

# Allgemeine Chemie

A

B

C

D



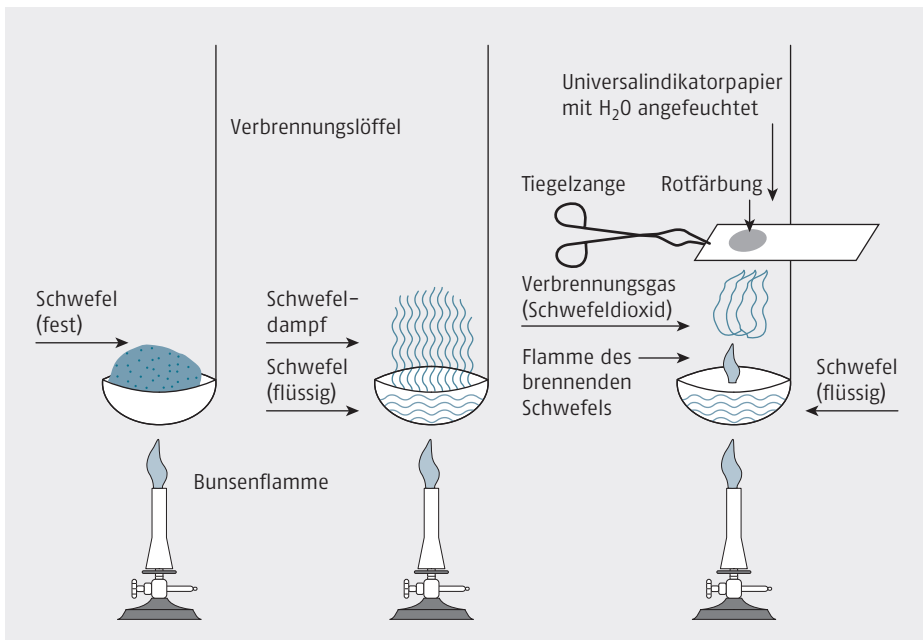
# 1 Einführung in die Arbeits- und Aufgabengebiete der Chemie

Durch einen einfachen Versuch (Abb. 1.1) werden Sie aufgefordert, sich mit zwei Fragen auseinander zu setzen:

- Womit befasst sich die Chemie?
- Welchen Nutzen bringt die Chemie?

Bei dem Versuch werden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Zunächst schmilzt der Schwefel in dem Verbrennungslöffel und bildet Schwefeldampf.
2. Dann brennt der Schwefel mit schwach bläulicher Flamme.
3. Beim Verbrennen entsteht ein Gas (Rauch) mit ätzendem unangenehmem Geruch.
4. Das Gas färbt mit Wasser angefeuchtetes Universalindikatorpapier rot.



○ **Abb. 1.1** Verbrennen von Schwefel an der Luft und Prüfen des entstehenden Gases mit angefeuchtetem Universalindikatorpapier

## Womit befasst sich die Chemie?

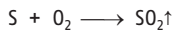
Die Deutung und Auswertung der Beobachtungen des Versuches kann die Antwort auf die erste Frage geben und zugleich darauf hinweisen, womit sich dieses Lehrbuch vor allem befassen muss.

### Zur 1. Beobachtung

Beim Erhitzen ändert der Schwefel seinen **Aggregatzustand** von fest über flüssig nach gasförmig. Man kommt damit zu den **physikalisch-chemischen Eigenschaften von Stoffen**.

### Zur 2. und 3. Beobachtung

Der Schwefel brennt, d. h., er reagiert mit dem Sauerstoff der Luft zu einer neuen gasförmigen Verbindung, dem Schwefeldioxid. Es hat eine chemische Reaktion stattgefunden, für die sich eine Reaktionsgleichung aufstellen lässt:



Damit kommt man zu **den chemischen Reaktionen** von Stoffen, die sich durch **Reaktionsgleichungen** verkürzt und übersichtlich darstellen lassen.

### Zur 4. Beobachtung

Das gasförmige Schwefeldioxid löst sich im Wasser des angefeuchteten Universalindikatorpapiers und reagiert mit dem Wasser zu einer Säure. Diese ist für die Rotfärbung des Indikators verantwortlich.

Die 4. Beobachtung zeigt, dass es verschiedene Arten von chemischen Reaktionen gibt. Bei der Reaktion von Wasser mit Schwefeldioxid ist eine **Säure-Base-Reaktion** abgelaufen. Bei der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff eine **Redox-Reaktion**.

Interessant ist auch die Beobachtung, dass der Schwefel erst beim Erhitzen, d. h. bei Energiezufuhr mit dem Luftsauerstoff, reagiert. Es müssen also ganz bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein, damit eine chemische Reaktion überhaupt stattfinden kann. Die **Kinetik chemischer Reaktionen** befasst sich mit derartigen Voraussetzungen.

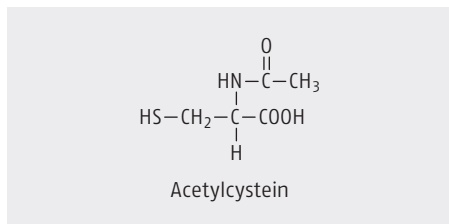
Weitere Arbeitsgebiete der Chemie ergeben sich, wenn man das Reaktionsgeschehen bei dem Versuch hinterfragt. Schwefel und Sauerstoff gehen eine Bindung ein. Die Frage, wie diese Bindung aussieht und zustande kommt, führt zur **chemischen Bindung**. Schließlich ist noch von Interesse, warum sich der Schwefel ausgerechnet mit dem Sauerstoff und nicht mit einem anderen Luftbestandteil wie z. B. Stickstoff verbindet. Antworten auf diese Fragen erhält man, wenn das „Binden“ zwischen den Reaktionspartnern auf Teilchenebene untersucht wird. Dieses Problem leitet zum **Atombau** der Elemente.

Schwefel in reiner Form, aber vor allem als Bestandteil von zahlreichen Verbindungen wie z. B. Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder Acetylcystein (INN, schleimlösender Wirkstoff, **Abb. 1.2**) führt zu der Frage der Wirkung solcher chemischen Verbindungen im Körper, d. h. zur Frage der **pharmakologischen Wirkung** oder eventuell auch **Giftwirkung**.

Die aus den Versuchsbeobachtungen abgeleiteten Teilantworten zur 1. Frage „Womit befasst sich die Chemie?“ sind in der folgenden Aufzählung zusammengestellt. Sie zeigen gleichzeitig wichtige Arbeitsgebiete dieses Lehrbuches auf.

- Aggregatzustände von Stoffen,
- physikalisch-chemische Eigenschaften von Stoffen,
- chemische Reaktionen (z. B. Redox-Reaktion, Säure-Base-Reaktion),

- Reaktionsgleichungen,
- Kinetik chemischer Reaktionen,
- chemische Bindung,
- Atombau,
- pharmakologische Wirkung und Giftwirkung von Stoffen.



○ **Abb. 1.2** Strukturformel von Acetylcystein

### Welchen Nutzen bringt die Chemie?

Die meisten Menschen nehmen die Chemie nur wahr, wenn die Medien über Zwischenfälle berichten. Dadurch wird eine objektive Betrachtung und Diskussion über Nutzen und Risiko erschwert. Das Risiko der Chemie ist wie in anderen Bereichen stark abhängig von einem verantwortungsbewussten Umgang. Der Nutzen der Chemie ist bei näherer Betrachtung fast unüberschaubar vielfältig. Es existiert kaum ein Produkt im Alltag, zu dem die Chemie nicht ihren Teil beigetragen hätte. Temperaturbeständige Pfannenbeschichtung, selektiv wirksame Insektenvertilgungsmittel, atmungsaktive Textilfasern, hochwirksame Arzneimittel deuten nur an, dass die Chemie eigentlich eine hohe Akzeptanz verdient. Wie würde es mit der Welternährung ohne Düngemittel aussehen? 1950 musste ein Hektar Ackerland 1,7 Menschen ernähren, heute muss die gleiche Fläche 4,0 Menschen ernähren und im Jahr 2050 wahrscheinlich 6,7 Menschen.

Vor allem die Chemie macht dies möglich. Keine der sogenannten Zukunftswissenschaften kann ohne die Chemie auskommen. Die Chemie ist Dienstleisterin und Innovationsmotor z. B. für die Biotechnologie, die Gesundheits- und Umweltwissenschaften, für die Informations-, Kommunikations- und Nanotechnologie. Vergessen wird auch gerne, wie bedeutend die Chemie als Wirtschaftsfaktor ist. So waren in Deutschland im 3. Quartal 2011 423.000 Menschen in der chemischen Industrie beschäftigt. Dieser Wirtschaftszweig leistete in diesem Zeitraum mit einem Umsatz von 44,5 Mrd. €, darunter Exporte im Wert von 26,9 Mrd. €, einen wesentlichen Beitrag zu einer gesunden Wirtschaft.

Auch in der Ausbildung lässt sich der Nutzen rasch erkennen. Wie will man die Funktion eines Emulgators verstehen oder dessen Einsatz für eine Creme planen, wenn man seine chemische Struktur nicht kennt? Wie will man Ether gefahrlos handhaben, wenn man sich der physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht bewusst ist?

In der Pharmazie nimmt die Chemie als eine Basiswissenschaft einen derart breiten Raum ein, dass sich die **Pharmazeutische Chemie** als eigenständiger Wissenschaftsbereich entwickelt hat. Die Pharmazeutische Chemie befasst sich mit der Chemie arzneilich wirksamer Substanzen – in der Pharmakologie auch Wirkstoffe, Arzneistoffe oder **Pharmaka** genannt. Hier sind verschiedene Gesichtspunkte möglich u. a. die Analytik, die Synthese und Beziehungen zwischen der Struktur eines Stoffes und seiner pharmakologischen Wirkung.

## Fragen und Übungen zu Kapitel 1

1. Wie nennt man den Stoff „Wasser“ in dem jeweiligen Aggregatzustand?
2. Versuchen Sie sich an eine chemische Reaktion zu erinnern, die Sie aus verganginem Chemieunterricht kennen und schreiben Sie diese Reaktion mit Reaktionsgleichung nieder.
3. Erklären Sie, warum Schwefeldioxid für den umweltschädlichen „sauren Regen“ mitverantwortlich ist.
4. Auch wenn Kohle verbrennt, findet eine Redox-Reaktion statt. Versuchen Sie, eine Reaktionsgleichung für diese Reaktion aufzustellen.
5. Können Sie bereits eine Antwort auf die Frage geben, warum Schwefel beim Erhitzen mit dem Luftsauerstoff und nicht mit dem Stickstoff der Luft reagiert?
6. Kennen Sie weitere Verbindungen, die Schwefel enthalten?
7. Nennen Sie Beispiele, wo die Chemie in unserem Körper eine Rolle spielt.
8. Können Sie sich ein Beispiel vorstellen, wo Ihnen die Chemie den Umgang mit Arzneimitteln erleichtert?

## 2 Chemische Grundbegriffe als angleichende Wiederholung

### 2.1 Chemische Grundbegriffe

#### 2.1.1 Chemische und physikalische Vorgänge

Der Eingangsversuch in ► Kap. 1 (◉ Abb. 1.1) zeigt bereits deutlich den Unterschied zwischen einem chemischen und einem physikalischen Vorgang. Das Schmelzen und Verdampfen des Schwefels sind typische **physikalische Vorgänge**. Die Reaktion des Schwefels mit dem Luftsauerstoff zu einem neuen Stoff, dem Schwefeldioxid, ist ein charakteristischer chemischer Vorgang. Man spricht von einer **chemischen Reaktion**. Genauso liegt beim Lösen von Glucose z. B. für eine Infusionslösung ein **physikalischer Vorgang** vor, während beim Abbau der Glucose zur Energiegewinnung in den Leberzellen **chemische Reaktionen** stattfinden. Da Letztere im lebenden Organismus ablaufen, wird auch von biochemischen Reaktionen gesprochen.

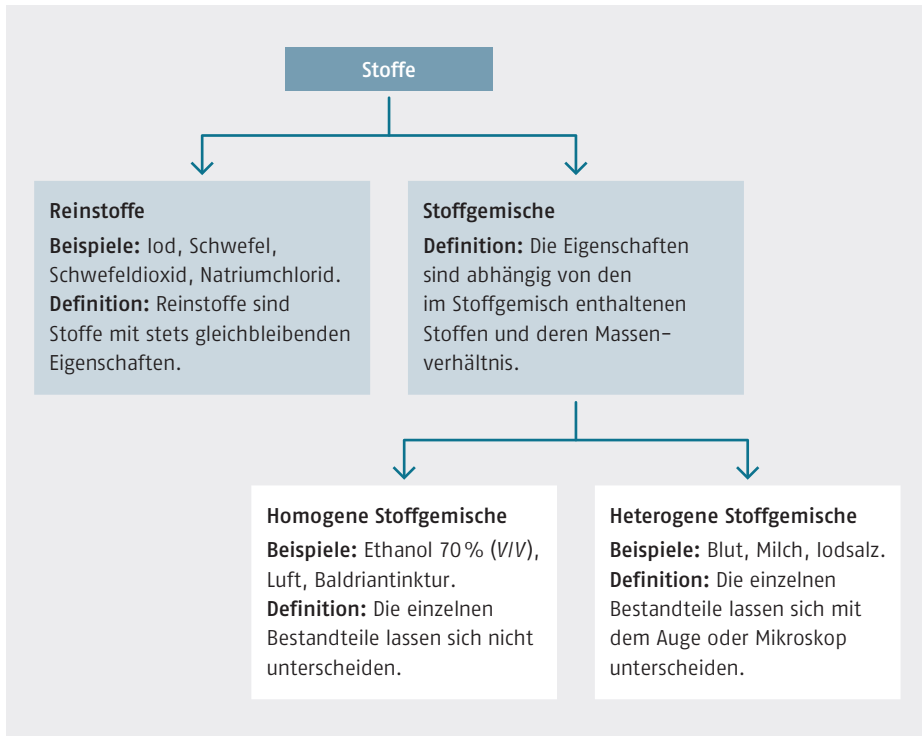
■ **DEFINITION** Vorgänge, bei denen aus einem Stoff ein anderer entsteht, nennt man chemische Reaktionen. Vorgänge, bei denen der Stoff sich zwar ändert, aber kein anderer Stoff entsteht, werden als physikalische Vorgänge bezeichnet.

#### 2.1.2 Stoffbegriff

In dem vergangenen Abschnitt sind Sie immer wieder mit dem Begriff **Stoff** konfrontiert worden. In der Chemie wird unter Stoff eine Substanz oder einfach Materie wie z. B. Schwefel, Kochsalz, Ethanol 70 % (V/V), Iod, Iodsalz verstanden. Stoffe sind stets durch ihre Eigenschaften charakterisiert. Die Chemie lässt sich jetzt kurz und exakt wie folgt definieren.

■ **DEFINITION** Die Chemie ist eine Naturwissenschaft. Sie befasst sich mit Stoffen und ihren Eigenschaften sowie mit Stoffänderungen.

Die oben aufgezählten Stoffbeispiele zeigen bereits, dass Stoffe nochmals unterteilt werden können. Es werden einmal **Reinstoffe** und **Stoffgemische** unterschieden, zum ande-



◦ **Abb. 2.1** Strukturdiagramm zum Stoffbegriff

ren bei den Stoffgemischen nochmals **homogene** und **heterogene** Stoffgemische. Ein Strukturdiagramm soll diese Unterschiede verdeutlichen (◦ Abb. 2.1).

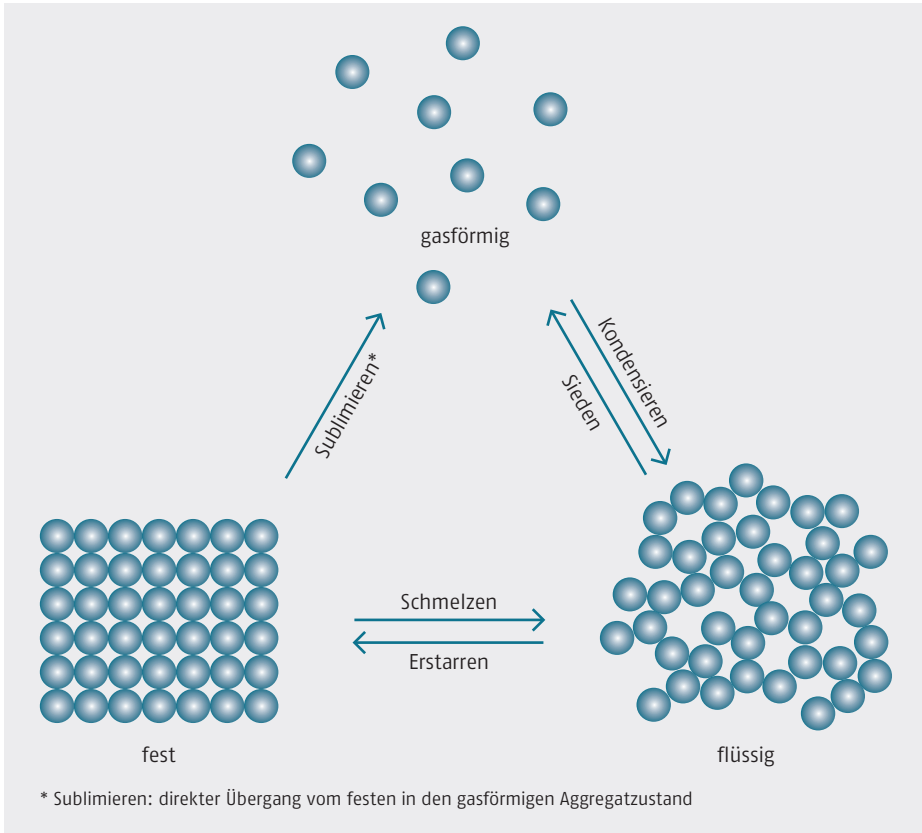
Eine bedeutende Rolle spielt der Stoffbegriff in der Pharmazie im Zusammenhang mit der Definition des Arzneimittelbegriffes (siehe dazu Fach Pharmazeutische Gesetzkunde, Arzneimittelgesetz). Hier können Stoffe z. B. auch Pflanzenteile oder Mikroorganismen sein.

### 2.1.3 Eigenschaften von Stoffen

In dem Strukturdiagramm wird deutlich, dass Stoffe durch ihre Eigenschaften charakterisiert werden. Eine wichtige Eigenschaft verdeutlichte bereits der Einstiegsversuch in ► Kap. 1. Ein Stoff wie z. B. Schwefel oder Wasser kann in den Zustandsformen **gasförmig** (g, gaseous), **flüssig** (l, liquid) und **fest** (s, solid) vorkommen. Es wird von den unterschiedlichen **Aggregatzuständen** eines Stoffes gesprochen. ◦ Abb. 2.2 zeigt, dass sich die Aggregatzustände mit dem Teilchenmodell beschreiben lassen.

Auch die Temperaturen bei den Übergängen zwischen den Aggregatzuständen zählen zu den charakteristischen Stoffeigenschaften. Diese Stoffeigenschaften sind wichtige Kriterien für Identitäts- und Reinheitsuntersuchungen nach dem Arzneibuch (**Europäisches Arzneibuch** = **Pharmacopoea Europaea, Ph. Eur.**, und **Deutsches Arzneibuch, DAB**). ■ Tab. 2.1 zeigt eine Auswahl von Stoffeigenschaften mit Beispielen.

Einige Stoffe zeigen die besondere Eigenschaft, bei vorsichtigem Erhitzen **direkt** vom festen in den gasförmigen Zustand überzugehen. Es findet eine **Sublimation** eines derar-



• **Abb. 2.2** Die Aggregatzustände nach dem Teilchenmodell. Nach Asselborn et al. 2010

tigen Stoffes statt. Iod und Campher sind Beispiele für solche Stoffe. Campher sublimiert bereits bei Raumtemperatur, was an Wänden und Verschlussinnenseite des Standgefäßes beobachtet werden kann. Sublimation ist eine sehr geeignete Reinigungsmethode für Stoffe, die diese Eigenschaft besitzen.

#### 2.1.4 Analyse und Synthese von Stoffen

Soll die Zusammensetzung eines Stoffes oder eines Stoffgemisches aufgeklärt werden, so spricht man von einer **Analyse**. Die **qualitative** Analyse von Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ergibt, dass es sich hier um eine Verbindung aus den Elementen Natrium, Schwefel und Sauerstoff handelt. Eine quantitative Analyse zeigt, dass die drei Elemente in der Verbindung in einem ganz bestimmten Atomanzahl- und Massenverhältnis vorkommen. Die **Analytik** ist ein wichtiges Teilgebiet der pharmazeutischen Chemie und befasst sich mit Arznei- und Hilfsstoffen. Hier werden Identitäts- und Reinheitsuntersuchungen häufig in die Analytik miteinbezogen.

Als **Synthese** wird die Herstellung einer Verbindung aus den jeweiligen Elementen oder bereits verfügbaren Teilstrukturen bezeichnet. So wird z. B. das Schmerzmittel Acetylsalicylsäure nicht aus den daraus bestehenden Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff synthetisiert, sondern aus Salicylsäure und Essigsäure.



■ **Tab.2.1** Stoffeigenschaften

Stoffeigenschaft	Kürzel	Einheit	Beispiele
Siedetemperatur (Siedepunkt)	Sdp.	°C	Wasser 100 °C
Schmelztemperatur (Schmelzpunkt)	Schmp.	°C	Eis 0 °C
Erstarrungstemperatur (Erstarrungspunkt)	–	°C	Essigsäure (Ph. Eur. M) 14,8 °C
Dichte (Die Dichte eines Stoffes ist der Quotient aus Masse und Volumen dieses Stoffes: $\text{Dichte} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$ )		$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (vereinfacht: $\text{g/cm}^3$ )	Wasser 1,000 $\text{g/cm}^3$
Relative Dichte nach Ph. Eur. (Die relative Dichte eines Stoffes ist der Quotient der Masse eines bestimmten Volumens dieses Stoffes und der Masse eines gleichen Volumens Wasser, beides bei 20 °C)	$d_{20}^{20}$	–	Wasserfreies Ethanol 0,790 bis 0,793
Löslichkeit z. B. in Wasser (Löslichkeit gemäß Ph. Eur. bedeutet die ungefähre Anzahl Volumenteile Lösungsmittel in Milliliter je Gramm Substanz bei 15 bis 25 °C)	–	–	Calciumsulfat 1,0 g in 500 ml Wasser (20 °C)
Elektrische Leitfähigkeit	$\kappa$	$\mu\text{S/cm}$ (Mikrosiemens je Zentimeter)	Lösung von 0,75 g Kaliumchlorid in 1000 g wässr. Lösung > 1330 $\mu\text{S/cm}$ Lösung von 0,75 g Glucose in 1000 g wässr. Lösung > 0,0 $\mu\text{S/cm}$
Härte (gemäß Härteskala nach Mohs: Skala reicht von 1 bis 10)	–	–	Talk 1 Diamant 10

### 2.1.5 Trennung von Stoffgemischen

Das Verfahren der Trennung von Stoffgemischen richtet sich nach dem Aggregatzustand der gemischten Stoffe und nach deren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Beispiele für Trennverfahren sind Filtration, Sieben, Ausschütteln, Destillation, **fraktionierte** Destillation (Auftrennung eines Flüssigkeitsgemisches durch Destillation) und chromatographische Verfahren. Diese Trennverfahren werden in den praktischen Unterrichtsfächern Chemisch-pharmazeutische Übungen und Galenische Übungen erlernt und eingeübt.

### 2.1.6 Element und Verbindung

Kupfer(II)-iodid lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen im Reagenzglas über der Bunsenflamme in seine Bestandteile Kupfer und Iod zerlegen. Das elementare Iod lässt sich an dem violetten Iod-Dampf erkennen. Kupfer(II)-iodid  $\text{CuI}_2$  ist ein Reinstoff, der sich weiter in seine Elemente zerlegen lässt. Es handelt sich um eine **Verbindung**. Iod und Kupfer hingegen sind Reinstoffe, die sich nicht weiter zerlegen lassen. Diese Reinstoffe werden **Elemente** genannt.

■ **DEFINITION** Elemente sind Reinstoffe, die nicht in andere Stoffe zerlegt werden können. Verbindungen sind Reinstoffe, die durch chemische Reaktionen in die Elemente zerlegbar sind.

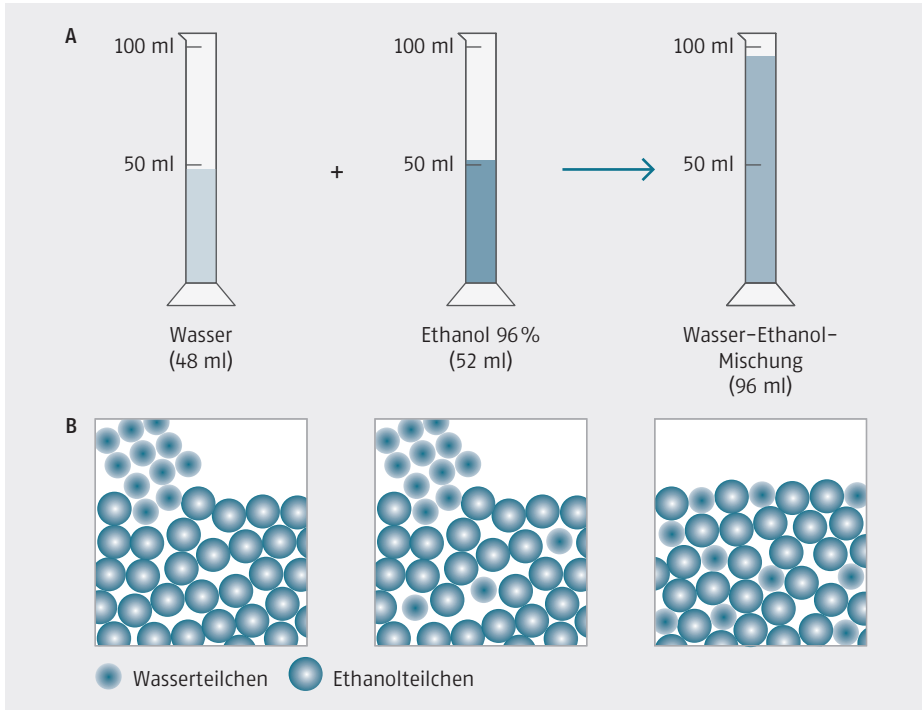
Alle bekannten Elemente sind in dem Periodensystem der Elemente (► Anhang) tabellarisch und systematisch angeordnet.

### 2.1.7 Teilchenmodell

Beim Arbeiten im Labor oder der Rezeptur kann festgestellt werden, dass beim Mischen von Ethanol und Wasser eine Volumenverringering (Volumenkontraktion) auftritt (◉ Abb. 2.3 A). Eine anschauliche Erklärung bietet uns das **Teilchenmodell der Materie**.

Die Flüssigkeiten Ethanol und Wasser bestehen aus kugelförmigen unsichtbar kleinsten Teilchen unterschiedlicher Größe. Beim Mischen der beiden Flüssigkeiten lagern sich die kleineren Wasserteilchen in die Lücken zwischen den größeren Ethanolteilchen. Dadurch kommt es zu einer besseren „Raumausnutzung“ (◉ Abb. 2.3 B).

Das Teilchenmodell bietet Erklärungen für weitere physikalische Vorgänge, die im Labor, aber auch im Körper von Bedeutung sind. Wird ein Kristall von Kaliumpermanganat vorsichtig mit der Pinzette in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eingebracht, so löst sich der Kristall ohne Rühren oder Erhitzen in geraumer Zeit auf. Dieser Prozess wird an der Bildung von violetten Schlieren im Wasser und schließlich an einer einheitlich violetten Färbung des gesamten Wassers im Becherglas sichtbar. Das Teilchenmodell geht davon aus, dass sich die kleinen Teilchen von Flüssigkeiten – hier Wasser – und gelöste Teilchen in ständiger Bewegung befinden, während die kleinen Teilchen in einem Kristall – hier Kaliumpermanganat – aufgrund ihrer festen Anordnung auf ihren Plätzen nur Schwingungen ausführen können. Die Wasserteilchen **lösen** durch ihre Bewegung die Kaliumpermanganatteilchen aus dem Kristall heraus. Nach geraumer Zeit haben sich alle Wasserteilchen und Kaliumpermanganatteilchen durch ihre Eigenbewegung vollständig vermischt. Letzterer Vorgang wird als **Diffusion** bezeichnet. Er spielt als Transportprozess z. B. für Nähr- und Arzneistoffe eine wichtige Rolle in unserem Körper.



○ **Abb. 2.3** Volumenkontraktion beim Mischen von Ethanol und Wasser. A Messzylinder mit 48 ml Wasser und Messzylinder mit 52 ml Ethanol 96 % ergibt Messzylinder mit 96 ml Mischung. B Erklärung der Volumenkontraktion nach dem Teilchenmodell durch vollständigere Raumausfüllung

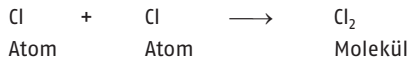
Die Erkenntnisse dieses Abschnitts werden in folgenden Definitionen zusammengefasst.

■ **DEFINITION** Nach dem Teilchenmodell ist Materie aus kugelförmigen kleinsten Teilchen, die sich in dauernder Bewegung bzw. Schwingung befinden, aufgebaut. Die Teilchen eines Reinstoffes haben die gleiche Größe und Masse. Die Teilchen verschiedener Reinstoffe können sich in Größe und Masse voneinander unterscheiden. Die Vorgänge **Lösen** und **Diffusion** lassen sich mit dem Teilchenmodell erklären. **Diffusion** ist die selbständige Vermischung von Flüssigkeiten, gelösten Stoffen und Gasen aufgrund von Teilchenbewegungen.

### 2.1.8 Atom und Molekül

Die Forschungsarbeiten der Physik haben ergeben, dass es sich bei den kleinsten Teilchen der Materie um **Atome** oder **Moleküle** handelt. Wir können den Elementbegriff erweitern und sagen, dass Elemente aus **Atomen** aufgebaut sind. Z. B. besteht das Element Natrium aus Natriumatomen, das Element Chlor aus Chloratomen.

Zwei oder mehr Atome können sich zu festen Einheiten verbinden; es entsteht dann ein **Molekül**:



Die kleinsten Teilchen vieler Gase sind Moleküle, z. B. Chlorgas  $\text{Cl}_2$ , Sauerstoff  $\text{O}_2$ , Stickstoff  $\text{N}_2$ . Der Index „2“ gibt hier die Anzahl der Atome im Molekül an. Chemische Verbindungen sind sehr oft Moleküle, z. B. Glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

### 2.1.9 Massenangaben in der Chemie: Molekül- und Verhältnisformeln

In der Chemie wird sehr häufig quantitativ gearbeitet, u. a. müssen Wägungen von Stoffen durchgeführt werden. Ohne Weiteres können 10 g oder 10 kg Natriumchlorid abgewogen werden. Wie steht es aber mit der Massenbestimmung von Atomen und Molekülen, also den kleinsten Teilchen von Reinstoffen?

Die Masse von Atomen ist unvorstellbar klein. Dies wird an der folgenden Modellbetrachtung klar: „Der Durchmesser eines Atoms verhält sich zum Durchmesser eines Tennisballs, wie der Durchmesser eines Tennisballs zum Durchmesser der Erde.“

Die unvorstellbar kleinen Massen von Atomen lassen sich heute mit den Methoden der Physik bestimmen:

$$\begin{aligned} m(\text{1 Wasserstoffatom}) &= 0,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,001\,661\text{ g} = 1,661 \cdot 10^{-24}\text{ g} \\ m(\text{1 Schwefelatom}) &= 0,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,053\text{ g} = 53 \cdot 10^{-24}\text{ g}. \end{aligned}$$

Um die Atommassen verschiedener Elemente trotz ihrer geringen Masse miteinander vergleichen und weniger umständlich handhaben zu können, wurde die **atomare Masseneinheit u** (unit: Einheit) eingeführt. Für Wasserstoff und Schwefel ergibt sich dadurch:

$$\begin{aligned} m(\text{1 Wasserstoffatom}) &= 1,008\text{ u} \\ m(\text{1 Schwefelatom}) &= 32,07\text{ u} \end{aligned}$$

Die Masse des Schwefelatoms ist demnach ungefähr 32-mal so groß wie die Masse des Wasserstoffatoms. Die Anzahl von Wasserstoffatomen in **1 u Wasserstoff** ergibt sich wie folgt:

$$\frac{1}{1,661 \cdot 10^{-24}} = 6,0 \cdot 10^{23}\text{ Wasserstoffatome}$$

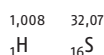
Die gleiche Zahl wird erhalten für die Anzahl der Schwefelatome in **32 u Schwefel**:

$$\frac{32}{53 \cdot 10^{-24}} = 6,0 \cdot 10^{23}\text{ Schwefelatome}$$

Erkennbar ist, dass der Zusammenhang der wirklichen Masse eines Atoms und der Atommasse in **u** über die Zahl  $6,0 \cdot 10^{23}$  gegeben ist.

■ **DEFINITION** Die Masse von Atomen wird in der atomaren Masseneinheit  $u$  angegeben. Die Masse eines Atoms in der Einheit  $u$  gibt an, wievielmals so groß seine Masse im Verhältnis zu der eines Wasserstoffatoms ist. Der Zusammenhang zwischen der wirklichen Masse eines Atoms und der Atommasse in  $u$  ist durch die Zahl  $6,0 \cdot 10^{23}$  gegeben. Das Arzneibuch verwendet für die Atommasse in  $u$  den Begriff der **relativen Atommasse ( $A_r$ )** und lässt das Einheitszeichen  $u$  weg.

Die Elemente sind im Periodensystem der Elemente (PSE) mit ihren chemischen Symbolen eingetragen (► Anhang). Jedes dieser Symbole trägt noch Ziffern z. B.



Über dem Symbol steht die Atommasse. Diese Ziffer wird als **Massenzahl** bezeichnet. Die Ziffer links vor dem Symbol ist die **Ordnungszahl** (► Kap. 3.4.1).

Es stellt sich die Frage, wie sich die Masse von Verbindungen ergibt?

Für **Moleküle** ergibt sich die Molekülmasse unter Zuhilfenahme des PSE aus den Atomsorten und dem Atomanzahlverhältnis der entsprechenden **Molekülformeln (Summenformeln)**. Z. B. für das Sauerstoffmolekül  $\text{O}_2$  ist das die Molekülmasse:  $16 u + 16 u = 32 u$  und für das Kohlendioxidmolekül  $\text{CO}_2$ :  $12 u + 16 u + 16 u = 44 u$ .

■ **Das Arzneibuch verwendet für die Molekülmasse in  $u$  den Begriff der relativen Molekülmasse ( $M_r$ ) und lässt das Einheitszeichen  $u$  weg.**

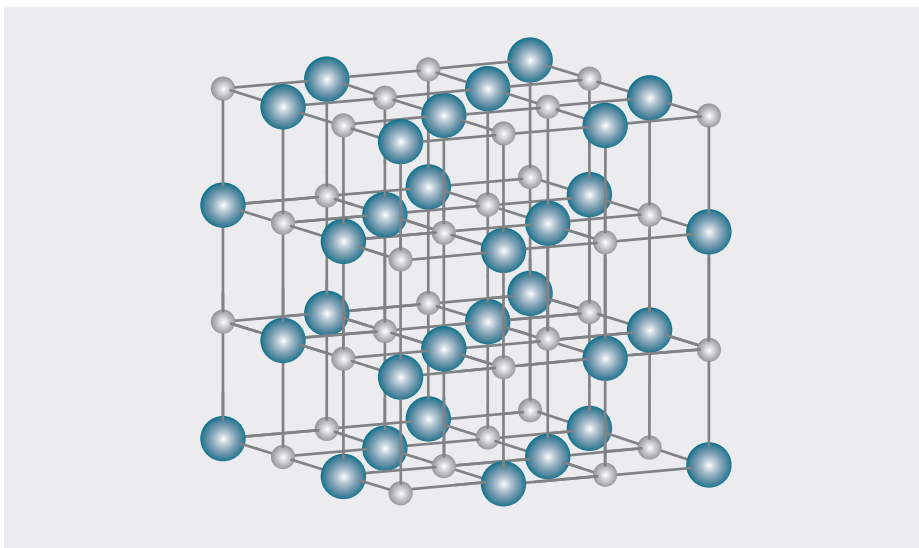
Das räumliche Modell von kristallinen Verbindungen wie z. B. Natriumchlorid (◉ Abb. 2.4) lässt deutlich erkennen, dass hier keine abgegrenzten Atomgruppen vorliegen, wie es bei Molekülen der Fall ist. Es kann hier also nur von „Formeleinheiten“ und nicht von Molekülen gesprochen werden.

Im Natriumchlorid  $\text{NaCl}$  ist das Atomanzahlverhältnis im Kristallgitter 1:1. Dies wird durch die entsprechende **Verhältnisformel**  $\text{Na}_1\text{Cl}_1$  wiedergegeben. In einer vereinfachten Schreibweise ist vereinbart worden, die Zahl 1 nicht zu schreiben. Demnach lautet die Verhältnisformel  $\text{NaCl}$ . Für Magnesiumchlorid lautet die Verhältnisformel  $\text{MgCl}_2$ , es liegt ein Atomanzahlverhältnis von 1:2 vor.

Für diese „Formeleinheiten“ ergibt sich die Masse aus der Summe der Atommassen der beteiligten Atome, d. h. für Natriumchlorid:  $23,0 u + 35,5 u = 58,5 u$  und für Magnesiumchlorid:  $24,3 u + 35,5 u + 35,5 u = 95,3 u$ .

■ **Molekülformeln (Summenformeln) geben Art und Anzahl der Atome an, aus denen das Molekül eines Stoffes aufgebaut ist. Z. B. zahlreiche Gase und Flüssigkeiten bestehen aus Molekülen.**

**Verhältnisformeln** geben das Anzahlverhältnis der Atomarten in einer Verbindung an. Man verwendet die Verhältnisformel für salzartige Verbindungen. Bei Molekülen stimmt die Verhältnisformel oft mit der Molekülformel überein, z. B. bei  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , nicht jedoch bei Wasserstoffperoxid. Hier ist die Molekülformel  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die Verhältnisformel aber  $\text{HO}$ .



○ **Abb. 2.4** Räumliches Modell des Kristallgitters von Natriumchlorid (vereinfacht)

### Mol, molare Masse, Molvolumen

Die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Barium mit Schwefel zu Bariumsulfid lautet:



Die Reaktionsgleichung zeigt, dass Barium- und Schwefelatome nur in gleicher Atomanzahl miteinander reagieren können. Für die obige Reaktion müssten demnach 137,3 u Barium und 32,1 u Schwefel zur Reaktion gebracht werden. Wird von einer der beiden Atomsorten eine größere Stoffportion eingesetzt, so bleibt bei der Reaktion ein entsprechender Anteil übrig. Es ist sofort ersichtlich, dass die **atomare Masseneinheit u** für das Labor eine nicht praktikable Größe ist. Aus diesem Grund wurde für Stoffportionen eine weitere SI-Einheit, das **Mol** als Einheit mit dem Einheitszeichen **mol** für die **Stoffmenge  $n$**  eingeführt.

■ **DEFINITION** Eine Stoffportion mit der Stoffmenge  $n = 1$  mol enthält  $6,0 \cdot 10^{23}$  (genauer  $6,022 \cdot 10^{23}$ ) Teilchen. Die Teilchen können Atome, Moleküle oder „Formeleinheiten“ sein.

Die Zahl  $6,0 \cdot 10^{23}$  wurde bereits oben bei dem Zusammenhang zwischen der wirklichen Masse eines Atoms und der Atommasse in u aufgeführt. Nach dem italienischen Physiker Amadeo Avogadro wird die genaue Zahl als Avogadro'sche Zahl bezeichnet.

#### Beispiele

$6,0 \cdot 10^{23}$  Wasserstoffatome H ergeben 1 mol Wasserstoff (atomar)

$6,0 \cdot 10^{23}$  Wasserstoffmoleküle  $\text{H}_2$  ergeben 1 mol Wasserstoff (molekular)

$6,0 \cdot 10^{23}$  Natriumatome Na ergeben 1 mol Natrium

$6,0 \cdot 10^{23}$  Chlormoleküle  $\text{Cl}_2$  ergeben 1 mol Chlorgas

$6,0 \cdot 10^{23}$  „Formeleinheiten“ Natriumchlorid NaCl ergeben 1 mol Natriumchlorid

■ **DEFINITION** Die Masse von 1 mol eines Stoffes wird **molare Masse** oder auch **Molmasse**  $M$  genannt. Die molare Masse in Gramm stimmt zahlenmäßig mit der Masse eines Teilchens in  $u$  überein. Die Einheit für die molare Masse  $M$  ergibt sich als Quotient von  $m/n$  ( $M = \frac{m}{n}$ ), Einheit:  $\frac{\text{Gramm}}{\text{Mol}}$  (Einheitszeichen  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , vereinfacht  $\text{g/mol}$ ).

### Beispiele

1 mol Wasserstoff (atomar) hat die molare Masse  $M = 1,0 \text{ g/mol}$

1 mol Wasserstoff (molekular) hat die molare Masse  $M = 2,0 \text{ g/mol}$

1 mol Natrium hat die molare Masse  $M = 23,0 \text{ g/mol}$

1 mol Chlormoleküle hat die molare Masse  $M = 71,0 \text{ g/mol}$

1 mol Natriumchlorid hat die molare Masse  $M = 58,5 \text{ g/mol}$

1 mol Glucose hat die molare Masse  $M = 180,2 \text{ g/mol}$

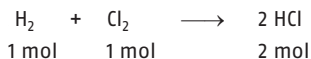
Die Stoffmenge **Mol** bietet demnach eine konkrete Möglichkeit, mit Stoffen quantitativ umzugehen und sie für chemische Reaktionen einzusetzen. Bei der o.g. Reaktion von Barium mit Schwefel würden also 137,3 g (= 1 mol) Barium und 32,1 g (= 1 mol) Schwefel zur Reaktion gebracht werden.

### Beispiel

Es liegt die Stoffportion  $m = 64,2 \text{ g}$  Schwefel vor, dies sind  $n = 2 \text{ mol}$ .

Für die molare Masse von Schwefel ergibt sich dann  $M = 64,2 \text{ g} : 2 \text{ mol} = 32,1 \text{ g/mol}$ .

Es erhebt sich nun noch die Frage, wie mit Gasen umgegangen werden soll, wenn diese für eine Reaktion benötigt werden. Wie viel Wasserstoff und wie viel Chlorgas müssen z. B. miteinander zur Reaktion gebracht werden, damit die folgende Reaktion quantitativ abläuft?



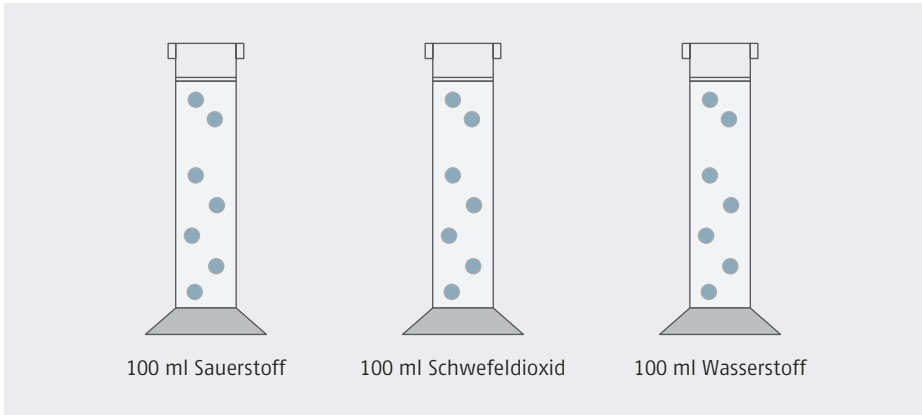
Der Reaktionsgleichung entsprechend müssten entsprechend dem Verhältnis der reagierenden Stoffmengen 2,0 g Wasserstoff mit 71,0 g Chlor abgewogen und zur Reaktion gebracht werden. Es wird deutlich, dass dies wegen des Gaszustandes der Stoffe nicht praktikabel ist! Hier helfen die als Satz formulierten Erkenntnisse des Physikers Amadeo Avogadro weiter.

### ■ SATZ VON AVOGADRO

In gleichen Volumina verschiedener Gase sind gleich viele Teilchen enthalten, wenn der Druck der Gasportionen und deren Temperatur gleich sind.

Dieser Satz lässt folgende Umkehrung zu: Gleich viele Teilchen (Atome oder Moleküle) verschiedener Gase nehmen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleichen Volumina ein.

○ Abb. 2.5 veranschaulicht diese Gesetzmäßigkeit.



• **Abb. 2.5** Teilchenzahlen in gleichen Volumina verschiedener Gase bei gleicher Temperatur

Da 1 mol eines jeden Stoffes die gleiche Anzahl von Teilchen enthält (s. o.), muss auch 1 mol von verschiedenen Gasen unter Normbedingungen, d. h. bei 0 °C und einem Druck von 1013 hPa (1013 mbar), das gleiche Volumen einnehmen. Dieses ist das **molare Volumen**  $V_m$  auch **Molvolumen** genannt. Es beträgt 22,4 l/mol.

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{Einheit: } \frac{\text{Liter}}{\text{Mol}} \quad (\text{l/mol})$$

#### Beispiel 1

5 mol Chlorgas nehmen unter Normalbedingungen ein Volumen von 112 l ein. Zu berechnen ist das molare Volumen  $V_m$ .

$$V_m = \frac{112}{5} \text{ l/mol} = 22,4 \text{ l/mol}$$

#### Beispiel 2

Es liegen 78,4 l Stickstoff unter Normalbedingungen vor. Wie viel mol Stickstoff liegen vor?

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{ergibt umgeformt } n = \frac{V}{V_m} = \frac{78,4}{22,4} = 3,5 \text{ mol}$$

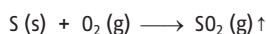
## 2.2 Merkmale von chemischen Reaktionen

Um uns herum und in uns laufen fortwährend chemische Reaktionen ab. Damit liegt ein wesentliches Merkmal der Chemie vor – auch „Leben“ bedeutet, dass stets Reaktionen ablaufen. Die folgenden Abschnitte führen ausführlicher in die Merkmale chemischer Reaktionen ein und zeigen deren praktische Bedeutung.



### 2.2.1 Reaktionsgleichung

Hier soll nochmals die Reaktion des Eingangsvorversuches aus ► Kap. 1 herangezogen werden.



Die Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeldioxid ist als **chemische Reaktionsgleichung** dargestellt. Für die Reaktionspartner werden **Elementsymbole** (S für Schwefel von lat. Sulfur, O für Sauerstoff von lat. Oxygenium) und **Formeln** für die aus den Elementen zusammengesetzten Verbindungen ( $\text{SO}_2$ ) verwendet. Die Angabe der Aggregatzustände (g, l, s) ist nicht immer erforderlich. Der nach oben gerichtete Pfeil ( $\uparrow$ ) soll andeuten, dass Gas bei der Reaktion entweicht.

Zwei Arten von Formeln wurden bereits beschrieben: die Molekülformeln und die Verhältnisformel (► Kap. 2.1.9).

Die Stoffe auf der linken Seite der Reaktionsgleichung werden als Ausgangsstoffe oder **Edukte** bezeichnet, die Stoffe der rechten Seite als Endprodukte oder einfach **Produkte**.

### 2.2.2 Stoffumsatz

Werden bei einer chemischen Reaktion die Massen der Edukte und Produkte experimentell sorgfältig bestimmt, lässt sich feststellen, dass dabei keine Masse verloren geht. Diese Tatsache wird als **Gesetz von der Erhaltung der Masse** bezeichnet.

■ **DEFINITION** Bei jeder chemischen Reaktion ist die Gesamtmasse der Produkte gleich der Gesamtmasse der Edukte.

Anhand des oben genannten Beispiels sieht das wie folgt aus:

	S	+	O <sub>2</sub>	→	SO <sub>2</sub> ↑
Atom- bzw. Molekülmasse	32,0 u		32,0 u		64,0 u
Molare Masse	32,0 g		32,0 g		64,0 g

32,0 g Schwefel und 32,0 g Sauerstoff müssen 64,0 g Schwefeldioxid ergeben!  
(Zahlenwerte einfachheitshalber gerundet)

Die quantitative Erfassung einer Reaktionsgleichung führt zum „chemischen Rechnen“, der sogenannten **Stöchiometrie**. Sie ermöglicht die praktische Anwendung, d. h. die Berechnung verschiedener Größen aus dem **Stoffumsatz**.

#### Beispiel

Aus Schwefel und Sauerstoff sollen 192,0 g Schwefeldioxid =  $m(\text{SO}_2)$  hergestellt werden. Wie viel Gramm Schwefel und wie viel Gramm Sauerstoff müssen für diese Reaktion eingesetzt werden?

Für den Stoffumsatz lässt sich folgende Verhältnisgleichung aufstellen:

$$m(\text{S}) : m(\text{SO}_2) = 32,0 \text{ g} : 64,0 \text{ g}$$

Die Masse des Schwefels  $m(\text{S})$  errechnet sich daraus wie folgt:

$$m(\text{S}) = \frac{32,0 \text{ g} \cdot 192,0 \text{ g}}{64,0 \text{ g}} = 96,0 \text{ g Schwefel}$$

Entsprechend wird für die Berechnung der Masse des Sauerstoffs  $m(\text{O}_2)$  verfahren:

$$m(\text{O}_2) : m(\text{SO}_2) = 32,0 \text{ g} : 64,0 \text{ g}$$

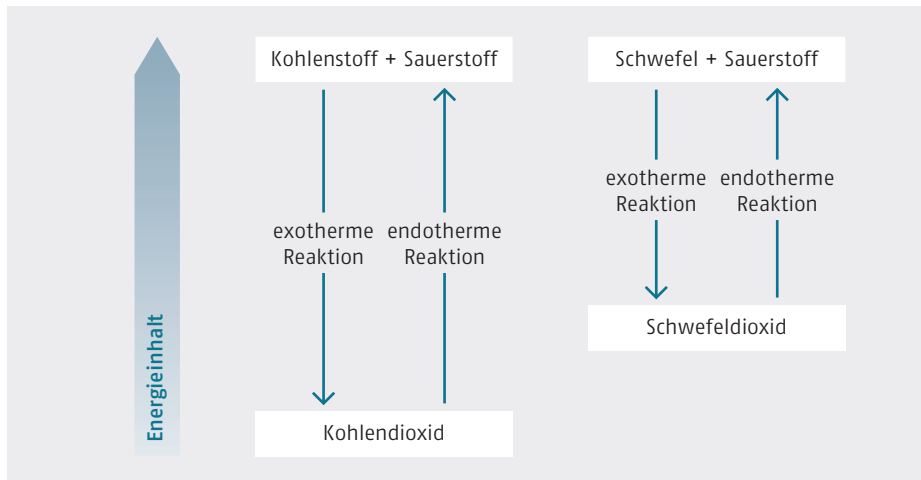
$$m(\text{O}_2) = \frac{32,0 \text{ g} \cdot 192,0 \text{ g}}{64,0 \text{ g}} = 96,0 \text{ g Sauerstoff}$$

### 2.2.3 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

Bei der nun folgenden Betrachtung, wird von der Vorstellung ausgegangen, dass jeder Stoff einen bestimmten **Energieinhalt** besitzt, der durch die dauernde Wärmebewegung der kleinsten Teilchen in dem betreffenden Stoff bedingt ist.

Wenn Kohle verbrennt, entsteht dabei Wärme. Dies wird ersichtlich am Anstieg der Raumtemperatur in einem kohlebeheizten Raum. Die Kohle brennt jedoch erst, wenn sie an irgendeiner Stelle durch eine andere Energiequelle, z. B. einen brennenden Holzseicht, „gezündet“, d. h. mit einer entsprechenden **Aktivierungsenergie** (► Kap. 8.3) versehen worden ist. Dann brennt die Kohle bei genügend Luftzufuhr ohne weiteres Zutun ab. Die Herkunft der beim Verbrennen freiwerdenden Wärmeenergie kann man sich wie folgt vorstellen: Das Gemisch der Edukte Kohle (besteht aus Kohlenstoff) und Sauerstoff der Luft besitzt einen höheren Energieinhalt als die Produkte (in diesem Fall nur Kohlendioxid). Die Differenz der Energieinhalte wird als **Reaktionswärme** abgegeben. Chemische Reaktionen, die unter Energieabgabe ablaufen, werden als **exotherme Reaktionen** bezeichnet (◉ Abb. 2.6).

Umgekehrt lässt sich das Kohlendioxid durch Energiezufuhr wieder in die Edukte zerlegen. Chemische Reaktionen, die unter Energieaufnahme ablaufen, werden als **endotherme Reaktionen** bezeichnet (◉ Abb. 2.6). Hier muss also **Reaktionswärme** aufgebracht werden. Energiemessungen zeigen, dass die Energie, die bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen frei wird, genau so groß ist, wie die Energie, die zur Zerlegung der Verbindung in die Elemente aufgewendet werden muss.



◉ Abb. 2.6 Exotherme und endotherme chemische Reaktionen

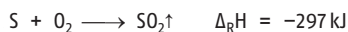
Der energetische Ablauf einer Reaktion lässt sich in der Reaktionsgleichung entsprechend ausdrücken:



$\Delta_{\text{R}}\text{H}$  (sprich Delta H; <sub>R</sub> steht für Reaktion) bedeutet die Differenz der Energieinhalte von Edukten und Produkten. Vereinbarungsgemäß erhalten die Energiebeträge einer exothermen Reaktion ein negatives Vorzeichen und die Energiebeträge einer endothermen Reaktion ein positives Vorzeichen.  $\Delta_{\text{R}}\text{H}$  wird wissenschaftlich exakt nicht als Reaktionswärme, sondern als **Reaktionsenthalpie** bezeichnet, weil Druckänderungen während der Reaktion die Reaktionswärme beeinflussen. Die Reaktionsenthalpie soll vereinfacht wie folgt definiert werden:

■ **DEFINITION** Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}\text{H}$  ist die bei einer Reaktion unter konstantem Druck aufgenommene oder abgegebene Reaktionswärme.

Die Reaktionsgleichung zum einleitenden Versuch in ► Kap. 1 lässt sich nun auch energetisch vervollständigen:



Es handelt sich hier demnach um eine exotherme Reaktion, bei der 297 kJ freigesetzt werden. Die umgesetzte Energie bei chemischen Reaktionen wird in der Einheit **Kilojoule** (kJ) angegeben. 4,2 kJ entsprechen 1 kcal. Der Betrag von  $\Delta_{\text{R}}\text{H}$  bedeutet, falls nicht anders vermerkt, im weiteren Verlauf dieses Lehrbuchs den Umsatz gemäß der vorliegenden Formeln und wird **Formelumsatz** (FU) genannt. Die Frage ist, warum der Reaktionsenthalpie so viel Bedeutung zukommt. Zunächst ist offensichtlich, dass bei Verbrennungsprozessen wie z. B. von Kohle die mögliche „Energieausbeute“ wirtschaftlich und technisch von Bedeutung ist. Die Messung von Reaktionsenthalpien liefert darüber hinaus grundlegende Erkenntnisse über die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten von Stoffen.

## Fragen und Übungen zu Kapitel 2

- Ordnen Sie die folgenden Vorgänge den Begriffen „physikalischer Vorgang“ und „chemischer Vorgang“ zu:
  - Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxid,
  - Resorption und Verteilung eines Pharmakons im Körper,
  - Abdestillieren von Ethanol aus einem Ethanol-Wasser-Gemisch,
  - die Umsetzung von Wasserstoff mit Chlor,
  - die Verteilung von Salicylsäure in einer Salbengrundlage.
- Ist Iodsalz ein Reinstoff oder ein Stoffgemisch?
- Welche Stoffeigenschaften der Acetylsalicylsäure werden im Ph. Eur. beschrieben?
- Welches Ergebnis würde eine qualitative Analyse von Glucose ergeben?
- Wie ist das Atomanzahl- und Massenverhältnis in folgenden Verbindungen: Kohlendioxid, Schwefelsäure?
- Welche Masse besitzt die „Formeleinheit“ von Calciumchlorid? Welche Molekülmasse hat Ethanol (Molekülformel  $C_2H_6O$ )?
- Suchen Sie aus Ph. Eur. die Molekülmasse des Schmerzmittels Paracetamol heraus und berechnen Sie dann die Masse ( $m$ ) von 3 mol dieses Stoffes.
  - Wie viele Fructosemoleküle sind in einem mol Fructose enthalten und welche Molmasse besitzt Fructose? Summenformel von Fructose  $C_6H_{12}O_6$ .
  - Es liegt eine Stoffportion Natriumsulfat  $m = 710$  g vor. Wie groß ist die Stoffmenge  $n$ ?
- Welches Volumen nehmen  $6,0 \cdot 10^{23}$  Heliumatome unter Normalbedingungen ein?
  - Wie viel mol Fluor  $F_2$  sind in 67,2 l Fluorgas unter Normalbedingungen enthalten?
- Welche qualitativen und quantitativen Aussagen können Sie zum Ablauf der folgenden Reaktion machen?
 
$$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ MgO} \quad \Delta_R H = -1204 \text{ kJ}$$
- Wasserstoff und Chlor(gas) sollen zu Chlorwasserstoff umgesetzt werden. Bei der Reaktion sollen 146,0 g Chlorwasserstoff entstehen. Wie viel Gramm Wasserstoff und wie viel Gramm Chlor(gas) müssen für diese Reaktion eingesetzt werden?
- Nachdem Sie dieses Kapitel über „Grundbegriffe der Chemie“ durchgearbeitet haben, versuchen Sie doch bitte, die Aufgaben der Chemie so zusammenzustellen, wie diese ihrer Auffassung nach lauten können.
- Fertigen Sie ein Strukturdiagramm von möglichst vielen der in diesem Kapitel neu eingeführten, fett gedruckten, chemischen Strukturbegriffe. • Abb. 2.1 gibt Ihnen eine Anregung, wie Sie die Aufgabe angehen können.

## 4 Periodensystem der Elemente

In ► Kap. 2 und ► Kap. 3 fanden Sie immer wieder Hinweise auf das **Periodensystem der Elemente** (abgekürzt PSE). Worin besteht die Bedeutung dieses Systems? Zunächst handelt es sich um ein Ordnungssystem für alle bisher bekannten Elemente. Den eigentlichen „Nutzen“ bringen jedoch die zahlreichen Eigenschaften der Elemente, die sich aus diesem System ablesen und ableiten lassen. Die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten des PSE erspart das Lernen von unzähligen Einzelheiten.

### 4.1 Kurzer geschichtlicher Rückblick

Bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts versuchten Wissenschaftler wie Döbereiner, Meyer und Mendelejeff, eine Ordnung in die immer größer werdende Anzahl von Elementen zu bringen. Die Elemente ließen sich zwar nach der Atommasse oder später korrekter nach der Kernladungszahl (Ordnungszahl) in einer entsprechend langen Reihe ordnen. In dieser Reihe traten in periodischen Abständen immer wieder chemisch ähnliche Elemente auf. Die bahnbrechende Idee, solche Elemente in Gruppen untereinanderstehend zusammenzufassen, führte dann zur Urform unseres heutigen PSE. Der wesentliche Ordnungsfaktor für das von uns genutzte PSE ist die Anordnung der Elektronen in der Atomhülle, die **Elektronenkonfiguration**.

### 4.2 Aufbau und Gliederung des Periodensystems der Elemente

Für die folgenden Betrachtungen sollte das PSE im Anhang dieses Buches Verwendung finden. Beim Arbeiten in diesem Kapitel sind immer wieder die folgenden Prinzipien zu beachten:

- **Zusammenhang zwischen Atombau und Stellung im PSE führt zum Zusammenhang zwischen Stellung im PSE und Eigenschaften der Elemente.**

#### 4.2.1 Perioden

Die Elemente sind nach steigender Protonenzahl (► Kap. 3.4.1), hier dann **Ordnungszahl** genannt, in sieben waagrechten Reihen, den **Perioden** 1 bis 7 angeordnet. Es ist gleich zu erkennen, dass den Ziffern 1 bis 7 die Schalen K, L, M, N, O, P und Q entsprechen. Übersichtshalber wurden die Elemente mit den Ordnungszahlen 57 bis 71 und 89 bis 103 ausgegliedert.


Gemäß der Anzahl der Elemente in den einzelnen Perioden lässt sich folgende Gliederung aufstellen:


- eine Periode mit zwei Elementen (1. Periode),
- zwei Perioden mit acht Elementen (2. und 3. Periode),
- zwei Perioden mit achtzehn Elementen (4. und 5. Periode),
- eine Periode mit zweiunddreißig Elementen (6. Periode),
- eine unvollständige Periode (7. Periode).

Alle Elemente einer Periode besitzen also die gleiche Anzahl von Schalen bzw. Energiestufen. Man kann auch sagen, dass die Periodennummer mit der Anzahl der von Elektronen besetzten Schalen übereinstimmt.


### 4.2.2 Hauptgruppen

Das PSE besitzt acht senkrecht angeordnete **Hauptgruppen**, die mit den römischen Ziffern **I bis VIII** markiert werden. Die Nummerierung mit arabischen Ziffern gemäß den IUPAC-Empfehlungen (IUPAC, International Union for Pure and Applied Chemistry) erweist sich für die weiteren Betrachtungen als weniger sinnvoll. Sie dient vor allem der Beseitigung einer uneinheitlichen Bezeichnung von Haupt- und Nebengruppen mit Buchstaben.

Die Hauptgruppen stellen die **Elementfamilien** dar, d. h., dass in jeder Hauptgruppe Elemente mit ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst sind. Die einzelnen Hauptgruppen sind mit ihren gebräuchlichen Trivialnamen in  Abb. 4.1 zusammengestellt.

Die in einer Hauptgruppe stehenden Elemente haben stets die gleiche Anzahl an Elektronen auf der äußeren Schale als gemeinsames Merkmal. Man nennt diese Elektronen **Außenelektronen**. Sie sind verantwortlich für die charakteristischen Eigenschaften der Elemente einer Hauptgruppe. Die Eigenschaften sind damit also weitgehend unabhängig von der Anzahl der Schalen. Aus  Abb. 4.1 ist ersichtlich, dass die Hauptgruppennummer mit der Anzahl der Außenelektronen der Elemente in der Gruppe übereinstimmt. Eine Ausnahme bildet das Helium.

Das Element Wasserstoff nimmt eine Sonderstellung ein. Wie die Alkalimetalle, z. B. Kalium, besitzt das Wasserstoffatom ein Außenelektron. Wasserstoff wird jedoch nicht der Alkalimetall-Gruppe zugeordnet, weil bei dem Wasserstoffatom das Elektron durch die Nähe des Atomkerns wesentlich stärker angezogen wird als es bei den Atomen der Alkalimetalle der Fall ist.

Da die Außenelektronen eines Elements derart prägend für dessen Eigenschaften sind, werden diese häufig an dem Elementsymbol als Punkt für ein einzelnes Elektron und als Strich für ein Elektronenpaar eingetragen ( Abb. 4.1).

### 4.2.3 Nebengruppen- oder Übergangselemente

Die bisherigen Betrachtungen des PSE bezogen sich auf eine verkürzte Fassung dieses Systems. Es war nur ein „Hauptgruppensystem“. Bei Betrachtung des PSE im Anhang dieses Buches wird deutlich, dass in der II. Hauptgruppe nach den Elementen Calcium, Strontium, Barium und Radium zahlreiche Elemente eingeschoben sind, die das übersichtliche System der Hauptgruppen unterbrechen. Es handelt sich bei diesen Elementen um die **Nebengruppen- oder Übergangselemente**. Hierher gehören z. B. die bekannten Edelmetalle Kupfer Cu, Silber Ag und Gold Au oder die häufig als Werkstoffe eingesetzten Metalle wie z. B. Eisen Fe, Zink Zn und Chrom Cr.

		Hauptgruppen							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		Alkali- metall- Gruppe	Erdalkali- metall- Gruppe	Bor- Gruppe	Kohlen- stoff- Gruppe	Stickstoff- Gruppe	Chalko- gene (Erzbildner)	Halogene (Salz- bildner)	Edelgase
Perioden	1	H·							He
	2	Li·	Be·	·B·	·Ċ·	·Ṅ	·Ȯ	Ḟ	Ne
	3	Na·	Mg·	·Al·	·Si̇·	·Ṗ	·Ṡ	Cl̇	Ar
	4	K·	Ca·	·Ga·	·Gė·	·As	·Se	Br	Kr
	5	Rb·	Sr·	·In·	·Sṅ·	·Sb	·Te	I	Xe
	6	Cs·	Ba·	·Tl·	·Pḃ·	·Bi	·Po	At	Rn
	7	Fr·	Ra·						

• **Abb. 4.1** Die Hauptgruppen des Periodensystems der Elemente. Mit Ausnahme des Heliumatoms entspricht die Hauptgruppennummer der Anzahl der Außenelektronen.

Die Nebengruppen sind in acht Gruppen mit den römischen Ziffern IA bis VIIIA gegliedert. Nach dem Lanthan mit der Ordnungszahl 57 ist die Gruppe der **Lanthanoide** mit der Elementenreihe von Cer bis Lutetium eingefügt. Nach dem Actinium mit der Ordnungszahl 89 ist die Gruppe der **Actinoide** mit der Elementenreihe von Thorium bis Lawrencium eingefügt. Die Elemente Scandium, Yttrium und die Lanthanoide werden als Seltenerdmetalle bezeichnet. Gebräuchlich ist auch der Begriff **Seltene Erden**. Sie spielen eine sehr wichtige technische und wirtschaftliche Rolle in Schlüsseltechnologien. So wird Lanthan z. B. in Brennstoffzellen oder Akkus für Laptops und Scandium in der Röntgen- und Lasertechnik eingesetzt.

Durch die Nebengruppenelemente ist das Prinzip der Ordnungszahlen eingehalten, d. h., innerhalb einer Periode nimmt die Kernladungszahl von links nach rechts von Element zu Element um eins zu. Die Besonderheit der Nebengruppenelemente liegt in ihrem Schalenbau. Im Gegensatz zu den Hauptgruppenelementen steigt hier nicht die Zahl der Außenelektronen, wenn innerhalb einer Periode von links nach rechts fortgeschritten wird. Bei den Nebengruppenelementen werden tiefer liegende Schalen mit Elektronen aufgefüllt. Das Beispiel des **Scandiums** ( ${}_{21}\text{Sc}$ ) soll dies verdeutlichen. Eigentlich müsste sich hier das hinzukommende Elektron der Stellung des Elementes entsprechend auf der 4. Schale als der äußeren Schale einordnen lassen. Aus energetischen Gründen platziert sich das Elektron jedoch auf der darunter liegenden 3. Schale. Die 3. Schale trägt mit dem

Argon erst acht Elektronen und kann noch weitere zehn Elektronen aufnehmen gemäß  $z = 2 \cdot 3^2 = 18$  Elektronen. Erst wenn durch die Nebengruppenelemente von Scandium bis Zink die tiefer liegende 3. Schale mit Elektronen auf 18 aufgefüllt ist, wird die äußere Schale mit den Elementen Gallium bis Krypton auf acht Elektronen ergänzt.

Die Nebengruppenelemente verfügen als typische Metalle auf ihrer Außenschale über zwei oder in einigen Fällen ein Außenelektron. Genau dies ist auch bei den typischen Metallen der Alkali- und Erdalkalimetallgruppe der Fall. Damit liegt hier eine Bestätigung für den eigenschaftsprägenden Charakter der Außenelektronen vor.

Die Nebengruppenelemente kommen häufig in der Analytik in Verbindungen von Reagenzien vor. Beispiele sind Kaliumpermanganat  $\text{KMnO}_4$ , Silbernitrat  $\text{AgNO}_3$ , Kupfer(II)-sulfat  $\text{CuSO}_4$ , Eisen(III)-chlorid  $\text{FeCl}_3$ , Zinkoxid  $\text{ZnO}$ .

### 4.3 Aussagen des Periodensystems der Elemente

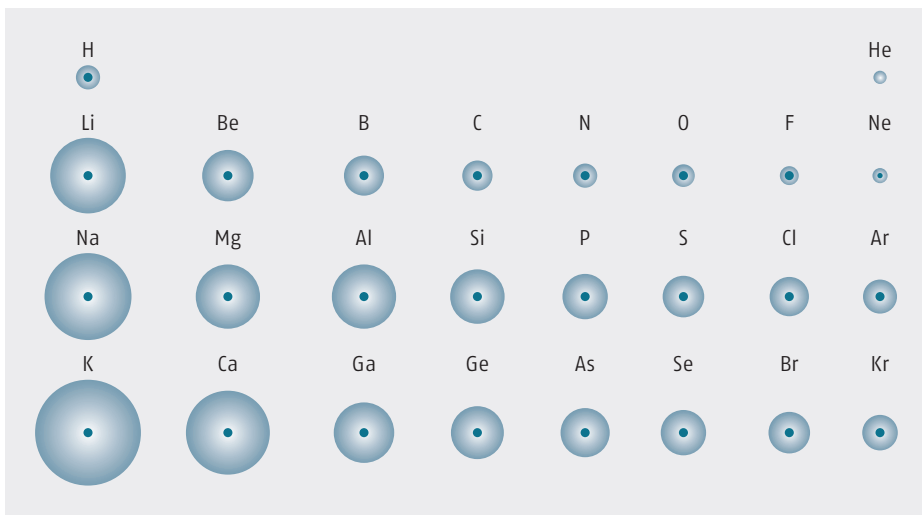
In diesem Abschnitt erfahren Sie, welche Eigenschaften der Elemente sich aus dem PSE ableiten lassen und welche Eigenschaften sich periodisch ändern.

Im Rückgriff auf ► Kap. 4.2.2 wird nochmals festgehalten, dass hauptsächlich die Außenelektronen für die Eigenschaften, wie z. B. Edelgascharakter bei acht Außenelektronen, verantwortlich sind und der Rest des Atoms, der **Atomrumpf**, nur einen geringen Einfluss besitzt.

#### 4.3.1 Atomradien

Die **Atomradien** nehmen in einer Periode des PSE von links nach rechts ab (◉ Abb. 4.2).

**Begründung:** Bei gleichbleibender Anzahl von Elektronenschalen und zunehmender Kernladung erhöhen sich die Anziehungskräfte des Kerns auf die Atomhülle.



◉ **Abb. 4.2** Die Atomradien im Periodensystem der Elemente. Ausschnitt der ersten vier Perioden mit Hauptgruppenelementen im richtigen Größenverhältnis zueinander. Nach Eisner et al. 2007



In einer Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente nehmen die Atomradien von oben nach unten zu (• Abb. 4.2).

**Begründung:** Mit jeder zusätzlichen Elektronenschale vergrößert sich der Atomradius.

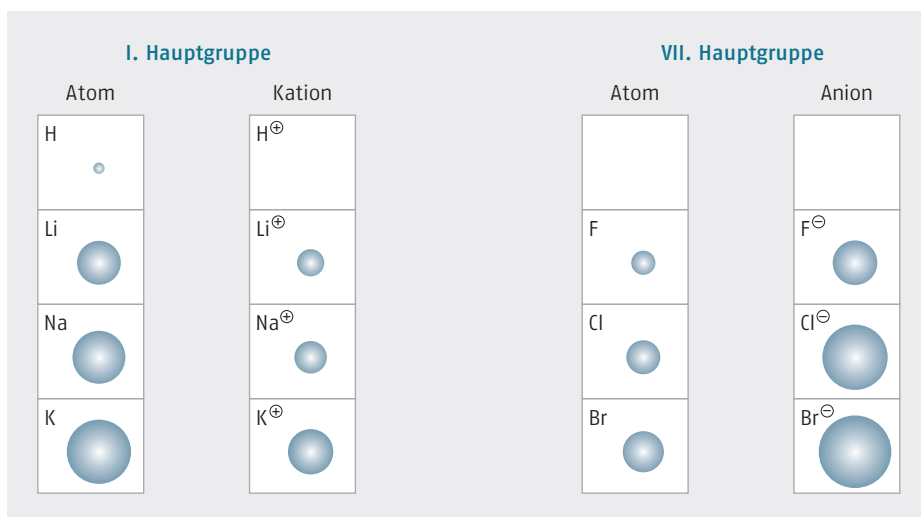
### 4.3.2 Ionenradien

Man kann sich gut vorstellen, dass die Entfernung eines oder mehrerer Elektronen aus der Außenschale der Elektronenhülle eines Atoms zu einem **positiv** geladenen Ion, einem **Kation** führt, dessen Ionenradius kleiner ist als der Atomradius (• Abb. 4.3).

**Begründung:** Das Kation, z.B. das Lithium-Ion, besitzt eine Schale weniger als das Lithiumatom.

Andererseits ist der Ionenradius eines **negativ** geladenen Ions, **Anion** genannt, größer als der des entsprechenden Atoms (• Abb. 4.3).

**Begründung:** Die Elektronenhülle des Anions enthält bei gleicher Kernladung mehr Elektronen als das entsprechende Atom. Diese größere Anzahl von Elektronen beansprucht wegen der gegenseitigen Abstoßung auch einen größeren Raum.

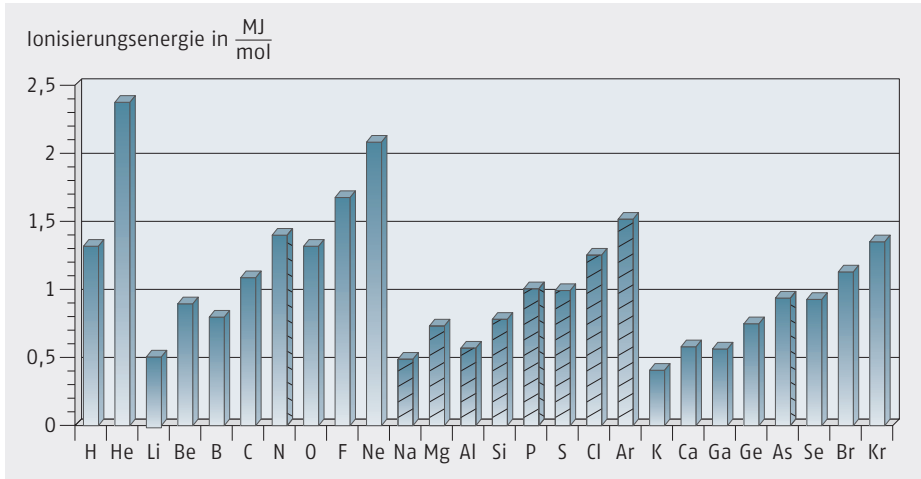


• Abb. 4.3 Ionenradien und Atomradien im Vergleich am Beispiel der I. und VII. Hauptgruppe

### 4.3.3 Ionisierungsenergie

In ►Kap. 3.4.2 erfuhren Sie, wie man über die Kenntnis der Ionisierungsenergien zum Schalenmodell der Elektronenhülle gelangte. Hier geht es darum, die Änderung der Ionisierungsenergie innerhalb der Perioden und Hauptgruppen zu untersuchen. Betrachtet wird dabei jeweils nur die Ionisierungsenergie für die Abspaltung des **ersten** Elektrons (Außen elektrons) von Hauptgruppenelementen.

In einer Periode steigt die Ionisierungsenergie von links nach rechts an, z. B. in der 3. Periode vom Alkalimetall Natrium zum Edelgas Argon.



• **Abb. 4.4** Ionisierungsenergien des ersten Elektrons der Hauptgruppenelemente der 1. bis 4. Periode. Nach Asselborn et al. 2010

**Begründung:** Das Elektron lässt sich von links nach rechts in der Periode fortschreitend schwerer abspalten, weil die Kernladung von links nach rechts zunimmt, d. h. die Anziehungskräfte des Kerns auf die Elektronenhülle größer werden.

In einer Hauptgruppe nimmt die Ionisierungsenergie von oben nach unten ab, z. B. in der Hauptgruppe V vom Stickstoff über Phosphor, Arsen und Antimon zum Bismut.

**Begründung:** Die Entfernung des abzuspaltenden Elektrons zum Kern wird von oben nach unten immer größer und damit werden die Anziehungskräfte des Kerns auf dieses Außenelektron immer geringer.

Diese Zusammenhänge werden an • Abb. 4.4 deutlich.

#### 4.3.4 Bindigkeit

Das Periodensystem der Elemente gestattet Aussagen darüber, in welchem Atomanzahlverhältnis sich verschiedene Atomsorten miteinander verbinden können. Entsprechend der Hauptgruppennummer bildet der Sauerstoff mit zwei Wasserstoffatomen das Wassermolekül  $\text{H}_2\text{O}$  oder der Stickstoff mit drei Wasserstoffatomen das Ammoniakmolekül  $\text{NH}_3$ . Der Sauerstoff wird als **zweibindig** und der Stickstoff als **dreibindig** bezeichnet. Näheres über die Bindigkeit und Atomanzahlverhältnisse und daraus entwickelte Verhältnisformeln findet sich in ► Kap. 5.1.8 und ► Kap. 6.3.

#### 4.3.5 Elektronegativität

Gebundene Atome wie z. B. der Wasserstoff und das Chlor im Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$  üben auf das bindende Elektronenpaar unterschiedliche Anziehungskräfte aus, die zu einer Verschiebung des bindenden Elektronenpaars führen. Diese Anziehungskräfte bezeichnet man als **Elektronegativität (EN)**. In ► Kap. 5.2.4 wird ausführlich auf dieses Phänomen eingegangen. Hier interessiert nur die Veränderung der Elektronegativität innerhalb des PSE. Fluor ist das Element mit der höchsten Elektronegativität. Sie erhält die Ziffer 4,0

ohne Einheitszeichen. Vom Fluor aus nimmt die Elektronegativität in jeder Richtung, d. h. nach links und nach unten ab.

#### 4.3.6 Metallischer Charakter der Elemente

Es ist gut ersichtlich, dass auf der linken Seite des Periodensystems der Elemente typische Metalle stehen, z. B. Natrium und Magnesium, und auf der rechten Seite typische Nichtmetalle, z. B. Chlor und Argon. Dabei werden die Nebengruppenelemente nicht in die Betrachtung mit einbezogen.

Weiter lässt sich feststellen, dass in den Hauptgruppen IV und V mit den Elementen Kohlenstoff und Stickstoff an erster Stelle typische Nichtmetalle stehen, während am unteren Ende dieser Hauptgruppen mit Blei und Bismut typische Metalle stehen. Dieser Zusammenhang zwischen Stellung im PSE und Eigenschaften der Elemente kann wie folgt zusammengefasst werden:

■ **MERKE** Innerhalb der Hauptgruppen des PSE nimmt der metallische Charakter von oben nach unten zu. Innerhalb der Perioden nimmt der metallische Charakter von links nach rechts ab.

Im PSE sind die Elemente Bor bis Astat grau unterlegt. Links davon finden Sie die Metalle und rechts davon die Nichtmetalle. Die grau unterlegten Elemente sind Halbmetalle (Bor und Silicium) bzw. Elemente mit metallischen und nichtmetallischen Modifikationen (Arsen).

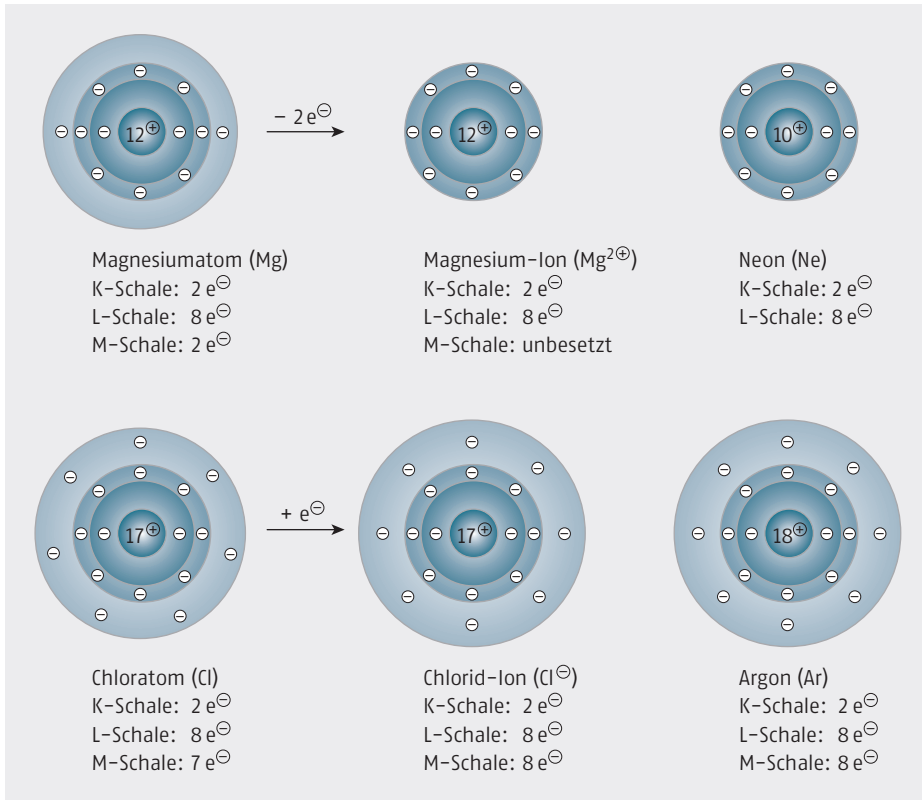
### 4.4 Periodensystem der Elemente und Ionenbildung

In ►Kap. 4.3.2 wurde dargestellt, dass sich aus Atomen durch Elektronenabgabe oder Elektronenaufnahme Kationen bzw. Anionen bilden können. Die Frage ist nun, welche Art von Ionen bildet ein Element und wie groß ist die positive bzw. negative Ladung nach der Ionenbildung? Für die Hauptgruppenelemente bietet das PSE hier Erklärungshilfen.

Die Edelgase sind besonders reaktionsträge Elemente. Die Reaktionsträgheit erklärt sich damit, dass ihre Außenschale mit zwei Elektronen beim Helium und acht Außenelektronen bei den anderen Edelgasen besonders stabil, d. h. energetisch günstig ist. Die Atome der weiteren Hauptgruppenelemente sind bestrebt, durch Elektronenabgabe oder -aufnahme die Edelgasschale des ihnen am nächsten stehenden Edelgases anzunehmen. Die Atome versuchen eine **Edelgaskonfiguration** zu erreichen. • Abb. 4.5 verdeutlicht diesen Sachverhalt am Beispiel der Bildung des Magnesium-Ions und Chlorid-Ions.

Das PSE ist damit auch ein Ordnungssystem, das aussagt, welche Art von Ionen die Elemente der Hauptgruppen bilden. Die Aussagen lassen sich in folgenden Regeln zusammenfassen:

- Die Elemente der Hauptgruppe I, II und III sind Metalle. Sie bilden positiv geladene Ionen (Kationen). Die Ladungszahl der Ionen, auch **Ionenladungszahl** genannt, stimmt mit der Gruppennummer überein.
- Die Elemente der Hauptgruppe V, VI und VII mit **Nichtmetallcharakter** bilden negativ geladene Ionen (Anionen). Die Ladungszahl ergibt sich, indem von der Gruppennummer die Zahl 8 abgezogen wird.



● **Abb. 4.5** Ionenbildung durch Erreichen einer Edelgaskonfiguration am Beispiel des Magnesiums und Chlors

- Die Elemente Kohlenstoff und Silicium aus der Hauptgruppe IV bilden in der Regel keine Ionen. Die Elemente Zinn Sn und Blei Pb dieser Hauptgruppe sind Metalle und können zwei- und vierfach positiv geladene Kationen bilden.
- Die Elemente der Hauptgruppe VIII sind die Edelgase. Sie bilden keine Ionen.

Für die Elemente der Nebengruppen lassen sich derartige Regeln nicht angeben. Die meisten Nebengruppenelemente bilden mehrere Ionensorten z. B. Kupfer ( $Cu^{\oplus}$ ,  $Cu^{2\oplus}$ ), Eisen ( $Fe^{2\oplus}$ ,  $Fe^{3\oplus}$ ), Cer ( $Ce^{3\oplus}$ ,  $Ce^{4\oplus}$ ). Die Fähigkeit derartiger Elemente in wechselnden Ladungszuständen aufzutreten, wird analytisch genutzt (► Kap. 19.10).

## Zusammenfassung

### Periodensystem der Elemente

Im Periodensystem der Elemente (PSE) sind alle bekannten Elemente in einem Gliederungsschema übersichtlich zusammengefasst. Der wesentliche Ordnungsfaktor in diesem System ist die Elektronenkonfiguration. Das Periodensystem der Elemente gliedert sich in sieben waagrecht angeordnete Perioden, acht senkrecht angeordnete Hauptgruppen und acht „eingeschobene“ Nebengruppen. Die Außenelektronen sind prägend für die Eigenschaften eines Elementes. Damit ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Stellung im PSE und den Eigenschaften der Elemente. Beispiele für derartige Eigenschaften sind Ionisierungsenergien, Elektronegativität, metallischer Charakter und Ionenbildung. Das Periodensystem der Elemente gestattet es, diese Eigenschaften abzulesen oder im Vergleich abzuschätzen.

## Fragen und Übungen zu Kapitel 4

1. Charakterisieren Sie den Atombau der Elemente Phosphor, Barium und Zink von ihrer Stellung im PSE her.
2. Warum ist die 7. und damit letzte Periode unvollständig?
3. Geben Sie einen anderen Namen für das Wasserstoff-Ion an.
4. Erklären Sie, warum sich die Anzahl der Außenelektronen in einer Periode von links nach rechts jeweils von Gruppe zu Gruppe um ein Elektron erhöht (◉Abb. 4.1).
5. Erläutern Sie den Begriff **Atomrumpf**.
6. Begründen Sie, warum die Ionisierungsenergie für das Edelgas in der jeweiligen Periode am höchsten liegt (◉Abb. 4.4).
7. Inwiefern hat das Nichtmetall Iod auch Eigenschaften von Metallen? Begründen Sie Ihre Antwort.
8. Warum ist in ◉Abb. 4.3 der Ionenradius von Wasserstoff nicht dargestellt?
9. Suchen Sie aus dem Reagenzien-Verzeichnis von Ph. Eur. fünf Verbindungen von Nebengruppenelementen mit Formeln heraus.
10. Bilden Sie von den folgenden Elementen die Ionen und geben Sie jeweils an, welche Edelgaskonfiguration durch die Ionenbildung erreicht wird: Calcium, Beryllium, Iod, Stickstoff, Schwefel, Bor.
11. Erklären Sie, warum Fluor ein extrem reaktionsfreudiges Element ist und das daneben stehende Neon sehr reaktionsträge ist.

# 11 Kohlenwasserstoffe

Die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebauten Kohlenwasserstoffe sind die Grundbausteine der organischen Verbindungen. Sie sind damit auch die Grundbausteine der meisten Arzneistoffe. Die Vielfalt an Molekülstrukturen und Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe ergibt sich aus den besonderen Eigenschaften des Kohlenstoffs.

## 11.1 Besondere Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Struktur des Methanmoleküls

Kohlenstoff steht in der zweiten Periode und der vierten Hauptgruppe des PSE. Durch seine „Mittelstellung“ hat er weder die Tendenz zur Aufnahme noch zur Abgabe von Außenelektronen. Die Elektronegativität von Kohlenstoff beträgt 2,5. Kohlenstoff geht mit seinen Bindungspartnern hauptsächlich Atombindungen (Elektronenpaarbindungen) ein. Entsprechend dem in ► Kap. 5.2.1 eingeführten Kugelwolkenmodell besitzt das Kohlenstoffatom als Außenschale vier einfach besetzte Kugelwolken. Damit erklärt sich die Vierbindigkeit des Kohlenstoffs in den Kohlenwasserstoffen (► Kap. 6.3).

Kohlenstoffatome können sich in fast beliebiger Anzahl und Anordnung miteinander verbinden. Die Folge dieser Eigenart des Kohlenstoffs ist die immense Zahl der Kohlenwasserstoffe. Diese sind die Hauptbestandteile von **Erdgas und Erdöl**.

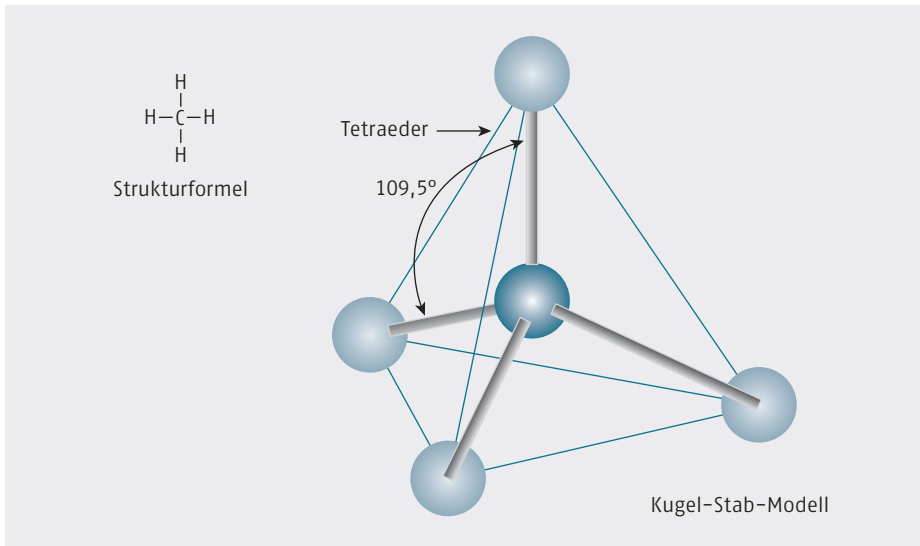
Die Kohlenwasserstoffe zeigen unendliche Kombinationsmöglichkeiten. Dabei können z. B. **Ketten, verzweigte Ketten, Ringe und Ringsysteme** (Netze) entstehen. Bei allen diesen Beispielen sind weitere Variationen durch Doppel- und Dreifachbindungen gegeben. Durch Einbau weiterer Elemente, wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Halogene, entstehen zahlreiche **Derivate** der Kohlenwasserstoffe.

Aus der Vielzahl und Vielfalt der Kohlenwasserstoffe ergibt sich eine ganze Reihe von Erfordernissen. Von diesen Erfordernissen sind hier zwei hervorgehoben:

1. Es ist eine Ordnung in die Millionen von organischen Verbindungen zu bringen. Dies führt uns zu einer einheitlichen **Nomenklatur**.
2. Aus der Molekülstruktur sind Eigenschaften abzuleiten und zu erklären. Auf Arzneistoffe bezogen führt uns dies zu den **Struktur-Wirkungsbeziehungen**.

In ► Kap. 5.2.3 lernten Sie **Methan**  $\text{CH}_4$  als einfachstes und kürzestes Molekülbeispiel eines Kohlenwasserstoffs bereits kennen. ◉ Abb. 5.8 gab die Struktur des Methans in verschiedenen Modellen wieder. ◉ Abb. 11.1 zeigt Ihnen hier nochmals die Strukturformel und die tetraedrische Struktur des Methanmoleküls im Kugel-Stab-Modell.

Die Tetraederstruktur ist ein maßgebliches Kriterium für die räumliche Gestalt der Kohlenwasserstoffe. Eine schrittweise kettenförmige Verlängerung des Methanmoleküls



○ Abb. 11.1 Das Methanmolekül

um weitere Kohlenstoffatome führt zur Stoffgruppe der **Alkane**. Zusammen mit den Alkenen (► Kap. 11.3.1) und den Alkinen (► Kap. 11.3.2) gehören die Alkane in Abgrenzung zu den **aromatischen Kohlenwasserstoffen** (► Kap. 11.5) zu den **aliphatischen Kohlenwasserstoffen**.

## 11.2 Alkane

Wie das Methan sind auch weitere Kohlenwasserstoffe, z. B. Ethan, Propan und Butan, Bestandteile von Erdgas. ○ Abb. 11.2 zeigt, dass sich diese Kohlenwasserstoffe entsprechend der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome systematisch ordnen lassen.

### 11.2.1 Homologe Reihe der Alkane

Die Kohlenwasserstoffe in ○ Abb. 11.2 bilden eine Reihe, in der sich jedes Molekül vom vorhergehenden um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe (**Methylengruppe**) unterscheidet. Eine derartige Reihe wird **homologe Reihe** genannt. Bezeichnet man die Anzahl der Kohlenstoffatome eines Moleküls dieser Reihe mit  $n$ , so ergibt sich für die Anzahl der zugehörigen Wasserstoffatome „ $2n + 2$ “. Die allgemeine **Summenformel** (= Molekülformel, ► Kap. 6.2) für diese homologe Reihe ist dann  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Kohlenwasserstoffe mit einem Aufbau entsprechend dieser Summenformel nennt man **Alkane**. Die homologe Reihe der Alkane ist die Basis für weitere homologe Reihen der organischen Chemie, z. B. der Alkohole (Alkaneole). Bei den Strukturformeln in ○ Abb. 11.2 ist erkennbar, dass die Struktur der Alkane in einer Ebene und nicht mit den abgeknickten Tetraederwinkeln wiedergegeben wird, wie es von der Struktur des Kugel-Stab-Modells her bekannt ist.

Bei langen und verzweigten Ketten sind auch **vereinfachte Strukturformeln** üblich. Dabei werden Molekülteile in Summenformeln zusammengefasst. Außerdem ist bei lan-

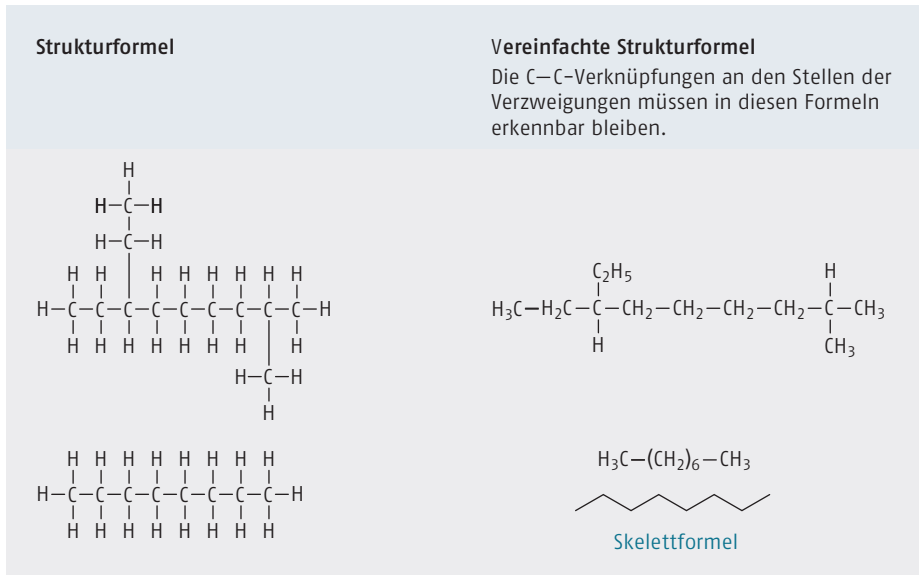
Name	Summenformel	Strukturformel
Methan	CH <sub>4</sub>	<pre>       H             H-C-H               H           </pre>
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<pre>       H H               H-C-C-H                 H H           </pre>
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<pre>       H H H                 H-C-C-C-H                   H H H           </pre>
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<pre>       H H H H                   H-C-C-C-C-H                     H H H H           </pre>
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<pre>       H H H H H                     H-C-C-C-C-C-H                       H H H H H           </pre>
Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	
Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	
Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	
Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
Undecan	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	
Dodecan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	
⋮	⋮	
Icosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	

• Abb. 11.2 Homologe Reihe der Alkane

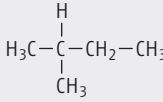
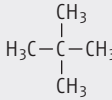
gen Ketten die **Skelettformel** möglich. Ein Knick bedeutet eine CH<sub>2</sub>-Gruppe und das Ende eines Strichs markiert die CH<sub>3</sub>-Gruppe (• Abb. 11.3).

Wenn Sie sich ein Ethanmolekül im Kugel-Stab-Modell (z. B. aus einer CVK<sup>®</sup>-Molekülbox) konstruieren, werden Sie feststellen, dass eine freie Drehbarkeit um die C–C-Bindungsachse gegeben ist, so wie es auch im echten Ethanmolekül der Fall ist. Die unterschiedlichen räumlichen Anordnungen, die dadurch möglich werden, bezeichnet man als **Konformationen** (► Kap. 11.4) des Moleküls.





• Abb. 11.3 Vereinfachte Strukturformeln und Skelettformel von Alkanen

Vereinfachte Strukturformel	Name	Siedetemperatur in °C
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	n-Pentan	36
	2-Methylbutan	28
	2,2-Dimethylpropan	9,4

• Abb. 11.4 Die drei Isomeren des Pentans

### Isomerie bei Alkanen

Ab der Summenformel  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  sind außer der Verknüpfung zur unverzweigten Kettenform weitere Verknüpfungen der Kohlenstoffatome möglich, die dann zu verzweigten Ketten führen und dadurch eine andere Strukturformel aufweisen. Hier liegt **Isomerie** vor. Da diese Isomerie auf einer unterschiedlichen Atomanordnung beruht, wird sie als **Stellungsisomerie** bezeichnet. Dementsprechend gibt es vom Butan zwei und vom Pentan drei Stellungsisomere. Die Anzahl der Stellungsisomere nimmt mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkane zu. • Abb. 11.4 gibt die drei Stellungsisomere des Pentans wieder.

■ **MERKE** Moleküle mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Strukturformel werden als **Isomere** bezeichnet. Beruht diese Isomerie auf unterschiedlicher Anordnung der Atome und der Bindungen zwischen diesen Atomen, so wird von **Stellungsisomerie** (Synonym: **Konstitutionsisomerie**) gesprochen. Das Isomere mit der unverzweigten Kette erhält vor dem Namen ein „n“ (n = normal), z. B. n-Pentan.

Da im Laufe der Organischen Chemie weitere Isomeriearten eingeführt werden, befindet sich im Anhang des Buches eine „Übersicht möglicher Isomeriearten von Molekülen“.

Die Vielzahl der Isomere bei Alkanen macht die Notwendigkeit der eindeutigen Benennung, d. h. einer einheitlichen **Nomenklatur** deutlich.

### Nomenklatur der Alkane

Für die Nomenklatur organischer Verbindungen bestehen international gültige Regeln. Ausgehend von der sogenannten **Genfer Nomenklatur** entwickelt die **International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)** die Nomenklatur entsprechend dem aktuellen Wissensstand weiter. Neben den **systematischen Namen** der IUPAC-Nomenklatur sind **Trivialnamen** weit verbreitet und auch unentbehrlich. So hat sich z. B. für den Trivialnamen **Essigsäure** der systematische Name **Ethansäure** auch in der Fachsprache nicht durchgesetzt.

Die Benennung der Alkane lässt sich in vier Regeln übersichtlich zusammenfassen. Die Regeln werden an einem Beispiel in **Abb. 11.5** anschaulich dargestellt.

Die vier Regeln bedürfen noch einiger Ergänzungen. Es ist erkennbar, dass die Seitenketten die Endung **-yl** erhalten. Mit der Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einem Alkanmolekül entsteht ein **Alkylrest**, der auch **Alkylgruppe** genannt wird. Aus Ethan  $C_2H_6$  z. B. entsteht die **Ethylgruppe**  $-C_2H_5$  oder aus Heptan  $C_7H_{16}$  die **Heptylgruppe**  $-C_7H_{15}$ .

1. **Längste Kette der Kohlenstoffketten (Hauptkette)** —  
ermitteln und benennen. Die Länge der Hauptkette bestimmt den Stammmamen der Verbindung.

2. **Seitenketten** —  
benennen und alphabetisch ordnen.

3. **Anzahl der gleichen Seitenketten** —  
ermitteln.

4. **Verknüpfungsstellen** —  
zwischen Haupt- und Seitenketten ermitteln, dabei Hauptkette so durchnummerieren, dass die Verknüpfungsstellen kleinstmögliche Zahlen enthalten.

**3-Ethyl-2,2-dimethylhexan**

○ **Abb. 11.5** Nomenklaturregeln für die Benennung von Alkanen. Nach Eisner et al. 2011

Treten gleiche Seitenketten mehrfach auf, so wird die Anzahl der gleichen Alkylgruppen durch das entsprechend griechische Zahlwort als Vorsilbe (**Präfix**: di- = zwei, tri- = drei, tetra- = vier, penta- = fünf) gekennzeichnet. Unterschiedliche Seitenketten werden in alphabetischer Rangfolge ohne Berücksichtigung der griechischen Zahlworte angeordnet. In den weiteren Stoffklassen der organischen Verbindungen bildet die Nomenklatur der Alkane die Basis für die Benennung anderer homologer Reihen.

Mit der nun folgenden Besprechung von Eigenschaften und Reaktionen der Alkane wird ein Bereich erarbeitet, der durch das Erkennen von **Zusammenhängen** zwischen **Struktur** und **Eigenschaften** das Lernen und Überschauen erleichtert.

### 11.2.2 Eigenschaften der Alkane mit pharmazeutischem Bezug

Die Verwandtschaft der Alkane als Glieder einer homologen Reihe drückt sich in ihren Eigenschaften und Reaktionsverhalten aus. Gliedert man die Alkane, wie es in **Abb. 11.2** bereits erfolgt ist, so lässt sich mit der Zunahme der Kohlenstoffatom-Anzahl eine Zunahme von **Schmelztemperatur** (mit Ausnahme der ersten drei Glieder), **Siedetemperatur**, **Dichte** und **Viskosität** beobachten. **Tab. 11.1** verdeutlicht diese Zusammenhänge.

Dieser Reihe lassen sich auch **pharmazeutisch eingesetzte Alkane** von Ph. Eur. zuordnen: z. B. Pentan, Hexan, Heptan, Petroläther, Paraffine und Vaseline (► Kap. 11.2.4).

#### Zusammenhänge von Struktur und Eigenschaften der Alkane

Die zunehmende Kettenlänge bedingt steigende zwischenmolekulare Anziehungskräfte in der homologen Reihe der Alkane. Obwohl die Alkanmoleküle unpolar sind, treten Anziehungskräfte durch induzierte Dipole auf. Es handelt sich hier um **Van-der-Waals-Kräfte** (Van-der-Waals-Bindung), die in ► Kap. 5.3.3 beschrieben wurden. Die Van-der-Waals-Kräfte steigen mit der Elektronenzahl und der Moleküloberfläche (vereinfacht: mit der Molekülmasse) der Bindungspartner. Mit dieser Zunahme der zwischenmolekularen Anziehungskräfte lässt sich die Steigerung von **Schmelz-** und **Siedetemperatur** in der homologen Reihe, aber auch die Zunahme der **Dichte** durch engere Packung der Moleküle erklären. Dabei gilt für die Dichte aller Alkane, dass diese stets geringer als die Dichte des Wassers ist. Bei einem Alkan-Wasser-Gemisch bildet das Alkan immer die obere Phase.

Genauso lässt sich die steigende **Viskosität** innerhalb der homologen Reihe erklären. Unter der Viskosität einer Flüssigkeit wird der Grad ihrer Zähflüssigkeit verstanden. Damit bedingt die Viskosität das Fließverhalten einer Flüssigkeit und ist dadurch ein wichtiges pharmazeutisch-analytisches Kriterium. Es wird deutlich, dass größere Van-der-Waals-Kräfte das Aneinanderabgleiten der Moleküle in einer Flüssigkeit erschweren. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Kettenlänge der Alkane lässt sich durch nachstehenden Versuch veranschaulichen.

▣ **Tab. 11.1** Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften bei den Alkanen

Name	Summenformel	Schmelztemp. in °C*	Siedetemp. in °C*	Dichte in g/cm <sup>3</sup>	Viskosität
Methan	CH <sub>4</sub>	-182	-161	0,47	nimmt zu
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-183	-89	0,57	
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-186	-42	0,59	
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-135	-1	0,60	
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-129	36	0,63	
Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-94	69	0,66	
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-90	98	0,68	
Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-56	126	0,70	
Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-53	150	0,72	
Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-30	174	0,73	
Undecan	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-26	196	0,74	
Dodecan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-10	216	0,75	
Hexadecan	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18	280	0,78	
Octadecan	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	28	308	0,78	

\* gerundete Werte

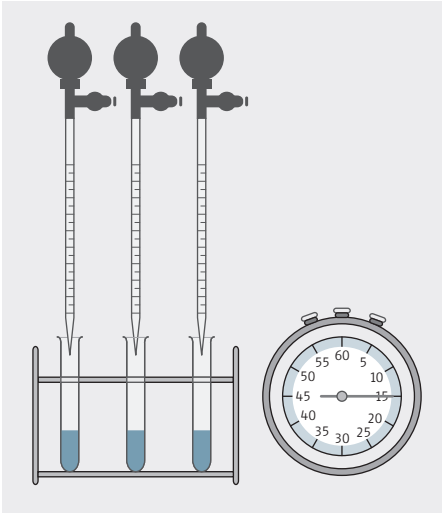
### Versuch zur Demonstration der Viskosität an drei Alkanen mit steigender Kettenlänge

#### Versuchsordnung

In drei genormte und gut entfettete Messpipetten (10 ml) werden mit einer Pipettierhilfe 10 ml Petroläther, 10 ml dünnflüssiges Paraffin und 10 ml dickflüssiges Paraffin gesaugt. Es wird jeweils die Auslaufzeit mit der Stoppuhr gemessen und die Zeit notiert (Abb. 11.6).

#### Beobachtung und Auswertung

Petroläther mit der geringsten Viskosität hat die kürzeste und dickflüssiges Paraffin mit der höchsten Viskosität hat die längste Auslaufzeit. Es bestätigt sich also, dass die Viskosität der Alkane mit der Kettenlänge zunimmt. Das Prinzip der in Abb. 11.6 dargestellten Versuchsanordnung ähnelt dem Prinzip des Kapillarviskosimeters Ph. Eur.



○ **Abb. 11.6** Versuch: Abhängigkeit der Viskosität von der Kettenlänge

## Löslichkeit

Die Bedeutung von Lösungsmitteln und der Löslichkeit von Feststoffen wurden in ► Kap. 7.1.2 und ► Kap. 7.1.3 erläutert. Im vorliegenden Kapitel geht es um die Löslichkeit der Alkane als einer Gruppe von organischen Lösungsmitteln. Ein **Versuch** soll das **Löslichkeitsverhalten von Alkanen** verdeutlichen.

### Versuch zum Löslichkeitsverhalten von Alkanen

#### Versuchsanordnung

Ein Reagenzglasgestell wird mit drei Reagenzgläsern beschickt. In das 1. und 2. Reagenzglas werden jeweils 5 ml Hexan gegeben, in das 3. Reagenzglas 5 ml dünnflüssiges Paraffin. Dem 1. und 3. Reagenzglas setzt man jeweils 5 ml Wasser zu und schüttelt. Dem 2. Reagenzglas setzt man 5 ml dünnflüssiges Paraffin zu und schüttelt ebenfalls.

#### Beobachtung

Beim Schütteln der Mischungen im 1. und 3. Reagenzglas entsteht eine Emulsion, die sich im Ruhezustand sofort wieder entmischt. Beim Schütteln der Mischung im 2. Reagenzglas entsteht nach anfänglicher Schlierenbildung eine klare Lösung.

#### Auswertung

Im 2. Reagenzglas liegt eine Mischung von Alkanen vor. Alkane sind unpolare Stoffe und grundsätzlich ineinander löslich. Es handelt sich bei Alkanen um lipophile bzw. hydrophobe Stoffe (► Kap. 7.1.2). Im 1. und 3. Reagenzglas sollen die Alkane mit Wasser gemischt werden. Alkane und Wasser als stark polares Lösungsmittel sind nicht ineinander löslich. Während des Schüttelns entsteht nur kurzfristig eine Emulsion.

Zwischen den Wassermolekülen bestehen die polaren Wasserstoffbrückenbindungen (► Kap. 5.3.2), zwischen den Alkanmolekülen herrschen die wesentlich schwächeren Van-der-Waals-Kräfte. Bei der Mischung von Hexan bzw. Paraffin mit Wasser ist zur Trennung der Wassermoleküle so viel Energie nötig, dass die beim Zusammentreten von Wasser- und Hexanmolekülen bzw. Paraffinmolekülen frei werdende Energie zum Ausgleich nicht ausreicht. Die Anziehungskräfte der Hexan- und Paraffinmoleküle untereinander liegen jeweils in etwa der gleichen Größenordnung wie die Anziehungskräfte zwischen den Hexan- und Paraffinmolekülen beim Mischen von Hexan und Paraffin. Das bedeutet, dass die Energie, die man zum Trennen von zwei Molekülen Hexan oder zwei Molekülen Paraffin benötigt, beim Zusammentreten von einem Hexan- und einem Paraffinmolekül auch wieder freigesetzt wird. Die Erkenntnisse werden in einer Regel zusammengefasst:

#### ■ REGEL

Je mehr sich die Teilchen zweier Stoffe in ihrer Polarität ähneln, desto besser lösen sie sich ineinander. Extrem polar ist das Wasser, extrem unpolar sind die Alkane.

Die bisher genannten Eigenschaften der Alkane sind u. a. analytische Grundlagen für Identitäts-, Reinheits- und Eigenschaftskriterien entsprechender Monographien des Arzneibuchs.

#### Reaktionsfähigkeit

Der Begriff **Paraffin** ist ein aus dem Lateinischen **parum affinis** abgeleiteter Trivialname und bedeutet „wenig reaktionsfähig“. Früher wurde der Begriff **Paraffine** für die seinerzeit bekannten Alkangemische verwendet und es herrschte die Meinung, dass diese so gut wie keine chemischen Reaktionen eingehen. Mit Reaktionspartnern wie Sauerstoff oder Halogenen können die Alkane jedoch bei geeigneten Reaktionsbedingungen sogar sehr heftig reagieren.

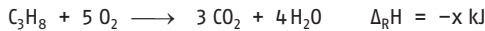
Die gasförmigen Alkane Methan, Ethan, Propan und Butan sowie die leicht verdampfenden flüssigen Alkane und Alkangemische bilden mit dem Sauerstoff der Luft explosive Gasgemische, wenn bestimmte Mischungsverhältnisse vorliegen. Derartige Gasgemische sind häufig Ursache von Unfällen, z. B. mit „Camping-Gas“.

Alle Alkane lassen sich an der Luft beim entsprechenden **Flammpunkt** entzünden.

■ **DEFINITION** Der Flammpunkt ist die niedrigste Erwärmungstemperatur einer Substanz bei einem Luftdruck von 1013 hPa, bei der aus einer Flüssigkeit ein Gas/Luft-Gemisch entsteht, das durch Einbringen einer Zündquelle (z. B. einer Gasflamme) auf der gesamten Tiegelfläche entflammt wird.

Beispiele für Flammpunkte von organischen Flüssigkeiten: Diethylether (Ether)  $-40^{\circ}\text{C}$ , Auto-Benzin (Alkangemisch)  $< -20^{\circ}\text{C}$ , Ethanol  $12^{\circ}\text{C}$  und Dieselmotortreibstoff (Alkangemisch)  $> 55^{\circ}\text{C}$ . Entsprechend ihrem Flammpunkt und ihrer Wasserlöslichkeit werden brennbare Flüssigkeiten zwecks Lagerung oder Beförderung in **Gefahrklassen** eingeteilt. Näheres vor allem für den Umgang mit brennbaren Flüssigkeiten in Labor und Apotheke wird im Fach Gefahrstoff-, Pflanzenschutz- und Umweltkunde gelehrt.

Beim Verbrennen eines reinen Alkans mit Luftsauerstoff entstehen stets nur Kohlendioxid und Wasser. Für die Verbrennung von Propan z. B. gilt folgende Reaktionsgleichung:



### 11.2.3 Reaktionen der Alkane

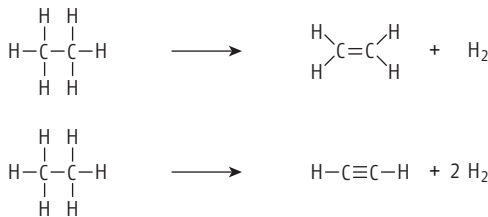
#### Oxidation

Bei der Verbrennung von Alkanen findet eine vollständige Oxidation des Alkanmoleküls statt, d. h., es kommt auch zu einer Zerstörung der Kohlenwasserstoffkette. Die Energiefreisetzung bei der Verbrennung ist die Grundlage z. B. für Verbrennungsmotoren und entsprechende Kraftwerke.

Es besteht auch die Möglichkeit einer gezielten, stufenweisen Oxidation an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen eines Alkans (► Kap. 13.1, Oxidationsreihe des Kohlenstoffs). Formal kann auf diese Weise aus Ethan das Ethanol (ein Alkohol) gebildet werden:



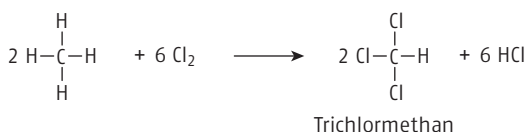
Die Abspaltung von Wasserstoffatomen aus einem Alkanmolekül wird als **Dehydrierung** bezeichnet. Auch bei derartigen Reaktionen liegt eine Oxidation vor. Durch Abspaltung von Wasserstoff aus Ethan entsteht **Ethen** (Ethylen) mit einer Doppelbindung oder **Ethin** (Acetylen) mit einer Dreifachbindung:



Ethen  $\text{C}_2\text{H}_4$  gehört in die Stoffgruppe der **Alkene** und Ethin  $\text{C}_2\text{H}_2$  in die Stoffgruppe der **Alkine** (► Kap. 11.3).

#### Substitution

In einem Alkanmolekül lassen sich ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzen. Man bezeichnet diesen Reaktionstyp als **Substitution** (lat. **substituere**: ersetzen). So lassen sich z. B. im Methanmolekül unter geeigneten Reaktionsbedingungen nacheinander alle vier Wasserstoffatome durch Halogenatome substituieren. Durch eine derartige Reaktion entsteht z. B. Trichlormethan (Chloroform)  $\text{CHCl}_3$ , ein Stoff aus der Gruppe der **Halogenalkane**:



Auch Ethanol kann durch Substitution aus Ethan dargestellt werden, indem ein Wasserstoffatom des Ethans durch eine **Hydroxylgruppe** (► Kap. 13.2) ersetzt wird.

Sie erkennen, dass durch die Reaktionen eines Alkans das Molekülgerüst mit Atomen oder Molekülteilen versehen wird, die dem neu gebildeten Stoff ganz andere Eigenschaften und Reaktionsverhalten verleihen. So ist z. B. Ethan ein Gas und Ethanol eine hydrophile Flüssigkeit.

■ **MERKE** Molekülteile oder Atome, die Eigenschaften und Reaktionsverhalten organischer Verbindungen bestimmen, werden **funktionelle Gruppen** genannt.

In den folgenden Kapiteln wird deutlich, dass die chemischen Eigenschaften von organischen Verbindungen hauptsächlich durch die funktionellen Gruppen und weniger durch das Molekülgerüst geprägt werden. Über die funktionellen Gruppen gelangt man zu einer Vielzahl von organischen Stoffgruppen.

#### 11.2.4 Alkane des Arzneibuchs

Auf drei Alkane bzw. Alkangemische von Ph. Eur. wird hier näher eingegangen.

##### Petroläther

Petroläther wird aus dem bei der fraktionierten Destillation (► Kap. 2.1.5) von Rohöl erhaltenen **Rohbenzin** durch erneute Fraktionierung als eine Art von **Spezialbenzin** erhalten. Da es sich um ein Gemisch von kurzkettigen Alkanen handelt – kein reiner Stoff! –, besitzt Petroläther keine Siedetemperatur, sondern einen **Destillationsbereich**.

■ **DEFINITION** Der Destillationsbereich (Ph. Eur. 2.2.11) ist der Temperaturbereich bei 1013 hPa, innerhalb dessen die Substanz oder die verschiedenen Komponenten davon bei Erhitzen unter den in Ph. Eur. angegebenen Ausführungsbedingungen destillieren.

Ph. Eur. führt fünf Arten von Petroläther als Reagenzien. Diese unterscheiden sich in ihren Destillationsbereichen (z. B. Petroläther R1 40–60 °C). Analytisch wird Petroläther außer durch seinen Destillationsbereich noch durch seine Löslichkeit und Dichte charakterisiert. Petroläther ist ein häufig gebrauchtes Lösungsmittel für lipophile Feststoffe und Flüssigkeiten.

##### Dick- und dünnflüssiges Paraffin

Beide Paraffinarten von Ph. Eur. sind gereinigte Gemische flüssiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe. Sie werden durch Vakuumdestillation aus dem Rückstand der fraktionierten Destillation von Erdöl durch verschiedene Aufbereitungs- und Reinigungsschritte gewonnen. Der Unterschied in der Viskosität von dick- und dünnflüssigem Paraffin ergibt sich durch die unterschiedliche Kettenlänge der enthaltenen Alkane.

Eine Auswahl wichtiger analytischer Kriterien der beiden Paraffine wird durch folgende Beispiele gegeben (Allgemeiner Aufbau einer Monographie von Ph. Eur.: ► Kap. 13.2.6, Glycerol):



### Eigenschaften

Die Flüssigkeiten dürfen im Tageslicht nicht fluoreszieren. Damit soll die Abwesenheit polycyclischer (mehrringiger) und damit evtl. krebserregender aromatischer Kohlenwasserstoffe (► Kap. 11.5) ausgeschlossen werden.

### Prüfung auf Identität

Hier wird u. a. das Ergebnis einer **IR-Spektroskopie** (IR = Infra-Rot; diese Methode der instrumentellen Analytik wird im Fach Physikalische Gerätekunde besprochen) und die Viskosität als Identitätskriterium herangezogen.

Ferner sind fette Öle als Bestandteile oder Verwechslung der Paraffine auszuschließen. Dazu wird eine Probe mit Natriumhydroxid-Lösung (0,1 mol/l) gekocht. Fette Öle würden dabei unter Verbrauch der Natronlauge einer **Verseifung** (Esterspaltung, ► Kap. 16.7.1) unterliegen, so dass Natronlauge mit Phenolphthalein nicht mehr nachweisbar wäre:



### Prüfung auf Reinheit

Da aus dem Raffinationsprozess **sauer oder alkalische reagierende Verunreinigungen** im Paraffin verblieben sein können, ist auf diese zu prüfen. Dazu wird eine Paraffinprobe mit siedendem Wasser geschüttelt, die wässrige Phase mit den eventuell vorhandenen sauer oder alkalisch reagierenden Verunreinigungen abgetrennt und filtriert. Das Filtrat muss auf Zusatz von Phenolphthalein farblos bleiben (Abwesenheit von alkalisch reagierenden Verunreinigungen) und darf bis zum Umschlag nach Rosa höchstens 0,1 ml Natriumhydroxid-Lösung (0,1 mol/l) verbrauchen (Abwesenheit von sauer reagierenden Verunreinigungen).

Mit einem aufwendigen Verfahren lässt Ph. Eur. über das **Verhalten gegen Schwefelsäure** (95,5%, *m/m*) auf verzweigte und höhere aromatische Kohlenwasserstoffe (► Kap. 11.5) wegen eventueller kanzerogener Eigenschaften dieser Stoffe prüfen. Durch die konzentrierte Schwefelsäure werden derartige Verunreinigungen in farbige Derivate überführt. Demselben Zweck dient auch eine Prüfung auf **aromatische, polycyclische Kohlenwasserstoffe**. Hier misst man die Absorption einer vorschriftsmäßig aufbereiteten Paraffin-Lösung im UV-Licht (260 bis 420 nm) gegen eine Referenzlösung von Naphthalin, einem typischen aromatischen Kohlenwasserstoff (◉ Abb. 11.19). Weitere Reinheitsprüfungen sind die Bestimmung der relativen Dichte, der Viskosität und der Abwesenheit von festen Paraffinen.

### Anwendung

Dick- und dünnflüssiges Paraffin sind relativ indifferent und zeigen im Körper kaum eine eigene pharmakologische Wirkung. Bei oraler Gabe werden sie nur in äußerst geringem Umfang resorbiert. Ihr Einsatz erfolgt hauptsächlich als Hilfsstoff z. B. in Salben, Gelen und Tropfen (z. B. in Ophthalmika), aber auch in Dermatika wie im „Paraffin(dünnflüssig)-Soja-Ölbad DAC/NRF“ als rückfettendes Ölbad.

### Gelbes Vaseline (Ph. Eur.) und weißes Vaseline (Ph. Eur.)

Gelbes Vaseline ist ein Gemisch gereinigter, vorwiegend gesättigter, verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoffe aus Erdöl. Weißes Vaseline wird durch einen zusätzlichen Verarbeitungsschritt gebleicht. Vaseline zeichnet sich durch große chemische Stabilität aus.

Eine Auswahl wichtiger analytische Kriterien für **gelbes Vaseline** wird durch folgende Beispiele gegeben:

### Eigenschaften

Gelbes Vaseline darf im geschmolzenen Zustand bei Tageslicht schwach fluoreszieren (beruht nicht auf aromatischen Kohlenwasserstoffen!), ist in Wasser, Ethanol und Glycerol unlöslich; löslich in Dichlormethan.

### Prüfung auf Identität

Hierher gehört u. a. die Prüfung mit Hilfe der IR-Spektroskopie, die Bestimmung des Tropfpunktes und eine Extraktion von molekularem Iod aus einer wässrigen Iod-Lösung durch flüssiges Vaseline. Das Iod muss im flüssigen Vaseline – wie auch in anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen – eine violett-rosa Farbe verursachen. **Kunstvaselin** würde eine Braunfärbung ergeben.

### Prüfung auf Reinheit

Eine Untersuchung mit dem **Penetrometer** (Ph. Eur. 2.9.9) lässt die Konsistenz überprüfen. Wie bei den Paraffinen wird wieder auf sauer und alkalisch reagierende Substanzen und auf aromatische, polycyclische Kohlenwasserstoffe geprüft. Eine Prüfung auf Sulfatasche begrenzt eventuell vorhandene anorganische Verunreinigungen aus dem Herstellungs- und Reinigungsprozess.

### Anwendung

Vaseline ist eine der traditionellen Salbengrundlagen in der Apotheke. In den vergangenen Jahrzehnten wurde es jedoch zunehmend durch synthetische Polymere mit Salben- oder Cremecharakter verdrängt.

## Zusammenfassung

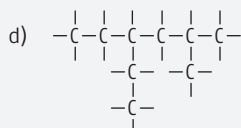
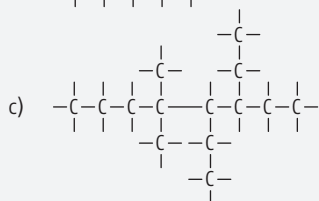
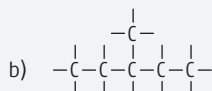
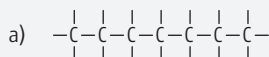
### Eigenschaften des Kohlenstoffs, Alkane

Die Vielfalt an Molekülstrukturen der Kohlenwasserstoffe ergibt sich aus der besonderen Eigenschaft der **Kohlenstoffatome**, sich fast in beliebiger Anzahl und Anordnung miteinander verbinden zu können. Mit dem Einbau von Doppel- und Dreifachbindungen sowie weiterer Elemente erhöht sich die Anzahl möglicher Varianten beträchtlich. Es werden die Notwendigkeit, aber auch die Schwierigkeiten einer einheitlichen Nomenklatur deutlich. Die wichtigsten Grundgerüste organischer Verbindungen sind mit der homologen Reihe der Alkane (allgemeine Summenformel  $C_nH_{2n+2}$ ) gegeben. Die Nomenklatur der Alkane ist die Basis für die Nomenklatur zahlreicher organischer Verbindungsklassen.

An Eigenschaften der Alkane wie z. B. Löslichkeit, Siede- und Schmelztemperatur, Dichte und Viskosität lässt sich der Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften gut verdeutlichen. Eine wichtige Reaktion der Alkane ist die Oxidation, die bei vollständigem Verlauf (Verbrennung) zu einer Zerstörung der Kohlenwasserstoffketten führt. Bei teilweiser Oxidation entstehen neue Stoffgruppen. Durch Substitutionsreaktion werden Wasserstoffatome von Alkanmolekülen durch andere Atomarten oder Molekülteile ersetzt, die den Alkanmolekülen als funktionelle Gruppen völlig andere Eigenschaften verleihen können. Wiederum entstehen neue Stoffgruppen. Als Alkane bzw. Alkangemische des Arzneibuchs werden Petroläther, dick- und dünnflüssiges Paraffin und Vaseline aufgeführt.

## Fragen und Übungen zu Kapitel 11.1 und 11.2

1. Warum zeigt Silicium ähnliche Eigenschaften wie Kohlenstoff, z. B. bezüglich der Kettenbildung?
2. Zeichnen Sie alle möglichen Isomere des Hexans und benennen Sie diese. Leihen Sie sich einen Modellbaukasten aus der Chemiesammlung Ihrer Schule aus und bauen Sie mit diesem die Isomere des Hexans. Beachten Sie, dass die C–C-Bindungsachsen frei drehbar sind.
3. Begründen Sie, warum die Isomere eines Alkans trotz gleicher Elektronenzahl unterschiedliche Siedetemperaturen aufweisen (z. B. n-Butan  $-0,5^{\circ}\text{C}$  und 2-Methylpropan  $-11,7^{\circ}\text{C}$ ).
4. Warum zersetzt sich Icosan unterhalb der Siedetemperatur?
5. Überlegen Sie, mit welchem Hilfsmittel Sie von der „geknickten“ Kohlenwasserstoffkette der Alkane zu einer zeichnerisch einfachen geradlinigen Form gelangen können.
6. Benennen Sie die folgenden Verbindungen (die Wasserstoffatome werden der Einfachheit halber nur durch die Bindungsstriche angedeutet):



7. Geben Sie die folgenden Verbindungen durch vereinfachte Strukturformeln wieder: a) 3-Ethyl-2-methylpentan, b) 2,2-Dimethylbutan, c) 3-Propylheptan.
8. Welche äußere Bedingung beeinflusst die Ergebnisse bei der Viskositätsbestimmung?
9. a) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Hexan mit Luftsauerstoff wieder.  
b) Wie können Sie die entstehenden Verbrennungsgase unter a) nachweisen? (Bitte Nachweise mit Reaktionsgleichung)
10. An welchen Eigenschaften erkennen Sie, dass Vaseline eine sehr unpolare Salbengrundlage ist?

# 19 Pharmazeutisch relevante Elemente und anorganische Verbindungen

Pharmazeutisch relevante Elemente und anorganische Verbindungen mit deren Reaktionen bedeuten vom Umfang her eigentlich ein eigenes Lehrbuch. Es geht in dem vorliegenden Kapitel darum, eine streng exemplarische Auswahl zu treffen. Jeder Besprechung der einzelnen Hauptgruppen des PSE ist eine kurze Zusammenstellung von Gemeinsamkeiten der Elemente der betreffenden Hauptgruppe vorangestellt, deren Kenntnis oft wichtiger ist als das Wissen um Details. Als Auswahlkriterien für die zu besprechenden Elemente und ihre anorganischen Verbindungen dienen neben dem Lehrplan die Identitätsreaktionen Ph. Eur. 2.3.1. Gegebenenfalls erfolgt Verweis auf Gehaltsbestimmungen aus der Arzneibuchanalytik, wobei auf die Reaktionstypen aus ► Kap. 7 mit zugehörigen maßanalytischen Anwendungsaspekten aus ► Kap. 10 zurückgegriffen wird.

Das vorliegende ► Kap. 19 wurde an den Schluss gestellt, da es mit seinen Rückgriffen auf zahlreiche anorganische Verbindungen aus den Erklärungen in der Allgemeinen Chemie (► Kap. 1 bis 10), aber auch aus der Organischen Chemie (z. B. Reagenzien für Identitätsreaktionen und Reinheitsprüfungen) eine „Ernte“ und Wiederholung bereits erworbener Kenntnisse darstellt.

## 19.1 Hauptgruppe VIII – Edelgase

Die Namen der Edelgase mit ihren Symbolen finden Sie im PSE (► Anhang).

### 19.1.1 Gruppeneigenschaften

Die Edelgase bilden die Hauptgruppe VIII des PSE. Mit der Elektronenkonfiguration der Edelgase ließen sich in den Anfangskapiteln eine ganze Reihe von Eigenschaften der Elemente erklären. Die Außenschale der Edelgase besitzt eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration (Edelgaskonfiguration). Bei Helium sind dies 2 und bei den übrigen Edelgasen 8 Außenelektronen (► Kap. 5.2.2). Das Elektronenduet und das -oktett sind besonders stabile Zustände. Sie erkennen dies auch an den hohen Ionisierungsenergien der Edelgase in ◉ Abb. 4.3. Die Edelgase sind deswegen chemisch sehr inert und kommen nur elementar vor. Ferner treten sie nur atomar auf, da sie keine ungepaarten Elektronen besitzen (► Kap. 5.2.2). Zahlreiche Elemente streben die Edelgaskonfiguration an, indem sie entsprechende Ionen mit einer derartigen Edelgaskonfiguration bilden (► Kap. 4.4).

Alle Edelgase sind farblos, geruchlos, unbrennbar und nicht toxisch. Aus den besonderen Gruppeneigenschaften leiten sich technische und pharmazeutische Anwendung ab.

### 19.1.2 Vorkommen und Gewinnung

Die Edelgase kommen in sehr geringer Konzentration mit ca. 0,9 % (V/V) in der Luft vor. Helium befindet sich auch in Erdgasen und das radioaktive Radon in tiefen Erdschichten. Die Gewinnung der Edelgase der Luft erfolgt durch fraktionierte Destillation verflüssigter Luft.

### 19.1.3 Technische und pharmazeutische Verwendung

#### Technische Verwendung

**Helium** kann zur Füllung von Ballons genutzt werden. Leuchtstofflampen (Gasentladungsröhren) enthalten Edelgase wie z. B. **Neon**. In Glühlampen und Energiesparlampen werden Edelgase wie **Argon**, **Krypton** und **Xenon** als Füll- bzw. Schutzgase verwendet. Dadurch lässt sich die Lichtausbeute steigern, weil der Wolframglühfaden (Wolfram, ein Nebengruppenelement) in der Edelgasatmosphäre höher erhitzt werden kann. Bei Halogenlampen ist eine Temperatursteigerung des Wolframglühfadens bis etwa 3200 °C möglich, weil in der **Kryptonatmosphäre** Spuren von Halogen verdampfte Wolframatomte in den Glühfaden zurücktransportieren. **Argon** ermöglicht bei der Lichtbogenschweißung extrem hohe Temperaturen.

#### Pharmazeutische Verwendung (Ph. Eur.)

**Helium** zur Chromatographie R wird als Trägergas für die Gaschromatographie (► Kap. 13.6.4) eingesetzt.

$[^{81\text{m}}\text{Kr}]$ **Krypton** zur Inhalation und  $[^{133}\text{Xe}]$ **Xenon**-Injektionslösung werden zur Lungenfunktionsdiagnostik eingesetzt.

## 19.2 Sonderstellung des Wasserstoffs

In ► Kap. 4.2.2 wurden Sie über die Sonderstellung des Wasserstoffs im PSE informiert. Obwohl Wasserstoff aufgrund seines einen Außenelektrons in der 1. Hauptgruppe (Alkalimetalle) des PSE steht, gehört er zu keiner Gruppe des PSE. Wasserstoff stellt u. a. durch die hohe Ionisierungsenergie (► Kap. 4, ◉ Abb. 4.3) und die relativ hohe Elektronegativität (► Anhang, PSE) ein **typisches Nichtmetall** dar.

Wasserstoff ist das häufigste Element des Weltalls. In der Erdatmosphäre tritt elementarer Wasserstoff nur in Spuren auf. Wasser ist die häufigste Wasserstoffverbindung. Wasser und Kohlenwasserstoffe sind wichtige Edukte für die Wasserstoffgewinnung. Wasserstoff kommt als Energieträger für die Zukunft wohl eine Schlüsselrolle zu. Er kann z. B. über die Reaktion mit Kohlendioxid zu Methanol, Ethanol, Methan oder höheren Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden kann. Diese Produkte lassen sich dann wieder als Brennstoffe, z. B. in Brennstoffzellen, zur Erzeugung elektrischer Energie oder als Basischemikalien in der chemischen Industrie verwenden.

Sie haben Wasserstoff als Reduktionsmittel kennen gelernt (► Kap. 7.3.6). Kleine Mengen Wasserstoff werden im Labor zu diesem Zweck durch Lösen eines unedlen Metalls in verdünnter Säure hergestellt, z. B. Lösen von Zink in verdünnter Salzsäure:



### 19.3 Hauptgruppe VII – Halogene (Salzbildner)

Die Elemente dieser Hauptgruppe sind mit Namen und Symbol in **■** Tab. 19.1 aufgelistet (Elemente, die nicht oder nur kurz in diesem Kapitelteil besprochen werden, stehen in Klammern).

#### 19.3.1 Gruppeneigenschaften

Die Halogene (griech. **halos**: Salz + **gennan**: erzeugen) sind Nichtmetalle und wie der Name ausdrückt typische Salzbildner. Die Elemente zeichnen sich durch hohe Elektronegativität und Reaktionsfähigkeit aus und kommen alle nicht elementar vor. Durch die Tendenz zur Aufnahme eines Elektrons in die Außenschale treten in Ionenverbindungen einfach negativ geladene Halogenid-Ionen auf (► Kap. 4.4). Geht ein Element der 7. Hauptgruppe eine Atombindung ein, so ergibt sich aufgrund des einen ungepaarten Elektrons **eine** Einfachbindung (► Kap. 5.2.2). Außer Fluor bilden die Halogene Halogensauerstoffkomplexe. **■** Tab. 19.1 gibt ausgewählte Gruppeneigenschaften und Änderungen innerhalb der Gruppe wieder.

#### 19.3.2 Ausgewählte Eigenschaften der Halogene

Wichtige Eigenschaften der Halogene lassen sich tabellarisch übersichtlich erfassen (**■** Tab. 19.2).

#### 19.3.3 Halogenide

##### Chloride

Chloride sind die Salze der Salzsäure (► Kap. 7.2.6, Versuch). Als exemplarisches Chlorid wird das Kaliumchlorid ausgewählt, das als Monographie und Reagenz in Ph. Eur. zu finden ist. Die Monographie fordert die beiden Identitätsreaktionen auf Chlorid (Ph. Eur. 2.3.1). Auf Mengenangaben und komplizierte Formeln wird hier und im weiteren Verlauf des Kapitels, wo zum Verständnis nicht unbedingt erforderlich, verzichtet. Für die physiologische Funktion von Chlorid vgl. ► Kap. 19.9.4.

**■** Tab. 19.1 Gruppeneigenschaften der Halogene

	(Fluor) (F)	Chlor Cl	Brom Br	Iod I	(Astat) (At)
Auftretende Oxidationszahlen	-I	-I, I, III, V, VII	-I, I, III, V, VII	-I, I, III, V, VII	
Beispiel für Sauerstoff-Anion-Komplex		$\text{ClO}_4^-$ Perchlorat	$\text{BrO}_3^-$ Bromat	$\text{IO}_4^-$ Periodat	
Elektronegativität	nimmt ab				
Reaktionsfähigkeit	nimmt ab				
Nichtmetallcharakter	nimmt ab				

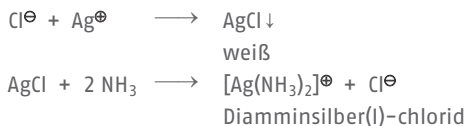
▣ **Tab. 19.2** Eigenschaften der Halogene

	Fluor F	Chlor Cl	Brom Br	Iod I
Aggregatzustand unter Normalbedingungen	Gasförmig	Gasförmig	Flüssig	Fest
Siedetemperatur (°C)	-188	-34	59	185
Geruch	Ätzend	Ätzend	Ätzend	-
Farbe im gasförmigen Zustand	Farblos	Gelbgrün	Rotbraun (im flüssigen Zustand braun)	Violett
Löslichkeit in Wasser	Reagiert heftig beim Lösen	Gut löslich, reagiert mit dem Wasser	Schwer löslich	Sehr schwer löslich
Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	Löslich, reagiert teilweise mit Lösungsmittel	Löslich, reagiert teilweise mit Lösungsmittel	Mit manchen unbegrenzt mischbar	Löslich mit unterschiedlicher Farbe
Bildung von Halogenwasserstoff	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	HCl	HBr	HI
Besondere Eigenschaften	Essenzielles Spurenelement, Tagesbedarf ca. 1 bis 4 mg, als Aminfluoride zur Kariesprophylaxe Bestandteil von Zahnpasten			Essenzielles Spurenelement, Tagesbedarf ca. 0,2 mg

### Identitätsreaktionen und Gehaltsbestimmung

#### Identitätsreaktion a

Die Herstellung der Prüflösung ist so vorgeschrieben, dass ca. 2 mg Chlorid in 2 ml Wasser gelöst sind. Die Prüflösung wird mit verdünnter Salpetersäure R angesäuert und mit Silbernitrat-Lösung R1 versetzt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Silberchlorid. Dieser wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in Wasser suspendiert. Der Niederschlag muss sich nach Zusatz von Ammoniaklösung R unter Bildung eines Silberdiammin-Komplexes leicht auflösen.



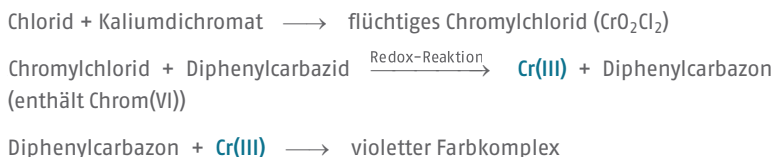
Evtl. in der Prüflösung vorhandenes Carbonat würde mit Silber-Ionen einen Niederschlag von Silbercarbonat ergeben. Dies wird durch Salpetersäurezusatz verhindert, da sich Silbercarbonat in Salpetersäure löst, während Silberchlorid in Salpetersäure unlöslich ist.



#### Identitätsreaktion b

Die Prüflösung ist in einer Menge vorgeschrieben, dass ca. 15 mg Chlorid für die Untersuchung vorliegen. Die Prüflösung wird in einem Reagenzglas mit Kaliumdichromat-Lösung R und Schwefelsäure R versetzt. Über die Öffnung des Reagenzglases ist ein Filterpapierstreifen zu legen, der mit 0,1 ml Diphenylcarbazid-Lösung R imprägniert ist. Dieser Filterpapierstreifen muss sich durch Bildung eines Farbkomplexes aus Chrom(III) und Diphenylcarbazon violett färben.

Reaktionsgleichungen:



#### Gehaltsbestimmung

Die Gehaltsbestimmung erfolgt über eine Fällungstiteration der Chlorid-Ionen mit Silbernitrat- und Ammoniumthiocyanat-Lösung. Aus der bestimmten Chloridmenge wird dann der Kaliumchloridgehalt ermittelt. Die Erklärung für diese Gehaltsbestimmung findet sich in ► Kap. 10 „Maßanalytische Bestimmungen“ (► Kap. 10.4.2).

### Pharmazeutisch-medizinische Bedeutung von Kaliumchlorid und Chloriden

Kaliumchlorid dient u. a. der Behandlung einer **Hypokaliämie** (Kaliummangel), z. B. ausgelöst durch Erbrechen, Diarrhoe oder Laxanzienmissbrauch. Die **Chloride** werden wegen ihrer guten Löslichkeit und der geringen eigenen pharmakodynamischen Wirkung verwendet. Im Blutplasma entfällt der größte Teil der Anionen auf Chlorid, so dass eine geringe Zufuhr von Chlorid sich kaum auf das Elektrolytgleichgewicht im Körper auswirkt (Chlor als „Mengeelement“ im Körper).



## Bromide

Bromide sind die Salze der Bromwasserstoffsäure (wässrige Lösung von HBr). Als Beispiel für die Bromide wird Natriumbromid (Ph. Eur. M) gewählt. Die Monographie fordert die Durchführung der Identitätsreaktion a auf Bromid (Ph. Eur. 2.3.1). Der Vollständigkeit wegen wird hier auch Identitätsreaktion b mit aufgeführt.

### Identitätsreaktionen und Gehaltsbestimmung

#### Identitätsreaktion a

Die Herstellung der Prüflösung ist so vorgeschrieben, dass ca. 3 mg Bromid in 2 ml Wasser gelöst sind. Die Prüflösung wird mit verdünnter Salpetersäure R angesäuert und mit Silbernitrat-Lösung R1 versetzt. Es bildet sich ein blassgelber Niederschlag von Silberbromid. Dieser wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in Wasser suspendiert. Der Niederschlag löst sich nach Zusatz von Ammoniaklösung R nur schwer.



#### Identitätsreaktion b

Die Prüflösung ist in einer Menge vorgeschrieben, dass ca. 5 mg Bromid für die Untersuchung vorliegen. Die Prüflösung wird in einem Reagenzglas nach Zusatz von Wasser, Blei(IV)-oxid R und Essigsäure R vorsichtig geschüttelt. Die Mischung lässt man 5 min stehen. Ein schmaler Filterpapierstreifen wird mit der Spitze in einen Tropfen Schiffs-Reagenz R eingetaucht. Der derart imprägnierte Filterpapierstreifen ist in das Reagenzglas einzuführen. Innerhalb von 10 s muss sich der Filterpapierstreifen von der Spitze her violett färben.

Blei(IV)-oxid oxidiert Bromid in saurem Medium zu Brom:



Das gebildete Brom bromiert Schiffs-Reagenz zu entsprechenden violetten Pentabrom- und Hexabrom-rosanilinium-Salzen.

#### Gehaltsbestimmung

Die Gehaltsbestimmung von Natriumbromid erfolgt wie bei Kaliumchlorid über eine Fällungstitration ebenfalls mit Silbernitrat- und Ammoniumthiocyanat-Lösung. Aus der bestimmten Bromidmenge wird dann der Natriumbromidgehalt ermittelt. Für die Erklärung dieser Gehaltsbestimmung gilt genauso die in ►Kap. 10 „Maßanalytische Bestimmungen“ aufgeführte Gehaltsbestimmung von Kaliumchlorid (►Kap. 10.4.2).

### Pharmazeutisch-medizinische Bedeutung von Natriumbromid und Bromiden

Bromide wie Natriumbromid oder Kaliumbromid wirken sedativ und schwach antikonvulsiv. Wegen ihrer ausgeprägten zentralen Nebenwirkungen sollten sie nicht mehr eingesetzt werden. Als Reagenz Ph. Eur. wird z. B. Kaliumbromid in der Bromometrie angewandt (►Kap. 10.3.5).



### 19.4.1 Gruppeneigenschaften

Der Name Chalkogene (griech. **chalkos**: Erz + **gennan**: erzeugen) beruht darauf, dass diese Elemente häufig Bestandteil von **Erzen** sind. Unter Erzen werden Mineralien mit hohem Metallgehalt (z. B. Magneteisenstein  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) verstanden.

Die Elektronegativität nimmt innerhalb der Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab. Sauerstoff nimmt u. a. durch seine hohe Elektronegativität und den gasförmigen Aggregatzustand eine Sonderstellung ein. In der Gruppe findet ein Übergang von den typischen Nichtmetallen Sauerstoff und Schwefel über die Halbmetalle Selen und Tellur zum radioaktiven Metall Polonium statt.

Die Elektronenkonfiguration der Außenschale ermöglicht die Aufnahme von zwei Elektronen, so dass unter Ausbildung der Edelgaskonfiguration (► Kap. 4.4) zweifach negativ geladene Ionen entstehen können ( $\text{O}^{2\ominus}$ ,  $\text{S}^{2\ominus}$ ). Schwefel, Selen und Tellur sind in der Lage Sauerstoff-Anion-Komplexe (► Kap. 5.4.3) zu bilden. ■ Tab. 19.3 gibt ausgewählte Gruppeneigenschaften und Änderungen innerhalb der Gruppe wieder.

■ Tab. 19.3 Gruppeneigenschaften der Chalkogene

	Sauerstoff O	Schwefel S	Selen Se	(Tellur) (Te)	(Polonium) (Po)
Lateinischer Name bei stark abweichendem Wortstamm	Oxygenium	Sulfur			
Hauptsächlich auftretende Oxidationszahlen	-I, -II	-II, II, IV, VI	-II, IV, VI		
Besondere Eigenschaften	Relativ hohe Elektronegativität (3,5)	Aufgrund von Ketten- und Ringbildung zahlreiche Modifikationen	Halbmetall		
Erzbildner	Z. B. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)	Z. B. $\text{CuFeS}_2$ (Kupferkies)	Spurenweise in vielen natürlichen Sulfiden		
Beispiel für Sauerstoff-Anion-Komplex		$\text{SO}_4^{2\ominus}$ Sulfat	$\text{SeO}_4^{2\ominus}$ Selenat		
Elektronegativität	nimmt ab				
Metallcharakter	nimmt zu				

▣ **Tab. 19.4** Wasser, Monographien und Reagenzien in Ph. Eur.

Monographien	Reagenzien
Wasser für Injektionszwecke	Wasser R und Wasser R1 (Herstellung durch Mehrfachdestillation aus Destilliertem Wasser R)
Gereinigtes Wasser	Ammoniumfreies Wasser
Hochgereinigtes Wasser	Destilliertes Wasser
	Destilliertes, deionisiertes Wasser
Wasser zum Verdünnen hochkonzentrierter Hämodialyselösungen	Wasser für Injektionszwecke
	Kohlendioxidfreies Wasser
	Nitratfreies Wasser
	Partikelfreies Wasser
	Wasser zur Chromatographie
	(D <sub>2</sub> )Wasser R und R1 (schweres Wasser)

### 19.4.2 Sauerstoff und anorganische Verbindungen des Sauerstoffs Vorkommen und Eigenschaften des Sauerstoffs

Sauerstoff O<sub>2</sub> (Schmp. –219 °C, Sdp. –183 °C) macht 21 % (V/V) der Luft aus. In gebundener Form ist Sauerstoff das häufigste Element der Erdkruste. Die bedeutendste Sauerstoffverbindung ist das Wasser. Ozon O<sub>3</sub> ist eine besondere Modifikation des Sauerstoffs. Es entsteht in Spuren in der **Stratosphäre** (10–50 km Höhe).

Die wichtigste Eigenschaft des Sauerstoffs ist die als Oxidation bezeichnete Reaktion des Sauerstoffs mit anderen Stoffen (z. B. Verbrennen, Rosten, „Explodieren“).

#### Oxide

##### Wasser

Die besonderen Eigenschaften des Wassers wurden bereits in ► Kap. 5.3.2 hervorgehoben. Die herausragende Bedeutung des Wassers manifestiert sich auch in Ph. Eur. mit vier Monographien für Wasser in unterschiedlicher Qualität und zwölf Reagenzien für Wasser, das spezifischen Anforderungen genügen muss. ▣ Tab. 19.4 gibt eine Übersicht dieser Monographien und Reagenzien.

Eine kurze tabellarische Übersicht der Monographie „Gereinigtes Wasser“ soll veranschaulichen, wie hoch hier die Qualitätsansprüche im pharmazeutisch-medizinischen Bereich sind (▣ Tab. 19.5).

##### Metalloxide

Metalloxide sind Ionenverbindungen (► Kap. 5.1.5). In den Kapiteln der allgemeinen Chemie sind bereits zahlreiche Metalloxide erwähnt worden, die auch pharmazeutische Relevanz besitzen, z. B. Magnesiumoxid MgO (Ph. Eur. M, R); Calciumoxid CaO DAC; Aluminiumoxid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ph. Eur. R); Blei(IV)-oxid PbO<sub>2</sub> (Ph. Eur. R); Zinkoxid ZnO (Ph. Eur. M, R).

■ **Tab.19.5** Gereinigtes Wasser Ph. Eur., bezogen auf Monographieabschnitt „In Behältnissen abgefülltes gereinigtes Wasser“.

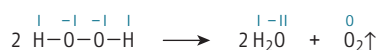
Ph. Eur.	Anforderungen
Definition	„In Behältnissen abgefülltes gereinigtes Wasser ist gereinigtes Wasser als Bulk, das in Behältnissen abgefüllt und unter Bedingungen gelagert wird, die die erforderliche mikrobiologische Qualität sicherstellen. Es muss frei von Zusatzstoffen sein.“
Herstellung betr. gereinigtes Wasser als Bulk	Es muss den behördlichen Anforderungen an Trinkwasser entsprechen und durch Destillation, unter Verwendung von Ionenaustauschern, durch Umkehrosmose oder nach einer anderen geeigneten Methode hergestellt sein. Durch geeignete Maßnahmen ist die Zahl koloniebildender aerober Keime während der Gewinnung und Lagerung zu begrenzen und durch verschiedene Maßnahmen zu überprüfen. Ferner ist eine Prüfung auf „Gesamter organischer Kohlenstoff in Wasser zum pharmazeutischen Gebrauch“ (Ph. Eur. 2.2.44) oder eine Prüfung auf oxidierbare Substanzen und eine Leitfähigkeitsbestimmung vorzunehmen. Die Lagerung und Verteilung hat unter Bedingungen zu erfolgen, die das Wachstum von Mikroorganismen verhindern und jede weitere Kontamination vermeiden.
Eigenschaften	Klare, farblose Flüssigkeit.
Prüfung auf Reinheit	Nitrat, Schwermetalle, Aluminium, sauer oder alkalisch reagierende Substanzen, oxidierbare Substanzen, Chlorid, Sulfat, Ammonium, Calcium und Magnesium, Verdampfungsrückstand, Bakterien-Endotoxine, mikrobielle Verunreinigungen (gemäß Ph. Eur. 2.6.12, mikrobiologische Prüfung nicht steriler Produkte: Zählung der vermehrungsfähigen Mikroorganismen).

### Nichtmetalloxide

Nichtmetalloxide sind Verbindungen mit Atombindungen (Elektronenpaarbindungen). Beispiele mit pharmazeutischer Bedeutung sind Kohlenmonoxid CO (Ph. Eur. R), Kohlendioxid CO<sub>2</sub> (Ph. Eur. M, R), Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> (Ph. Eur. R) und Phosphor(V)-oxid P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ph. Eur. R).

### Peroxide

Das bekannteste Peroxid ist **Wasserstoffperoxid** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (► Kap.7.3.5, Abschn. Regeln für die Ermittlung der Oxidationszahl in Verbindungen). In Peroxiden hat der Sauerstoff die Oxidationszahl –I. Peroxide sind labile Verbindungen und zerfallen, gegebenenfalls auch explosionsartig (► Kap.13.4.2, Etherperoxid), unter Freisetzung von Sauerstoff.



Die Gehaltsbestimmung von Wasserstoffperoxid-Lösung 30 % (Ph. Eur. M, R) wurde in ► Kap.10.3.7 als Anwendungsbeispiel für die Permanganometrie gewählt.

### Metallhydroxide

Metallhydroxide sind Ionenverbindungen (► Kap. 5.1.5). Sie bilden beim Lösen in Wasser Laugen (alkalische Lösungen). Die Lösungen der Alkalihydroxide sind vor allem als Maßlösungen in Ph. Eur. von Bedeutung (► Kap. 10.2). Beispiele für Erdalkalihydroxide in Ph. Eur. sind Calciumhydroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Ph. Eur. M, R); Magnesiumhydroxid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Ph. Eur. M).

### Physiologische und pharmazeutische Bedeutung von Sauerstoff

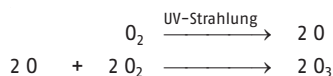
Der Stellenwert des Sauerstoffs für unser Leben wird besonders deutlich, wenn Organe und Gewebe einen Mangel in der Sauerstoffversorgung erleiden. Besonders Hirnrinde, Nierenrinde und Herzmuskel sind auf ein reichliches Sauerstoffangebot angewiesen. Die Auswirkung von Sauerstoffmangel (**Hypoxie**) zeigt sich beispielsweise bei den gravierenden Folgen von Herzinfarkt und Schlaganfall. Elementarer Sauerstoff (Ph. Eur. M, R) für die Beatmung ist besonders hohen analytischen Anforderungen unterworfen.

Durch die **Katalase** in den Körpergeweben wird aus Wasserstoffperoxid Sauerstoff freigesetzt. Dies bedingt die desinfizierende, desodorierende und bleichende Wirkung von Wasserstoffperoxid (z. B. Wasserstoffperoxid-Lösung 3%).

### Bedeutung des Ozons $\text{O}_3$

Das Ozon der Stratosphäre dient als Schutzwall vor der UV-Strahlung der Sonne. Würde uns die UV-Strahlung der Sonne ungefiltert erreichen, wäre das Leben auf der Erde nicht möglich. Ozon verbraucht einen großen Anteil der harten UV-Strahlung, indem es UV-Strahlung in Wärme umwandelt. Ozon ist also ein UV-Filter. Auf die Schädigung des Ozons (Ozonloch) in der Stratosphäre durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe wurde bereits in ► Kap. 12.5 eingegangen.

Durch Austausch von Luftschichten gelangt Ozon von der Stratosphäre in die **Troposphäre** (bis 10 km Höhe). Eine gewisse geringe Ozonmenge in unserer Umgebung ist also normal. Durch Einwirkung von UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht steigt die Ozonkonzentration im Laufe des Tages und erreicht gegen 17 bis 18 Uhr ihr Maximum.



Durch Schadstoffe (u. a.  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , Kohlenwasserstoffe) unserer Umwelt wird diese Ozonbildung verstärkt und kann dadurch gesundheitsschädigende Konzentrationen erreichen!

## 19.4.3 Schwefel und anorganische Verbindungen des Schwefels

### Vorkommen und Eigenschaften des Schwefels

Schwefel (Schmp.  $120^\circ\text{C}$ , Sdp.  $445^\circ\text{C}$ ) kommt zwar elementar vor, der größte Teil der Weltproduktion entstammt jedoch der Gewinnung aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen (z. B. Raffinerie- und Kokereigas). Aufgrund der Tendenz zur Ring- und Kettenbildung kommt Schwefel in mehreren Modifikationen vor, z. B. als rhombischer  $\alpha$ -Schwefel (stabilste Modifikation bei Normalbedingungen) oder als monokliner  $\beta$ -Schwefel. Beide Modifikationen bestehen aus  $\text{S}_8$ -Ring. Die Übergänge der verschiedenen Modifikationen können beim Erhitzen von Schwefel (► Kap. 1) beobachtet werden.  $\alpha$ -Schwefel ist unlöslich in Wasser, aber sehr gut löslich in Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  (Ph. Eur. R). Schwefel ist Edukt für die Synthese zahlreicher anorganischer und organischer Schwefelverbindungen.