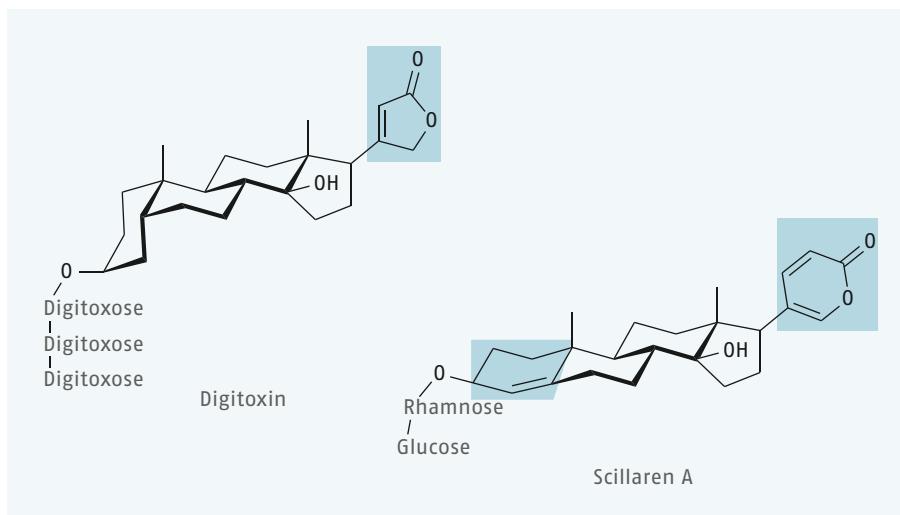
Herzwirksame Glykoside (• Abb. 30.4) bewirken eine Ökonomisierung der Herzarbeit. Sie bestehen aus dem Aglykon, das sich vom Cyclopentanoperhydrophenanthren, auch Steran genannt, ableitet. Wie die Nebennierenrinden- und Sexualhormone, Cholesterin, Gallensäuren, Vitamin D und Saponine zählt man Herzglykoside zur Stoffklasse der Steroide.

Der glykosidisch verbundene Zuckeranteil besteht aus Glucose, Rhamnose und vor allem den charakteristischen Desoxyzuckern wie z.B. Digitoxose und Digitalose (• Abb. 30.5).

Die Zuckerreste sind für die Verteilung im Organismus entscheidend.

Herzglykoside kommen in verschiedenen Pflanzen vor, z.B. in Digitalis-, Strophanthus-, Scilla- und Convallariaarten. Heute werden fast ausschließlich Strophanthus- und Digitalisglykoside zur Therapie verwendet. Wegen ihrer komplizierten chemischen Struktur sind sie bis heute nicht durch Synthetika ersetzt worden. Es werden jedoch in der Therapie weitgehend die Reinglykoside Digoxin und Digitoxin und am Zuckeranteil veränderte Derivate eingesetzt, die eine exakte Dosierung, definierte Wirkung, gleichmäßige Resorption und hohe Bioverfügbarkeit sowie gute Haltbarkeit ermöglichen (• Abb. 30.6).

**Struktur:** Herzwirksame Glykoside besitzen ein Steroidgerüst mit 21 C-Atomen, verknüpft mit einem Lactonring am C<sub>17</sub>. Sind sie mit einem 5-gliedrigen, einfach ungesättig-



• Abb. 30.6 Sterische Darstellung der Herzglykoside Digitoxin und Scillaren A

ten  $\gamma$ -Lactonring (Butenolidring) verknüpft, spricht man von **Cardenoliden**. Das wichtigste Cardenolidglykosid ist das **Digitoxin**, das aus Digitalisblättern gewonnen wird. Bufadienolide haben einen 6-gliedrigen  $\delta$ -Lactonring mit zwei Doppelbindungen. Dazu zählt das Glykosid Scillaren A (Abb. 30.6).

## Anwendung

Herzglykoside werden verwendet zur Steigerung der Kontraktilität des Myokards, zur Erhöhung des Schlagvolumens, zur Senkung der Herzfrequenz und zur Verbesserung der Pumpleistung am insuffizienten Herzen.

## **ACHTUNG**

Allen Herzglykosiden ist die enge therapeutische Breite gemeinsam, weshalb die Einstellung auf eine bestimmte Verabreichungsdosis individuell erfolgen muss. Therapeutisch verwendet werden Herzglykoside mit hoher Bioverfügbarkeit wie Digitoxin, Digoxin und deren Derivate, z. B. Lanitop® und Novodigal®. Arzneimittel mit  $\beta$ -Acetyldigoxin, Digitoxin und Digoxin dürfen nicht gegen wirkstoffgleiche Produkte ausgetauscht werden (Substitutionsausschluss, siehe Anlage VII der Arzneimittel-Richtlinie vom G-BA, Gemeinsamer Bundesausschuss).

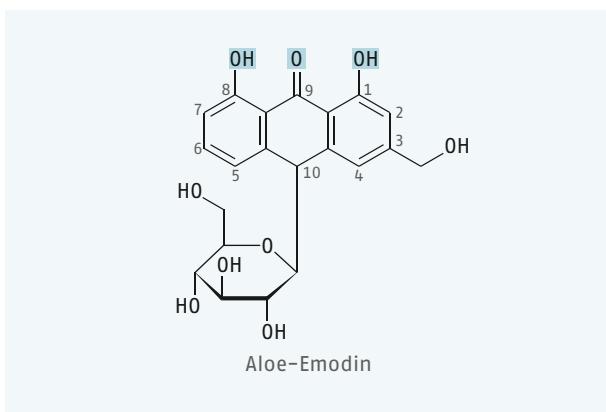
### 30.3.3 Anthraglykoside

Eine Reihe charakteristischer Drogeninhaltsstoffe leitet sich vom Anthracen ab. Dazu gehören die als Glykoside vorliegenden Anthrone, Anthranole, Anthrachinone sowie die (einfachen) Dianthrone. Anthracenderivate, die am C<sub>1</sub> und C<sub>8</sub> phenolische Hydroxygruppen und am mittleren Ring mindestens eine Ketogruppe haben, wirken abführend. Man fasst sie unter dem Begriff Anthraglykoside zusammen. Da die Anthron-Derivate an der



● Abb. 30.7

Aloepflanze



Position 10 über eine aktivierte Methylen-Gruppe verfügen, können an dieser Stelle C-Glycoside gebildet werden (z.B. Aloin bzw. Barbaloïn). Die meisten Anthrachinone und Anthrone bilden allerdings O-Glykoside.

Anthracenderivate kommen z.B. in Aloe (● Abb. 30.7), Senna, Faulbaumrinde oder Arznei-Rhabarber vor. Aloe-Emodin (● Abb. 30.8) zählt zu den Anthraglykosiden, aber auch Frangula-Emodin, Rhein, Frangulin A, Frangulin B und die Sennoside.

### 30.3.4 Steviaglykoside

Stevia ist ein Zuckeraustauschstoff von enormer Süße. Verantwortlich dafür sind Glykoside, die in der Steviapflanze aus Südamerika, *Stevia rebaudiana*, vorkommen (Abb. 30.9).

Die Aglyka gehören in die Gruppe der Diterpene und sind über zwei Sauerstoffbrücken mit Glucosemolekülen verknüpft. Die beiden wichtigsten Glycoside sind das Steviosid und das Rebaudiosid A. Aus den Blättern der Pflanze werden unter hohem technischem Aufwand diese 450-mal stärker als Zucker süß schmeckenden Glykoside extrahiert, weswegen eigentlich von einem Naturprodukt nicht mehr die Rede sein kann. Stevioglykoside dürfen unter anderem in Milchprodukten, Getränken und Marmeladen eingesetzt werden, was für Verbraucher an dem Kürzel E960 auf der Zutatenliste zu erkennen ist. Auch als Streusüsse für den Haushalt ist der Steviaextrakt bereits im Handel.



Abb. 30.9 Stevia, Blätter und Blüten

#### ZUSAMMENFASSUNG

- Als Glykoside bezeichnet man meist natürlich vorkommende Verbindungen, die durch die Kondensationsreaktion zwischen der Halbacetal-Gruppe eines ringförmigen Zuckers und der Hydroxy-, Amino- oder Sulfhydrylgruppe eines anderen Moleküls entstanden sind.
- Glykoside kommen in vielen Pflanzen vor. Sie können enzymatisch durch Glykosidasen in einen Zucker- und einen Aglykon-Anteil gespalten werden.
- Glykoside finden in der Medizin vielfältige Verwendung:
  - Arbutin ist ein Bestandteil von Bärentraubenblättern und wird zur Therapie von bakteriell bedingten Blasenentzündungen eingesetzt (Canephron uno®).
  - Anthraglykoside, die in Sennesblättern und Faulbaumrinde vorkommen, haben eine durch Reizung des Darms herbeigeführte abführende Wirkung (Midro Tea®).
  - Aminoglykosid-Antibiotika werden wegen ihrer sehr geringen therapeutischen Breite und der Nephro- und Ototoxizität systemisch in der Intensivmedizin angewandt. Aus dem Grund werden einige nur zur äußerlichen Anwendung bei Entzündungen verwendet, z. B. Gentamicin Augentropfen und -salbe.
  - Digitoxin oder Digoxin sind Herzglykoside, die eine Steigerung der Herzschlagkraft bewirken (Novodigal®). Sie sind Inhaltsstoffe des Fingerhuts. Schon der Verzehr von zwei bis drei Blättern kann für Erwachsene tödlich sein.
  - Digitoxin, Digoxin und β-Acetyldigoxin stehen in der Substitutionsauschluss-Liste des G-BA.