

# Kurzlehrbuch Chemie

Gisela Boeck

 Online-Version in der eRef

3., unveränderte Auflage



 **Thieme**

# Auf einen Blick

<b>1</b>	Allgemeine Grundlagen und chemische Bindung	1
<b>2</b>	Chemische Reaktionen und chemisches Gleichgewicht	35
<b>3</b>	Grundlagen der organischen Chemie	85
<b>4</b>	Stoffklassen der organischen Chemie	123
<b>5</b>	Chemie wichtiger Naturstoffklassen	163
<b>6</b>	Anhang	197



# Kurzlehrbuch Chemie

Gisela Boeck

3., unveränderte Auflage

146 Abbildungen

67 Tabellen

Georg Thieme Verlag  
Stuttgart • New York

Dr. rer. nat Gisela **Boeck**  
Institut für Chemie an der  
Universität Rostock  
Albert-Einstein-Str. 3a  
18059 Rostock

Grafiken: Ruth Hammelehle, Kirchheim;  
Wolfgang Zettlmeier, Barbing

Klinische Fälle als Kapiteleinstieg:  
Lehrbuchredaktion Georg Thieme Verlag mit  
Fachbeirat Dr. med. Johannes-Martin Hahn  
Layout: Künkel u. Lopka, Heidelberg  
Umschlaggestaltung: Thieme Gruppe  
Umschlagfoto: cassis/Adobe Stock

#### *Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek*

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

Deine Meinung ist uns wichtig! Bitte schreib uns unter:  
[www.thieme.de/service/feedback.html](http://www.thieme.de/service/feedback.html)

1. Auflage 2003
2. Auflage 2008

© 2003, 2019 Georg Thieme Verlag KG  
Rüdigerstr. 14  
70469 Stuttgart  
Deutschland  
[www.thieme.de](http://www.thieme.de)

Printed in Germany

Satz: primustype Robert Hurler GmbH, Notzingen  
gesetzt in UltraXML

Druck: Westermann Druck Zwickau GmbH, Zwickau

DOI 10.1055/b-006-161654

ISBN 978-3-13-242832-4

Auch erhältlich als E-Book:  
eISBN (epub) 978-3-13-242834-8  
eISBN (PDF) 978-3-13-242833-1

**Wichtiger Hinweis:** Wie jede Wissenschaft ist die Medizin  
ständigen Entwicklungen unterworfen. Forschung und klini-  
sche Erfahrung erweitern unsere Erkenntnisse, insbesondere  
was Behandlung und medikamentöse Therapie anbelangt.  
Soweit in diesem Werk eine Dosierung oder eine Applikation  
erwähnt wird, darf der Leser zwar darauf vertrauen, dass  
Autoren, Herausgeber und Verlag große Sorgfalt darauf ver-  
wandt haben, dass diese Angabe **dem Wissensstand bei  
Fertigstellung des Werkes entspricht.**

Für Angaben über Dosierungsanweisungen und Applika-  
tionsformen kann vom Verlag jedoch keine Gewähr über-  
nommen werden. **Jeder Benutzer ist angehalten**, durch  
sorgfältige Prüfung der Beipackzettel der verwendeten Prä-  
parate und gegebenenfalls nach Konsultation eines Spezial-  
isten festzustellen, ob die dort gegebene Empfehlung für  
Dosierungen oder die Beachtung von Kontraindikationen  
gegenüber der Angabe in diesem Buch abweicht. Eine solche  
Prüfung ist besonders wichtig bei selten verwendeten Prä-  
paraten oder solchen, die neu auf den Markt gebracht wor-  
den sind. **Jede Dosierung oder Applikation erfolgt auf ei-  
gene Gefahr des Benutzers.** Autoren und Verlag appellieren  
an jeden Benutzer, ihm etwa auffallende Ungenauigkeiten  
dem Verlag mitzuteilen.

Geschützte Warennamen (Warenzeichen ®) werden **nicht**  
besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen  
Hinweises kann also nicht geschlossen werden, dass es sich  
um einen freien Warennamen handele.  
Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrecht-  
lich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Gren-  
zen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des  
Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für  
Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und  
die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Sys-  
temen.

## Vorwort zur 2. Auflage

Viele angehende Medizinerinnen und Mediziner haben sich erfolgreich mit dem Kurzlehrbuch durch die Chemie hindurchgearbeitet und die Hürde des ersten Abschnitts der Ärztlichen Prüfung genommen. Inzwischen ist die Zeit reif für eine neue Auflage. Da sich seit der ersten Auflage keine Änderungen im Hinblick auf den Gegenstandskatalog Chemie/Biochemie ergeben haben, wurden in dieser Auflage die inhaltliche Struktur und die didaktische Gestaltung beibehalten. Hingegen wurden einige Stolpersteine und Fehler ausgemerzt. Für entsprechende konstruktive Hinweise bin ich insbesondere meinen Studentinnen und Studenten, aber auch Kolleginnen und Kollegen zu Dank verpflichtet. Frau PD Dr. B.

Tiefenbach (Institut für Toxikologie und Pharmakologie der Universität Rostock) hat mir zahlreiche Informationen zu Überarbeitung der klinischen Bezüge zur Verfügung gestellt, auch dafür mein herzlicher Dank.

Möge diese zweite Auflage, die in bewährter Zusammenarbeit mit dem Georg Thieme Verlag entstand, die Chemie verständlich und begreifbar machen, denn zur Medizin gehört heute ein gutes naturwissenschaftliches Fundament.

Gisela Boeck

Rostock, im Juli 2008

## Vorwort zur 1. Auflage

Der Mensch – das ist komplexe, angewandte Chemie. Chemische Vorgänge laufen in jeder Zelle ab. Es gibt keinen Bereich unseres Lebens, der ohne Chemie funktioniert, auch wenn Ihnen das gar nicht bewusst ist.

Selbst zum Lernen brauchen Sie Chemie: So überträgt z. B. Stickstoffmonoxid in den Spalten zwischen den Nervenzellen Signale, die wir für Lernprozesse benötigen.

Mit der Umsetzung der neuen Approbationsordnung für Ärzte wird sich der Stundenanteil der Chemieausbildung im vorklinischen Abschnitt deutlich reduzieren. Das bedeutet aber nicht, dass das Niveau der Chemiefragen in der Ärztlichen Vorprüfung sinken wird. Auch die zu bestehenden Klausuren und Testate werden nicht leichter werden. Andererseits ist das aus der Schule mitgebrachte naturwissenschaftliche Fundament angehender Medizinerinnen und Mediziner oft nicht ausreichend gefestigt. Etwa 40% von Ihnen hatten in der 10. bzw. 11. Klasse letztmalig Chemieunterricht. Dadurch sind zwar meist noch Kenntnisse in der Allgemeinen Chemie vorhanden, in der organischen Chemie ist das Vorwissen jedoch oft deutlich geringer. Wir wissen aber auch, dass die Mehrheit von Ihnen der Ansicht ist, dass chemische Kenntnisse für das Medizinstudium nützlich sind und diese in der ärztlichen Praxis benötigt werden. Das bedeutet für Sie als Studierende, sich in kürzester Zeit in ein naturwissenschaftliches Fach hineinzudenken, sich umfangreiches chemisches Wissen anzueignen, das man nicht auswendig lernen kann, sondern verstehen und sich im Chemischen Praktikum auch experimentell erschließen muss.

Das vorliegende Buch kann und soll das exponenziell gewachsene Wissen zur Chemie nicht vollständig wiedergeben. Der Inhalt orientiert sich an der 4. Auf-

lage des Gegenstandskatalogs für den schriftlichen Teil der Ärztlichen Vorprüfung (2001).

Mit dem vorliegenden Buch wollen wir Ihnen eine Hilfe in die Hand geben, das in der Vorlesung Gehörte nachzulesen, zu festigen und anzuwenden. An einigen Stellen wurden didaktische Vereinfachungen vorgenommen, um Sachverhalte verständlich darzustellen. Die Lerncoaches und Check-ups am Anfang und Ende der Kapitel sollen Ihnen als roter Faden durch die Stofffülle dienen. In den Kapiteln zur organischen Chemie stellen wir Ihnen viele Verbindungen vor. Vielleicht wird Sie die große Anzahl von Formeln zu Beginn verunsichern, aber wir hoffen, dass konkrete Beispiele Ihnen das Verständnis der zweifelsohne komplizierten Zusammenhänge erleichtern. Schließlich sollen Ihnen die klinischen Bezüge zeigen, dass wir die Chemie nicht zum Selbstzweck betreiben, sondern Grundlagen für die Biochemie, Physiologie, Pharmakologie und die Klinische Chemie schaffen.

Viele haben bei der Entstehung dieses Buches mitgewirkt, ihnen allen sei für ihr Verständnis, für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen gedankt. Besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Vogel bedanken, der mir nicht nur ein sehr hilfreicher Kritiker war, sondern mir auch die Möglichkeit schuf, selbst umfangreiche Erfahrungen in der Lehre zu sammeln.

Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Dr. Eva-Cathrin Schulz und Frau Dr. Christina Schöneborn vom Georg Thieme Verlag für die gute Zusammenarbeit, sie haben mir stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Gisela Boeck

Rostock, Juni 2003

# Inhalt

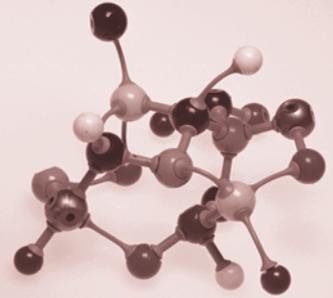
<b>1</b>	<b>Allgemeine Grundlagen und chemische Bindung</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>Chemische Reaktionen und chemisches Gleichgewicht</b>	<b>37</b>
<b>1.1</b>	<b>Die Einteilung der Materie</b>	<b>3</b>	<b>2.1</b>	<b>Die Stöchiometrie chemischer Reaktionen</b>	<b>37</b>
1.1.1	Elemente, Verbindungen und Stoffe	3	2.1.1	Der Überblick	37
<b>1.2</b>	<b>Der Atombau</b>	<b>7</b>	2.1.2	Die grundlegenden Gesetze für chemische Reaktionen	37
1.2.1	Die atomaren Dimensionen	7	2.1.3	Die chemische Gleichung	37
1.2.2	Die Avogadro-Zahl und die Stoffmenge	7	2.1.4	Die Gehalts- und Konzentrationsgrößen	39
1.2.3	Die Atombausteine	7	<b>2.2</b>	<b>Die Thermodynamik chemischer Reaktionen</b>	<b>40</b>
1.2.4	Die moderne Elementdefinition	8	2.2.1	Der Überblick	40
1.2.5	Die Radioisotope	9	2.2.2	Abgeschlossene, geschlossene und offene Systeme	41
<b>1.3</b>	<b>Die Elektronenhülle</b>	<b>11</b>	2.2.3	Die innere Energie und die Enthalpie	41
1.3.1	Vorbemerkung	12	2.2.4	Der freiwillige Ablauf von Reaktionen	43
1.3.2	Das Bohr'sche Atommodell	12	2.2.5	Das thermodynamische Gleichgewicht	44
1.3.3	Das wellenmechanische Atommodell	12	<b>2.3</b>	<b>Die Kinetik chemischer Reaktionen</b>	<b>48</b>
<b>1.4</b>	<b>Das Periodensystem der Elemente (PSE)</b>	<b>16</b>	2.3.1	Der Überblick	48
1.4.1	Die Einteilung im Periodensystem	16	2.3.2	Die Reaktionsgeschwindigkeit	48
1.4.2	Die Periodizität der Eigenschaften	16	2.3.3	Die Katalyse	51
1.4.3	Kurzinformationen zu wichtigen Gruppen mit ihren Elementen	17	<b>2.4</b>	<b>Die Lösungen und Elektrolyte</b>	<b>54</b>
<b>1.5</b>	<b>Die chemische Bindung</b>	<b>23</b>	2.4.1	Der Überblick	54
1.5.1	Der Überblick	23	2.4.2	Die Einteilung der Elektrolyte	54
1.5.2	Die Oktettregel	23	2.4.3	Die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt	55
1.5.3	Die metallische Bindung	23	<b>2.5</b>	<b>Die Säuren und Basen</b>	<b>57</b>
1.5.4	Die Ionenbindung	23	2.5.1	Der Überblick	57
1.5.5	Die kovalente Bindung (= Atombindung)	26	2.5.2	Die Einführung	57
1.5.6	Die koordinative Bindung	31	2.5.3	Der pH-Wert	57
1.5.7	Die Wasserstoffbrückenbindungen	31	2.5.4	Die Säure-Base-Theorie von Brønsted	58
1.5.8	Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen	32	2.5.5	Die Säure-Base-Theorie von Lewis	59
1.5.9	Die hydrophoben Wechselwirkungen	32	2.5.6	Die Autoprotolyse des Wassers	59
1.5.10	Zusammenfassung	32	2.5.7	Die Säuren- und Basenstärke	59
			2.5.8	Die Neutralisation	61
			2.5.9	Die Messung des pH-Wertes	62
			2.5.10	Die Säure-Base-Titrationen	62
			2.5.11	Die Puffer	64

<b>2.6 Die Komplexbildung</b>	66	3.3.3 Die Konstitutionsisomerie	100
2.6.1 Der Überblick	66	3.3.4 Die Stereoisomerie	101
2.6.2 Die Nomenklatur	67		
2.6.3 Die Gleichgewichtskonstante von Komplexbildungsreaktionen	67	<b>3.4 Die Strukturaufklärung organischer Verbindungen</b>	112
		3.4.1 Die Reindarstellung einer Substanz	112
<b>2.7 Die Oxidation und die Reduktion</b>	69	3.4.2 Die Charakterisierung der reinen Substanz	114
2.7.1 Der Überblick	69		
2.7.2 Die Theorie von Oxidation und Reduktion	69	<b>3.5 Die Reaktionstypen organischer Verbindungen</b>	116
2.7.3 Die quantitative Beschreibung von Redoxvorgängen	72	3.5.1 Die Systematisierung organisch-chemischer Reaktionen	116
		3.5.2 Die Reaktionstypen	118
<b>2.8 Die heterogenen Gleichgewichte</b>	77		
2.8.1 Der Überblick	77	<b>4 Stoffklassen der organischen Chemie</b>	125
2.8.2 Die Einteilung	77	<b>4.1 Die Kohlenwasserstoffe</b>	125
2.8.3 Die Löslichkeit eines Feststoffes	78	4.1.1 Der Überblick	125
2.8.4 Die Verteilung einer Substanz zwischen zwei Flüssigkeiten	78	4.1.2 Die gesättigten Kohlenwasserstoffe	125
2.8.5 Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit	79	4.1.3 Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe	127
2.8.6 Die Adsorption	79	4.1.4 Die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Arene)	130
2.8.7 Gleichgewichte an Membranen	80	4.1.5 Die Halogenkohlenwasserstoffe	131
		<b>4.2 Die Alkohole, die Phenole und die Ether</b>	132
<b>3 Grundlagen der organischen Chemie</b>	87	4.2.1 Der Überblick	132
		4.2.2 Die Alkohole	132
<b>3.1 Die Bindungsverhältnisse am Kohlenstoffatom</b>	87	4.2.3 Die Phenole	136
3.1.1 Der Überblick	87	4.2.4 Die Ether	137
3.1.2 Die Eigenschaften des Elements Kohlenstoff	87	<b>4.3 Die Thiole und die Thioether</b>	138
3.1.3 Das Hybridisierungsmodell	87	4.3.1 Der Überblick	138
3.1.4 Das Modell der $\sigma$ - und der $\pi$ -Bindung	88	4.3.2 Die Thiole	138
3.1.5 Die konjugierten Doppelbindungen	90	4.3.3 Die Thioether	140
		<b>4.4 Die Amine</b>	141
<b>3.2 Die Einteilung und die Nomenklatur organischer Verbindungen</b>	92	4.4.1 Die Einteilung	141
3.2.1 Der Überblick	92	4.4.2 Die physikalischen Eigenschaften	141
3.2.2 Die Klassifizierung organischer Verbindungen	93	4.4.3 Die chemischen Reaktionen	141
3.2.3 Die Strukturdarstellung	93		
3.2.4 Die Nomenklatur	97	<b>4.5 Die Aldehyde und die Ketone</b>	144
		4.5.1 Der Überblick	144
<b>3.3 Die Stereochemie organischer Verbindungen</b>	100	4.5.2 Die Einteilung	144
3.3.1 Der Überblick	100		
3.3.2 Die Isomerie	100		

4.5.3	Die physikalischen Eigenschaften	144	<b>5.3 Die Lipide</b>	185	
4.5.4	Die chemischen Reaktionen	144	5.3.1	Der Überblick	185
<b>4.6 Die Carbonsäuren und deren Derivate</b>		150	5.3.2	Die Klassifizierung	186
4.6.1	Der Überblick	150	5.3.3	Die Fettsäuren und Fette	186
4.6.2	Die Eigenschaften der Carbonsäuren	150	5.3.4	Die Wachse	188
4.6.3	Die Carbonsäurederivate	154	5.3.5	Die Phospholipide und die Sphingolipide	188
<b>4.7 Die Heterocyklen</b>		158	5.3.6	Die Isoprenoide	190
4.7.1	Der Überblick	158	<b>5.4 Die Nukleinsäuren</b>	192	
4.7.2	Die Einteilung	158	5.4.1	Der Überblick	192
4.7.3	Die 5-Ring-Heterocyklen	158	5.4.2	Der Aufbau der Nukleinsäuren	192
4.7.4	Die 6-Ring-Heterocyklen	159	5.4.3	DNA und RNA	194
4.7.5	Die mehrkernigen Heterocyklen	160	<b>6 Anhang</b>	199	
<b>5 Chemie wichtiger Naturstoffklassen</b>		165	<b>6.1 Lösungen</b>	199	
<b>5.1 Die Aminosäuren, die Peptide und die Proteine</b>		165	<b>6.2 Wichtige Zahlen und Formeln</b>	203	
5.1.1	Der Überblick	165	6.2.1	Angabe von Zahlenwerten als Zehnerpotenzen	203
5.1.2	Die Aminosäuren	165	6.2.2	Einheiten und ihre Vielfachen	203
5.1.3	Die Peptide	169	6.2.3	Naturkonstanten und Basisgrößen	204
5.1.4	Die Proteine	170	6.2.4	Beispiele für abgeleitete SI-Einheiten	204
<b>5.2 Die Kohlenhydrate</b>		174	6.2.5	Rechnen mit Potenzen und Logarithmen	205
5.2.1	Der Überblick	174	6.2.6	Säure- und Basenkonstanten	206
5.2.2	Die Klassifizierung	174	<b>6.3 Geschichte im Überblick</b>	207	
5.2.3	Die Monosaccharide	174	<b>Quellenverzeichnis</b>	217	
5.2.4	Die Disaccharide	181	<b>Sachverzeichnis</b>	218	
5.2.5	Die Oligosaccharide	182			
5.2.6	Die Polysaccharide	183			



# Kapitel 1



## Allgemeine Grundlagen und chemische Bindung

- 1.1 Die Einteilung der Materie 3
- 1.2 Der Atombau 7
- 1.3 Die Elektronenhülle 11
- 1.4 Das Periodensystem der Elemente (PSE) 16
- 1.5 Die chemische Bindung 23

## 1 Allgemeine Grundlagen und chemische Bindung

Was ist Chemie?

Die Chemie ist eine Naturwissenschaft und befasst sich mit der Zusammensetzung, der Charakterisierung und der Umwandlung von stofflicher Materie. Der Ursprung des Wortes „Chemie“ ist bis heute nicht zweifelsfrei geklärt. Es kann sowohl vom ägyptischen Wort „chmi“ für schwarz als auch vom arabischen Begriff „chemi“ abgeleitet sein, der den schwarzen, fruchtbaren Humusboden des Nildeltas beschreibt. Auch ein Zusammenhang mit dem griechischen „chyma“ für Metallguss ist möglich.

Diese verschiedenen Deutungen zeigen sehr anschaulich den Einfluss der Chemie auf das Leben des Menschen: Alles, was uns umgibt, jegliche Materie, die unser Auge sehen oder die mithilfe von Geräten sichtbar gemacht werden kann, ist Chemie.

Jeden Tag führen wir – größtenteils unbewusst – chemische Reaktionen durch. Chemische Verbindungen sind in Benzin ebenso vorhanden wie in Milch, Waschmittel oder Zahnpasta. Trotzdem ist die Chemie eine eher unbeliebte Naturwissenschaft, über die in der Bevölkerung relativ wenig bekannt ist. Dies mag mit der ungeheuren Komplexität chemischer Prozesse zusammenhängen: Chemische Reaktionen wie Milch Säuern, Bier Brauen oder die Herstellung von Metall aus Erz sind schon seit der Urzeit bekannt, konnten aber nicht erklärt werden, da das entsprechende Instrumentarium fehlte. Auch Heilpflanzen werden seit der Antike eingesetzt, die Inhaltsstoffe und deren Wirkungen konnten jedoch erst in der heutigen Zeit analysiert werden.

Erst Ende des 18. Jahrhunderts gelang es, ein wissenschaftliches Fundament für die Chemie aufzubauen und so deren außerordentliche Entwicklung zu ermöglichen. Das Verständnis für Chemie hat sich jedoch nicht im erwünschten Maß entwickelt, was sicher auch damit zusammenhängt, dass die Erklärungen für chemische Vorgänge auf atomarer Ebene erfolgen und dadurch sehr abstrakt sind.

## 1.1 Die Einteilung der Materie



### Lerncoach

Dieses erste Kapitel ist vielleicht etwas mühsam zu lernen, denn es enthält viele Definitionen, die Sie verstehen und richtig anwenden können sollten. Im Laufe des Lernens werden Sie häufiger auf diese Definitionen zurückgreifen müssen – verschaffen Sie sich also hier zumindest einen Überblick über den Inhalt, damit Sie später wissen, wo Sie nachlesen können.

1

### 1.1.1 Elemente, Verbindungen und Stoffe

#### 1.1.1.1 Die Elemente

Die griechischen Naturphilosophen vermuteten schon im 6. Jh. v. Chr., dass die Materie aus unveränderlichen, einfachsten Grundstoffen besteht. Diese Grundstoffe bezeichneten sie als **Elemente**. Nach Lavoisier ist ein Element ganz pragmatisch und anwendungsorientiert ein Stoff, der durch chemische Mittel nicht weiter zerlegt werden kann.

Dalton konkretisierte den Elementbegriff und bezog ihn auf den atomaren Aufbau: Chemische Elemente bestehen aus kleinen, elektrisch neutralen, mit chemischen Mitteln nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den **Atomen** (atomos griech. unteilbar). Alle Atome eines Elementes sind einander gleich, besitzen also gleiche Masse und gleiche Gestalt. Atome verschiedener Elemente haben unterschiedliche Eigenschaften. Heute sind mehr als 115 Elemente bekannt, 88 kommen in fassbarer Menge in der Natur vor. **Tab. 1.1** zeigt einige für den menschlichen Körper wichtige Elemente.

Sowohl die Definition von Lavoisier als auch die von Dalton werden heute noch verwendet, obwohl mit besseren Kenntnissen des Atombaus eine moderne Elementdefinition eingeführt wurde. Dabei wird der Begriff Element synonym mit der durch die Protonenzahl gekennzeichneten Atomart benutzt (s. S. 3). Stoffe, die aus nur einer Atomart bestehen, nennt man auch **Elementsubstanzen** (z. B.  $H_2$ ,  $S_8$ ).

#### Die Symbole

Die Elemente erhielten schon immer Symbole, die heute gebräuchlichen gehen auf Berzelius zurück,

Tabelle 1.1

Wichtige Elemente im menschlichen Körper		
Element	Symbol	Massenanteil in %
Sauerstoff	O	63
Kohlenstoff	C	20
Wasserstoff	H	10
Stickstoff	N	3
Calcium	Ca	1,5
Phosphor	P	1,0
Schwefel	S	0,2
Kalium	K	0,25
Natrium	Na	0,15
Chlor	Cl	0,15
Magnesium	Mg	0,04
weitere Spurenelemente (z. B. Mangan, Zink)		0,71

Tabelle 1.2

Beispiele für Elementsymbole		
deutscher Name des Elements	lateinischer Name des Elements	Symbol
Eisen	Ferrum	Fe
Schwefel	Sulfur	S
Kohlenstoff	Carbon	C
Kupfer	Cuprum	Cu
Zinn	Stannum	Sn
Antimon	Stibium	Sb

der den Anfangsbuchstaben des lateinischen Elementnamens verwendete. Bei gleichen Anfangsbuchstaben der Elementnamen fügte er bei einem der beiden Elemente den zweiten Buchstaben hinzu. Waren diese ebenfalls gleich, wurde der erste nicht gemeinsame Konsonant angefügt (Tab. 1.2). Oft gehen die Bezeichnungen auf mythologische Ausdrücke oder das Heimatland des Entdeckers zurück. Heute haben diese Symbole eine dreifache Bedeutung: Sie bezeichnen das **einzelne Atom**, eine **definierte Anzahl dieser Atome** und den **Stoff**. So steht z. B. Fe nicht nur für das fassbare Metallstück Eisen (=Stoff), sondern auch für ein Atom Eisen und für  $6 \cdot 10^{23}$  Eisenatome (s. S. 7).

### 1.1.1.2 Die Verbindungen

Chemische Verbindungen sind aus verschiedenen Atomarten aufgebaut und lassen sich chemisch in Elementsubstanzen zerlegen. Man unterscheidet Molekül- und Ionenverbindungen.

- Die kleinste Baueinheit der Molekülverbindungen ist das Molekül, ein Teilchen, in dem zwei oder mehrere Atome fest verknüpft sind (z. B.  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ).
- Ionenverbindungen bestehen aus Ionen (ion griech. wandernd) (z. B.  $NaCl$ ,  $KBr$ ). Ionen entstehen durch Elektronenaufnahme oder Elektronenabgabe aus den Atomen. Positiv geladene Ionen sind Kationen, weil sie zur Kathode (–) wandern (kathodos griech. Hinabweg, nach der Vorstellung, dass Elektronen am Minuspol der Stromquelle austreten). Negativ geladene Ionen werden als Anionen bezeichnet, weil sie zur Anode (+) (anodos griech. Eingang) wandern.

### MERKE

Der Begriff Element wird sowohl auf makroskopischer als auch atomarer Ebene verwendet. Der Begriff Stoff bezieht sich immer auf die makroskopische Ebene.

### 1.1.1.3 Die Stoffe

#### Der Aggregatzustand

Man unterscheidet zwischen dem **festen**, dem **flüssigen** und dem **gasförmigen** Zustand der Materie.

- Im **festen Aggregatzustand** (f = fest oder s = solid) hat die Materie den höchsten Ordnungszustand. Feste Stoffe zeichnen sich durch eine stabile äußere Form und ein definiertes Volumen aus.
- **Flüssigkeiten** besitzen keine stabile Form, aber ein definiertes Volumen. Der flüssige Aggregatzustand von Stoffen wird häufig durch fl (flüssig) oder l (liquid) als Fußnote an der Formel vermerkt.
- **Gase** (g) füllen den zur Verfügung stehenden Raum immer vollständig aus, sie haben also kein stabiles Volumen und keine stabile Form. Für die Ableitung vieler Gesetzmäßigkeiten ist die Annahme eines Idealzustandes wichtig. Unter einem **idealen Gas** versteht man Gasmoleküle oder Atome, die sich völlig regellos bewegen und keine Wechselwirkung aufeinander ausüben. Die Stöße der Teilchen sind völlig elastisch und das Eigenvolumen der Gasteilchen ist vernachlässigbar klein. Unter physiologischen Bedingungen handelt es sich tatsächlich jedoch immer um **reale Gase**, bei denen zwischen den Teilchen eine

Wechselwirkung auftritt. Bei realen Gasen muss auch das Eigenvolumen berücksichtigt werden. Durch Einfügen von Korrekturgliedern können die Gesetzmäßigkeiten idealer Gase jedoch auch auf reale angewendet werden.

Zwischen den einzelnen Aggregatzuständen sind Übergänge (Phasenumwandlungen) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck möglich (Abb. 1.1). Wichtige Charakteristika der Stoffe sind ihre **Schmelz-** und **Siedepunkte**.

Neben den klassischen Aggregatzuständen gibt es weitere, die nur unter extremen Bedingungen auftreten. So spielt Plasma, häufig als der vierte Aggregatzustand bezeichnet, in dem freie Elektronen und ionisierte Atome vorkommen, bei Energiesparlampen eine Rolle. In der Biosphäre gibt es aber kein natürliches Plasma, es muss – z. B. durch Gasentladungen – erzeugt werden. Niedertemperaturplasmen führen zu geringen thermischen Belastungen und sind deshalb auch für medizinische und biotechnologische Anwendungen interessant: Beschichtung von Knochenimplantaten zur Biologisierung und Verschleißminderung, zur Dekontaminierung oder Funktionalisierung von Oberflächen.

#### Die reinen Stoffe und die Stoffgemische

Sowohl Elemente (Elementsubstanzen) als auch Molekül- und Ionenverbindungen sind **reine Stoffe**, d. h. sie besitzen eine definierte Zusammensetzung und konstante physikalische Eigenschaften. Reine Stoffe können durch chemische Methoden in Elementsubstanzen überführt werden, aus Stoffgemischen kann man sie durch physikalische Methoden erhalten (zur quantitativen Angabe s. S. 37, zu Trennverfahren s. S. 112).

Alle anderen Stoffe sind sog. **Gemische**, die aus mehreren reinen Stoffen in unterschiedlichen Verhältnissen bestehen. Gemische werden unterteilt in

- **homogene Systeme** (homogene Gemische) (homos griech. gleichartig): Sie erscheinen einheitlich. Homogene Systeme sind Stoffe in nur einem Aggregatzustand, Gasmischungen, Lösungen und Legierungen. So ist die uns umgebende Luft homogen, da wir die unterschiedlichen Luftbestandteile nicht wahrnehmen. Bei Anwesenheit eines Rauchers wird das uns umgebende System jedoch heterogen, da wir die Rauchschwaden sehen.

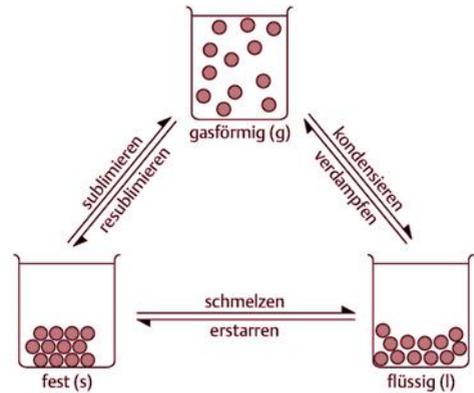


Abb. 1.1 Die Änderungen des Aggregatzustands

Tab. 1.3

Einteilung der heterogenen Systeme		
Aggregatzustände	Name	Beispiele
fest-fest	Gemenge, Konglomerat	Terrazzo-Platten, Ostseesand <sup>1</sup>
fest-flüssig	Aufschlammung, Suspension	Penicillin-Suspensionen
flüssig-flüssig	Emulsion	Cremes
fest-gasförmig	Aerosol	Rauch, Inhalationspräparate
flüssig-gasförmig	Aerosol	Nebel, Inhalationspräparate

<sup>1</sup>Ostseesand enthält neben Siliciumdioxid noch andere anorganische und organische Bestandteile.

- **heterogene Systeme** (heterogene Gemische) (heteros griech. verschiedenartig, genea griech. Abstammung): Sie bestehen erkennbar aus unterschiedlichen Teilen. Heterogene Systeme sind entweder reine Stoffe, die in verschiedenen Aggregatzuständen nebeneinander bestehen oder mehrere reine Stoffe, die sich nicht ineinander lösen. Es handelt sich also bei stillem Wasser, das durch ein Stück Eis gekühlt wird, um ein heterogenes System.

Eine **Phase** ist ein Stoffsystem, das nach außen einheitlich aussieht und in genau einem Aggregatzustand vorliegt. Ein homogenes System besteht aus einer, ein heterogenes System aus mehreren Phasen. Für einige heterogene Systeme haben sich spezielle Bezeichnungen eingebürgert (Tab. 1.3).

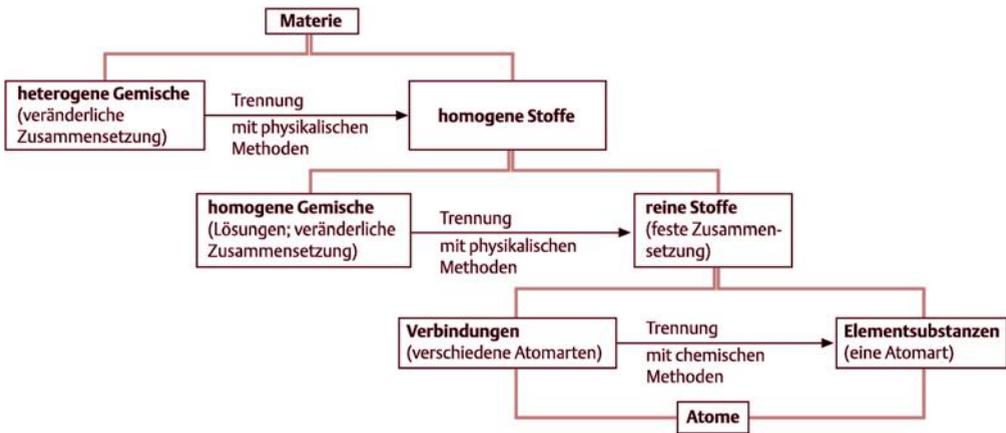


Abb. 1.2 Einteilung der stofflichen Materie

**MERKE**

Ob ein System als homogen oder heterogen zu charakterisieren ist, hängt auch davon ab, ob man es mit dem bloßen Auge, dem Licht- oder dem Elektronenmikroskop betrachtet.

**Klinischer Bezug**

**Aerosole** werden zur Inhalationstherapie verwendet, z. B. bei Asthma bronchiale oder Angina pectoris. Unter anderem kommen Dosieraerosole (Medikament in Treibgas gelöst) oder Trockenaerosole (Medikament in Pulverform) zur Anwendung. Diese besondere Therapieform bezweckt eine direkte Deposition von Medikamenten am Zielorgan, d. h. in den tiefen Atemwegen. Sie eignet sich daher in erster Linie zur Behandlung von Erkrankungen im Oropharynx, bei Bronchialerkrankungen und von Erkrankungen der Alveolen. Der Vorteil der Inhalation eines Medikamentes anstelle seiner Verabreichung als Tablette oder mittels einer Spritze besteht darin, dass die Substanz rasch den Wirkungsort erreicht und an anderen Organen keine nennenswerte Wirkung bzw. Nebenwirkung entfaltet.

Eine Lösung ist ein homogenes Gemisch aus mindestens zwei Komponenten gleichen oder ursprünglich verschiedenen Aggregatzustandes. Man spricht auch von **echten Lösungen**, wenn der gelöste Stoff niedermolekular ist (d. h. Teilchengröße  $< 3$  nm). In diesem Fall liegt ein sogenanntes **molekular-disperses**

System vor (dispergere lat. zerstreuen, ausbreiten). Am häufigsten sind flüssige Lösungen. Die im Überschuss vorhandene Komponente bezeichnet man als **Lösungsmittel**, die andere/n Komponente/n **gelöste/r Stoff/e**. Makromoleküle in der Größenordnung 3–200 nm bilden **kolleoidale Lösungen** (kollao griech. leim-artig), deren Zuordnung zum Begriff **homogen** oder **heterogen** umstritten ist. Das System wird auch als **kolleoidal-dispers** bezeichnet.

Wenn die in einer Flüssigkeit verteilten Teilchen mit dem Lichtmikroskop zu erkennen sind, handelt es sich um ein **grobdisperses System**, das selbstverständlich als heterogenes System eingestuft werden muss.

Abb. 1.2 fasst die Einteilung der stofflichen Materie zusammen.

**Check-up**

- ✓ **Verdeutlichen Sie sich noch einmal, was unter dem Begriff Aggregatzustand zu verstehen ist und welche Aggregatzustände vorliegen können.**
- ✓ **Wiederholen Sie Beispiele für Molekül- und Ionenverbindungen sowie Elementsubstanzen.**
- ✓ **Machen Sie sich die Charakteristika für homogene und heterogene Stoffe bzw. Stoffgemische und Reinstoffe nochmals klar! Sie können auch nach weiteren Beispielen aus Ihrem täglichen Umfeld suchen; die Entscheidung wird aber nicht immer leicht sein.**

## 1.2 Der Atombau



### Lerncoach

Die Kenntnis der nachfolgenden Fakten über die atomaren Dimensionen, die Stoffmenge und die Bausteine der Atome sind wichtige Voraussetzungen für das Verständnis aller weiteren Kapitel. So wird Ihnen z. B. die Avogadro-Zahl immer wieder bei verschiedenen Berechnungen begegnen.

### 1.2.1 Die atomaren Dimensionen

Bestimmte Geräte erlauben Einblicke in die atomaren Dimensionen (z. B. Elektronenmikroskope in manchen Fällen), eine Veranschaulichung ist jedoch außerordentlich schwer möglich, da die Größenangaben für uns nicht fassbar sind.

So ist z. B. die Anzahl der Atome in einem Stecknadelkopf nicht vorstellbar – tatsächlich handelt es sich um etwa  $10^{20}$  Atome!

Vielleicht hilft Ihnen bei der Vorstellung atomarer Dimensionen auch der folgende Vergleich: Sie feiern Ihren 20. Geburtstag. Bis zu diesem Tag haben Sie 630 720 000 Sekunden (Schaltjahre nicht berücksichtigt) gelebt. Für jede Sekunde wünschen Sie sich ein Goldatom. Das sind aber nur  $2 \cdot 10^{-13}$  g, was kein Juwelier abwiegen kann. Und selbst wenn Sie eine Milliarde Goldatome für jede Sekunde erhalten, haben Sie nur ein Stückchen Blattgold (0,2 mg) in der Hand, aber vielleicht ein Gefühl dafür bekommen, in welchen Dimensionen wir uns bewegen, wenn wir uns um das atomare Verständnis bemühen.

### 1.2.2 Die Avogadro-Zahl und die Stoffmenge

12 g des Kohlenstoff-Isotops  $^{12}_6\text{C}$  enthalten gerade  $6,02 \cdot 10^{23}$  Atome. Diese Zahl wird auch als **Avogadro-Zahl**  $N_0$ ; bezeichnet. Früher wurde sie auch oft Loschmidt-Zahl genannt. Um den Umgang mit diesen großen Teilchenanzahlen zu vereinfachen, wurde eine Einheit eingeführt: Man fasst diese  $6,02 \cdot 10^{23}$  Teilchen zu einer Zählereinheit zusammen und bezeichnet sie als Stoffmenge **Mol** mit der SI-Einheit **mol** (SI = Système International d'Unités). Als Teilchen kommen infrage: Atome, Ionen, Moleküle oder sog. Formeleinheiten, die bei Ionenverbindungen verwendet werden und die kleinste, aber chemisch sinnvolle Kombinationsmöglichkeit von Ionen beschreiben.

Die Avogadro-Konstante  $N_A$  ermöglicht die Berechnung von absoluten Atommassen  $M_a$ .  $M_r$  ist die molare Masse, also die Masse, die  $6,02 \cdot 10^{23}$  der betrachteten Teilchen haben.

$$N_A = N_0 \text{ mol}^{-1}$$

$$M_a = \frac{M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}}$$

### 1.2.3 Die Atombausteine

Die Existenz von Atomen ist heute gesichert. Ende des 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts erkannte man, dass eine weitere, wenn auch physikalische Aufspaltung der Atome in **Elementarteilchen** möglich ist. Heute sind einige Hundert Elementarteilchen bekannt, von denen uns aber nur die drei wichtigsten Bestandteile des annähernd kugelförmigen Atoms interessieren (Tab. 1.4):

- **Protonen** und **Neutronen** als Kernbausteine
- **Elektronen** in der Atomhülle.

Das Neutron ist ein ungeladenes, also elektrisch neutrales Teilchen, das **Proton** trägt die positive (+e), das **Elektron** die negative Elementarladung (–e).

Tabelle 1.4

Eigenschaften von Elementarteilchen			
Elementarteilchen	Elektron	Proton	Neutron
Symbol	e	p	n
Ort	Atomhülle	Atomkern	Atomkern
Masse (in kg)	$0,91095 \cdot 10^{-30}$ kg	$1,67265 \cdot 10^{-27}$ kg	$1,67495 \cdot 10^{-27}$ kg
(in u)	$5,48577 \cdot 10^{-4}$ u	1,00727 u	1,00866 u
Ladung	–e	+e	keine

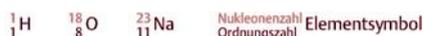


Abb. 1.3 Eindeutig charakterisiertes Atom (= Nuklid)

1

Diese bislang kleinste bekannte elektrische Ladung beträgt:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}$$

Protonen und Neutronen besitzen annähernd die gleiche Masse, das Elektron nur ca. 1/1800 davon. Im atomaren Bereich gibt man Massen in atomaren Masseneinheiten an. Eine **atomare** Masseneinheit ist als 1/12 der Masse eines Atoms des Kohlenstoffnuklids  ${}^{12}_6\text{C}$  definiert (zum Begriff Nuklid s. u.) und beträgt:

$$1 \text{ u} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Die Masse eines Atoms  ${}^{12}_6\text{C}$  muss also 12 u betragen! Das Atom hat einen ungefähren Durchmesser von  $10^{-10} \text{ m}$ , der Atomkern von  $10^{-15} \text{ m}$ . Wenn also ein Stecknadelkopf (1 mm Durchmesser) dem Atomkern entspricht, müsste er sich in einem dem Atom entsprechenden Ball von etwa 100 m Durchmesser befinden. Bedenken Sie dabei, dass die Masse des Atoms aber fast vollständig durch die Masse des Kerns bestimmt wird.

Die **Summe der Protonen im Atomkern** ergibt die **Kernladungszahl** (KLZ). Im Periodensystem der Elemente sind die Elemente nach dieser KLZ geordnet. Sie entspricht dort der **Ordnungszahl** (OZ) der Elemente (s. S. 16).

Da Atome nach außen hin neutral sind, muss die Ladung des Atomkerns durch die Ladung der Elektronen in der Atomhülle ausgeglichen werden, die Zahl der Protonen muss folglich mit der Zahl der Elektronen übereinstimmen. Wenn die Elektronenzahl von der Protonenzahl abweicht, liegen **Ionen** vor.

#### MERKE

Für ein Atom gilt: Kernladungszahl = Ordnungszahl = Zahl der Protonen im Atomkern = Zahl der Elektronen in der Atomhülle.

**Protonen und Neutronen** zusammen werden als **Nukleonen** (nucleus lat. Kern) bezeichnet. Die **Masse des Atoms** ergibt sich aus der **Masse der Nukleonen**,

d. h. die Nukleonen- oder Massenzahl ist die Summe aus der Anzahl der Protonen und Neutronen. Die **Nukleonenzahl** und die **Ordnungszahl** werden häufig vor dem Elementsymbol mit angegeben, denn ein Atom ist erst durch diese vollständig charakterisiert (Abb. 1.3). Ein so eindeutig charakterisiertes Atom wird auch als **Nuklid** bezeichnet.

#### 1.2.4 Die moderne Elementdefinition

Da sich Atome trotz gleicher Ordnungs- und Protonenzahl in ihrer Neutronenzahl unterscheiden können, hat man die Definition des Elements noch einmal konkretisiert: Ein chemisches Element besteht aus Atomen mit gleicher Protonenzahl, die Neutronenzahl kann aber unterschiedlich sein.

Damit ist der Begriff „Element“ auf atomarer und nicht mehr auf stofflicher Ebene definiert. Es wird aber wie gesagt nicht streng zwischen diesen Auffassungen unterschieden. Nuklide des gleichen chemischen Elements mit gleicher Kernladungszahl und unterschiedlicher Neutronenzahl bezeichnet man als **Isotope** (isos griech. gleich, topos griech. Ort, Stelle).  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$  (Deuterium) und  ${}^3_1\text{H}$  (Tritium) sind z. B. Isotope des Elements Wasserstoff. Die Isotope eines Elements besitzen gleiche chemische Eigenschaften.

Die meisten Elemente sind **Mischelemente**, die aus mehreren Isotopen bestehen. Diese kommen in unterschiedlicher Häufigkeit vor. **Reinelemente** bestehen dagegen in ihrem natürlichen Vorkommen nur aus einer Nuklidsorte (Tab. 1.5).

Die **Atommasse eines Elements** ergibt sich aus den Atommassen der Isotope unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit. Da es sich um sehr kleine Zahlen handelt, bezieht man sich wiederum auf 1/12 der Masse des Nuklids  ${}^{12}_6\text{C}$  und spricht deshalb von der **relativen Atommasse**. Die Zahlenwerte sind folglich identisch mit den in atomaren Masseneinheiten angegebenen Massen.

Für die Anzahl auftretender Isotope gibt es keine Gesetzmäßigkeit. Jedoch wächst mit steigender Ordnungszahl die Anzahl der Isotope und bei Elementen mit gerader Ordnungszahl treten mehr Isotope auf. Das Verhältnis Neutronenzahl zu Protonenzahl wächst mit steigender Ordnungszahl von 1 auf etwa 1,5 an.

Isotope sind nicht nur natürlichen Ursprungs, sie können auch künstlich hergestellt werden. Sie sind entweder stabil oder instabil.

Tabelle 1.5

Nuklide der ersten 5 Elemente								
OZ <sup>1</sup> = KLZ <sup>2</sup>	Element	Nuklidsymbol	Protonenzahl	Neutronenzahl	Nukleonenzahl	Nuklidmasse in u	natürliche Häufigkeit in %	mittlere Atommasse in u
1	Wasserstoff	${}^1_1\text{H}$	1	0	1	1,007825	99,985	1,0080
		${}^2_1\text{H}$	1	1	2	2,01410	0,015	
		${}^3_1\text{H}$	1	2	3		Spuren	
2	Helium	${}^3_2\text{He}$	2	1	3	3,01603	0,00013	4,0026
		${}^4_2\text{He}$	2	2	4	4,00260	99,99987	
3	Lithium	${}^6_3\text{Li}$	3	3	6	6,01512	7,42	6,941
		${}^7_3\text{Li}$	3	4	7	7,0160	92,58	
4	Beryllium	${}^9_4\text{Be}$	4	5	9	9,01218	100	9,01218
5	Bor	${}^{10}_5\text{B}$	5	5	10	10,01294	19,78	10,81
		${}^{11}_5\text{B}$	5	6	11	11,00931	80,22	

<sup>1</sup>OZ = Ordnungszahl; <sup>2</sup>KLZ = Kernladungszahl

### 1.2.5 Die Radioisotope

Instabile Atomkerne versuchen, sich durch die **Abgabe von Strahlung** zu stabilisieren. Sie werden als **Radioisotope** oder **Radionuklide** bezeichnet. 1896 beobachtete Becquerel, dass Uranverbindungen spontan Strahlung aussenden, Marie Curie untersuchte dieses Phänomen bei Uranverbindungen. Die Eigenschaft der Eigenstrahlung wurde als Radioaktivität (radiare lat. strahlen) bezeichnet.

#### 1.2.5.1 Die Strahlungsarten

Der Atomkern von natürlichen radioaktiven Nukliden kann drei Strahlungsarten emittieren:

- **α-Strahlen:** positiv geladene  ${}^4_2\text{He}$ -Kerne
- **β-Strahlen:** Elektronen, die im Atomkern durch den Zerfall eines Neutrons in ein Proton und ein Elektron entstehen (auch β<sup>-</sup>-Strahlen)
- **γ-Strahlen:** energiereiche elektromagnetische Strahlung mit kurzer Wellenlänge.

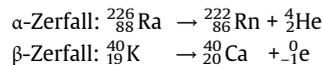
Inzwischen gewinnt auch der Einsatz von Positronenstrahlern in der Nuklearmedizin an Bedeutung (z. B. Positronenemissionstomographie [PET] zum Nachweis von Stoffwechselstörungen des Gehirns). **Positronen** sind Teilchen mit der Masse eines Elektrons, die jedoch eine positive Elementarladung besitzen (β<sup>+</sup>).

#### MERKE

Reichweite und Durchdringungsfähigkeit der Strahlungen nehmen in der Reihenfolge α, β, γ stark zu.

Z. B. können α-Strahlen durch eine 0,05 mm dicke Aluminiumfolie oder durch ein Blatt Papier zurückgehalten werden. Zum Schutz vor β-Strahlen ist eine 0,5 mm dicke Aluminiumfolie nötig. Vor γ-Strahlen schützen nur dicke Bleiplatten.

α-Strahlen und β<sup>-</sup>-Strahlen werden von Luft absorbiert. Deshalb beträgt ihre Reichweite auch nur 2,5 bis 9 cm (α-Strahlen) bzw. 8,5 m (β<sup>-</sup>-Strahlen). γ-Strahlen werden hingegen von Luft nicht absorbiert. Kernprozesse können mithilfe von Kernreaktionsgleichungen formuliert werden:



Die Summe der Nukleonenzahlen und die Summe der Kernladungszahlen müssen auf beiden Seiten einer Kernreaktionsgleichung gleich sein.



**Kontrollieren Sie, ob Sie die exakte Kennzeichnung von Nukliden verstanden haben und machen Sie sich klar, was die Zahlen vor den Elementensymbolen bedeuten.**

Die beim β<sup>-</sup>-Zerfall emittierten Elektronen stammen nicht aus der Elektronenhülle, sondern aus dem Kern. Im Kern wird ein Neutron in ein Proton und ein Elektron umgewandelt, das Elektron wird aus dem Kern herausgeschleudert, während das Proton im Kern verbleibt. Dadurch erhöht sich die Kernladungszahl um 1.

Tabelle 1.6

Beispiele für medizinisch relevante Isotope			
Isotop	Halbwertszeit	Strahlung	Anwendung
$^{14}_6\text{C}$	5730 a	$\beta$	Altersbestimmung
$^{32}_{15}\text{P}$	14,4 d	$\beta$	Strahlentherapie (metabolisch)
$^{60}_{27}\text{Co}$	6,2 a	$\beta, \gamma$	Strahlentherapie (extern)
$^{99\text{m}}_{43}\text{Tc}$	6 h	$\gamma$	Szintigraphie
$^{123}_{53}\text{I}$	13 h	$\gamma$	Szintigraphie
$^{131}_{53}\text{I}$	8,4 d	$\beta, \gamma$	Diagnostik und Therapie der Schilddrüse (metabolisch)
$^{153}_{62}\text{Sm}$	1,9 d	$\beta, \gamma$	Strahlentherapie (metabolisch)
$^{192}_{78}\text{Ir}$	74 d	$\beta$	Strahlentherapie
$^{222}_{86}\text{Rn}$	3,8 d	$\alpha$	Bade- und Trinkkuren
$^{226}_{88}\text{Ra}$	1660 a	$\alpha$	Strahlentherapie

### 1.2.5.2 Die Halbwertszeit

Radioaktive Elemente haben eine begrenzte Lebensdauer. Man definiert die **Halbwertszeit** ( $t_{1/2}$ ) als diejenige Zeit, in der gerade die Hälfte einer bestimmten Zahl radioaktiver Isotope zerfallen ist. Das in der Balneologie eingesetzte natürliche Isotop  $^{222}_{86}\text{Rn}$  hat beispielsweise eine Halbwertszeit von 3,8 Tagen. Von 1000 Atomen dieses Elements wären also nach 3,8 Tagen noch 500, nach weiteren 3,8 Tagen noch 250 Atome vorhanden. Die andere Hälfte zerfällt unter Abgabe von Strahlung letztlich in das stabile  $^{206}_{82}\text{Pb}$ .  $^{222}_{86}\text{Rn}$  wird ebenso wie  $^{226}_{88}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 1622$  a) durch den Zerfall des langlebigen  $^{238}_{92}\text{U}$  ( $t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$  a) nachgebildet.

### 1.2.5.3 Die Messung der Radioaktivität

Menschliche Sinnesorgane können radioaktive Strahlung nicht registrieren. Zum Feststellen oder Messen werden fotografische Techniken (Filmschwärzung) verwendet, die aber nicht sehr genau sind und vor allem für die strahlenhygienische Dokumentation (Dosimeter) eingesetzt werden. Szintillationszähler (scintilla lat. Funke) enthalten Stoffe wie Zinksulfid oder Natriumiodid/Thallium, die die radioaktive Strahlung in sichtbare Strahlung (Lichtblitze) umwandeln. Diese werden dann photoelektrisch registriert, z. B. in der Nuklearmedizin mithilfe

von Gammakameras. Weitere Messgeräte sind die Wilson'sche Nebelkammer und das Geiger-Müller-Zählrohr, die Sie in der Physik kennen lernen.

Für **quantitative Angaben** wird die Aktivität  $A$  oder die Zerfallsrate, die die Zahl der Kernumwandlungen pro Sekunde in  $\text{s}^{-1}$  oder **Becquerel (Bq)** angibt, verwendet. Um die biologische Wirksamkeit, also das Ionisationsvermögen zu beschreiben, benutzt man die Ionendosis  $I$ . Das ist der Quotient aus Ionenladung und Masse der Luft in einem festgelegten Messvolumen, die Angabe erfolgt in  $\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ . In der Strahlenbiologie wird die einwirkende Energiedosis in **Gray (Gy)** gemessen. Darunter versteht man die Energiemenge, die pro Masseneinheit des Körpers absorbiert wird. Im Strahlenschutz ist die Äquivalentdosis  $D \cdot q$  gebräuchlich, ein Faktor aus der Energiedosis  $D$  (Quotient aus Energie  $W$  und Masse  $m$  mit der Einheit  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) und einem dimensionslosen Bewertungsfaktor, als Einheit ergibt sich ebenfalls  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ , hier wird aber meist **Sievert (Sv)** benutzt.

Natürliche und künstliche Isotope spielen in der biochemischen und medizinischen Forschung eine große Rolle (Tab. 1.6). In der Tumordiagnostik wird das kurzlebige  $^{18}\text{F}$  (Halbwertszeit 100 min.) als Positronstrahler verwendet.

### Klinischer Bezug

In der **Forschung** werden Radionuklide vor allem verwendet, um den Abbau von Molekülen im Stoffwechsel verfolgen zu können. Bei diesen so genannten Tracer-Methoden (tracer engl. Spur) ersetzt man in den zu untersuchenden Molekülen stabile Isotope durch radioaktive und kann so den Weg der Moleküle in den Organen durch Messung der Radioaktivität verfolgen. In der **medizinischen Diagnostik** wird die Tatsache ausgenutzt, dass sich radioaktiv markierte Wirkstoffe in bestimmten Organen und Geweben anreichern. Aus der von außen gemessenen Strahlung können so Rückschlüsse auf Störungen der Morphologie und der Funktion von Organen gezogen werden. So können z. B. Stoffwechselstörungen der Schilddrüse festgestellt werden. **Abb. 1.4** zeigt ein Szintigramm der Schilddrüse nach Injektion von 80 MBq  $^{99\text{m}}_{43}\text{Tc}$ . Im linken Schilddrüsenlappen ist ein autonomes Adenom (knotige, gutartige Geschwulst der Schilddrüse, die autonom Iod speichert und Schilddrüsenhormone synthetisiert und sezerniert) zu erkennen. In der Diagnostik wird das

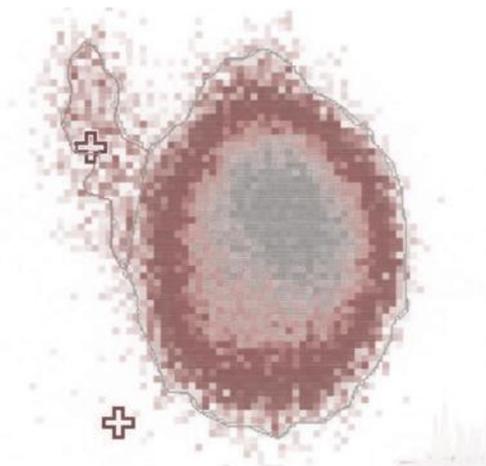


Abb. 1.4 Szintigramm der Schilddrüse nach Injektion von  $^{99m}_{43}\text{Tc}$  (Adenom linksseitig)

metastabile **Technetium**  $^{99m}_{43}\text{Tc}$  am häufigsten eingesetzt. Es geht in relativ kurzer Zeit durch  $\gamma$ -Strahlung in  $^{99}_{43}\text{Tc}$  über, das als weicher  $\beta$ -Strahler nicht mehr gefährlich ist und eine längere Halbwertszeit hat.

**Strahlentherapie:** Die Strahlentherapie wird hauptsächlich zur Behandlung maligner Erkrankungen eingesetzt. Mit der **externen** Strahlentherapie wird von außen versucht, eine maximale Schädigung des Tumorgewebes zu erreichen. Um jedoch das gesunde Gewebe zu erhalten, müssen dabei Einstrahlwinkel und Eindringtiefe optimiert werden.

Bei der **interstitiellen Radiotherapie** werden Radionuklide direkt in das Tumorgewebe eingebracht.

Bei der **metabolischen** Strahlentherapie werden Radionuklide wie z. B.  $^{131}_{53}\text{I}$  meistens intravenös verabreicht und so in den Metabolismus eingebracht. Sie konzentrieren sich dann im Tumorgewebe (also z. B. in der Schilddrüse, wo der Iod-Stoffwechsel stattfindet).

**Strahlenbelastung:** Der Mensch ist ständig einer geringen natürlichen Radioaktivität durch kosmische und terrestrische Strahlung ausgesetzt. Auch der menschliche Körper selbst besitzt eine Eigenstrahlung. Durch den Einsatz von Radionukliden in der Medizin, kerntechnische Anlagen, PC, TV, Flugverkehr und Tabakrauch tritt eine radioaktive Belastung auf, an die sich der menschliche Organismus jedoch gewöhnt hat. Erst stärkere Belastung wird kritisch.

Durch unkontrollierte Reaktionen in Atomreaktoren oder durch eine Atombombe können große Energiemengen freigesetzt werden. Dadurch entstehen Radioisotope, die wichtige Elemente im Körper ersetzen. So ersetzt  $^{137}_{55}\text{Cs}$  Kalium und  $^{90}_{38}\text{Sr}$  Calcium (beide Radioisotope haben eine sehr lange Halbwertszeit). Diese Isotope haben sich 1986 nach dem Unglück in Tschernobyl z. B. sehr stark in Maronen (Pilzsorte) angereichert, weshalb man auch heute noch von einem übermäßigen Genuss absehen sollte.



### Check-up

- ✓ **Machen Sie sich nochmals klar, aus welchen Elementarteilchen ein Atom besteht.**
- ✓ **Wiederholen Sie, welche wichtigen Eigenschaften die Elementarteilchen besitzen. Lernen Sie hierfür keine Zahlen auswendig, aber denken Sie an die Verhältnisse von Masse und Ausdehnung.**
- ✓ **Rekapitulieren Sie nochmals die Definitionen der Begriffe Kernladungszahl und Nukleonenzahl sowie die Symbolschreibweise.**
- ✓ **Wiederholen Sie die natürlichen radioaktiven Strahlungsarten und deren Charakteristika.**

## 1.3 Die Elektronenhülle



### Lerncoach

- **Im folgenden Kapitel lernen Sie Vorstellungen vom Bau der Elektronenhülle kennen. Um z. B. das wellenmechanische Atommodell im Detail zu verstehen, muss man sich mit den mathematischen und physikalischen Zusammenhängen beschäftigen. Für Sie ist es ausreichend, wenn Sie sich die grundlegenden Begriffe wie Orbital und Quantenzahlen und deren Aussagen merken (s. u.).**
- **Für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel (z. B. die Anordnung der Elemente im Periodensystem) ist es wichtig, dass Sie die Elektronenkonfiguration angeben können.**

### 1.3.1 Vorbemerkung

Für das Verständnis chemischer Reaktionen interessieren uns weniger die Vorgänge im Kern als vielmehr die Veränderungen in der Elektronenhülle. Die Elektronen, die sich in der Atomhülle befinden, sind für chemische Bindungen, chemische Reaktionen und Strahlungsabsorption maßgebend.

### 1.3.2 Das Bohr'sche Atommodell

Mit der Erkenntnis, dass Atome Elektronen enthalten, mussten Vorstellungen entwickelt werden, wie diese Elektronen angeordnet sind. Während Thomson noch annahm, dass die Atome Masseteilchen darstellen, bei denen negativ geladene Elektronen in eine positiv geladene Grundmaterie eingebettet sind, schloss Rutherford aus seinen Versuchen zur Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an einer dünnen Goldfolie, dass ein Atom ein positives Massezentrum und eine negativ geladene Atomhülle besitzen muss, in der die Elektronen auf Bahnen ähnlich den Planeten den Kern umkreisen. Vom Standpunkt der klassischen Physik aus ist diese Anordnung instabil, denn auf gekrümmten Bahnen kreisende Teilchen geben ihre Energie als elektromagnetische Strahlung ab. Schließlich müssten sie in den Kern fallen.

Dieses Modell wurde 1913 durch Bohr anhand von Ergebnissen aus der Analyse von Spektrallinien weiterentwickelt. Er verwendete ebenfalls die Vorstellung von Kreisbahnen, vertrat aber die Meinung, dass sich die Elektronen nicht auf beliebigen, sondern nur ganz bestimmten, diskreten (discretus lat. abgesondert, getrennt) Bahnen strahlungsfrei bewegen. Der Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen zwei solchen Bahnen beträgt:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h \cdot \nu.$$

( $h$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Frequenz).

Durch die Festlegung auf konkrete Bahnen, die man auch als „Quantelung“ bezeichnet, konnte das Auftreten diskreter Atomspektren erklärt werden. Sie entstehen durch Anregung von Valenzelektronen, die dadurch auf höhere Bahnen gelangen. Unter Energieabgabe erfolgt der Übergang in die ursprünglichen Bahnen. Mithilfe des Bohr'schen Modells wurde die Linienfolge des Wasserstoffspektrums physikalisch interpretiert. Auch die Entstehung der

kurzwelligen Röntgenstrahlung kann durch dieses Modell als Folge von Elektronenübergängen in inneren Bahnen verstanden werden.

Wie jedes Modell hat auch dieses seine Grenzen. Es versagte bei der Interpretation von Spektren der Atome, die mehr als ein Elektron haben.

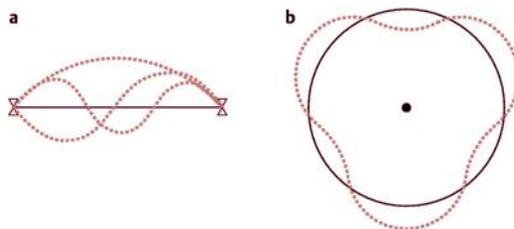
### 1.3.3 Das wellenmechanische Atommodell

#### 1.3.3.1 Der Welle-Teilchen-Dualismus

Elektronen weisen zum einen Welleneigenschaften auf und zum anderen verhalten sie sich wie kleine Partikel. Damit erreichen wir die Grenze unseres an die Gesetze der klassischen Physik gewöhnten Vorstellungsvermögens. Wenn nicht zwangsläufig erforderlich, werden wir daher auf der Vorstellung vom **Elektron als Teilchen**, das sich auf einer Bahn bewegt, aufbauen. Aber an dieser Stelle müssen wir auch über das **Elektron als Welle** sprechen: Das Elektron ist dann stabil, wenn sich die Elektronenwelle nicht verändert, d.h. wenn es sich also um eine stehende Welle handelt.

Solche stehenden Wellen kennen Sie aus der Musik. Wenn eine Saite auf beiden Seiten fest eingespannt ist, können Sie für kurze Zeit stabile Schwingungen mit einer ortsfesten Schwingungsphase erzeugen. Sie stellen nichts anderes dar als reine Töne. Stellen wir uns den Umlauf eines Elektrons auf einer ebenen Bahn vor, muss der Wellenzug am Anfang wieder richtig anschließen, da sonst keine zeitliche Stabilität erreicht wird (**Abb. 1.5**).

In der Quantentheorie verwendet man zur Beschreibung der Elektronenbewegungen daher auf Vorschlag von Schrödinger bestimmte Differenzialgleichungen und sucht als erlaubte Elektronenzustände diejenigen Lösungen heraus, die zu zeitlich unveränderlichen Schwingungen führen, den so genann-



**Abb. 1.5** Die Eigenschwingungen einer Saite (a) und die schematisierte Eigenschwingung einer Elektronenwelle auf einer Kreisbahn (b)

ten Eigenwerten. Hierzu zählen ganz bestimmte Funktionen, die als Eigenfunktionen bezeichnet werden. Natürlich sind die tatsächlichen Verhältnisse und deren mathematische Beschreibung sehr viel komplizierter, denn die Elektronen schwingen nicht längs einer eindimensionalen Bahn, sondern in den drei Dimensionen des Raumes.

### 1.3.3.2 Die Unbestimmtheitsbeziehung

Nach Heisenberg ist es überdies unmöglich, den Impuls  $p = m \cdot v$  ( $m =$  Masse,  $v =$  Geschwindigkeit) und den Ort eines Elektrons gleichzeitig zu bestimmen. Um ein Elektron zu orten, benötigt man sehr kurzwelliges Licht. Dieses hat jedoch eine hohe Frequenz und ist sehr energiereich. Wenn es das Elektron trifft, wird seine Geschwindigkeit verändert, und das wirkt sich wegen der kleinen Masse atomarer Objekte sofort auf den Impuls aus. Für gewöhnliche Objekte gilt diese Unbestimmtheitsbeziehung zwar auch, aber wegen der vergleichsweise großen Masse hat die Einwirkung von energiereichem Licht auf den Impuls dieser Objekte keine Bedeutung.

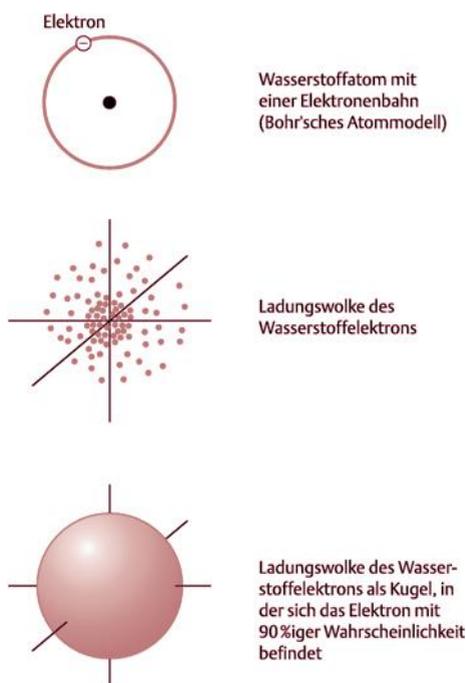
#### MERKE

Für Elektronen können wir folglich nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit einen bestimmten Ort angeben, an dem es im Atom anzutreffen ist.

### 1.3.3.3 Die Orbitale

Die wellenmechanische Beschreibung des Elektrons entspricht der Vorstellung einer über das Atom verteilten **Elektronenwolke**. Die Gestalt der Elektronenwolke gibt den Raum an, in dem sich das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit aufhält. **Abb. 1.6** zeigt die Elektronenwolke des Wasserstoffatoms im Grundzustand: Sie ist kugelsymmetrisch. An den Stellen mit großer Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat die Ladungswolke eine größere Dichte, die Sie anhand der größeren Punktdichte erkennen können. Die Ladungswolke hat nach außen keine scharfen Grenzen. Man wählt willkürliche Grenzflächen (z. B. eine Kugel, die mit 90%iger Wahrscheinlichkeit die Ladung des Elektrons enthält). Mit einer gewissen, wenn auch geringen Wahrscheinlichkeit, kann sich das Elektron auch außerhalb der Kugel aufhalten.

Stellen Sie sich einfach vor, dass die Verteilungswolke einer Fotografie des sich bewegenden Elektrons ent-



**Abb. 1.6** Verschiedene Darstellungen des Elektrons eines Wasserstoffatoms im Grundzustand

spricht, das mit großer Belichtungsdauer aufgenommen wurde.

Diese räumliche Ladungsverteilung kann natürlich auch rechnerisch ermittelt werden, es ist aber ausreichend sich zu merken, dass das Elektron durch eine mathematische Funktion, die Wellenfunktion, beschrieben werden kann.

Das Quadrat der Wellenfunktion ist ein Maß der oben besprochenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einem bestimmten Volumenelement. Anstelle von Wellenfunktion ist auch der Begriff **Orbital** (orbis lat. Kreislinie, Kugel) üblich, der rein sprachlich die Verbindung zu den Bahnen der vorhergehenden Modelle aufrechterhält.

#### MERKE

Orbitale sind Wellenfunktionen. Das Quadrat dieser Wellenfunktionen gibt die Räume an, in denen sich das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit aufhält.

Bei der oben dargestellten kugelsymmetrischen Ladungsverteilung spricht man von **s-Orbitalen** ( $s =$

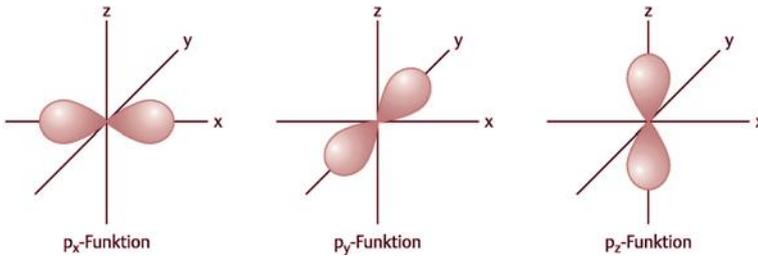


Abb. 1.7 Die räumliche Darstellung der p-Orbitale

Tabelle 1.7

Die Beziehung zwischen den Quantenzahlen						
Hauptquantenzahl n (Schale)	Nebenquantenzahl l	Magnetquantenzahl m	Elektronenkonfiguration	Spinquantenzahl	Elektronen pro Orbital	Elektronen pro Schale (2n <sup>2</sup> )
1 (K)	0 (s)	0	1 s	± 1/2	2	2
2 (L)	1 (p)	0	2 s	± 1/2	2	8
		+1	2 p <sub>x</sub>	± 1/2	2	
		-1	2 p <sub>y</sub>	± 1/2	2	
3 (M)	1 (p)	0	2 p <sub>z</sub>	± 1/2	2	18
		+1	3 s	± 1/2	2	
		-1	3 p <sub>x</sub>	± 1/2	2	
	2 (d)	0	3 p <sub>y</sub>	± 1/2	2	
		+2	3 p <sub>z</sub>	± 1/2	2	
		+1	3 d <sub>xy</sub>	± 1/2	2	
		0	3 d <sub>xz</sub>	± 1/2	2	
	-1	3 d <sub>yz</sub>	± 1/2	2		
	-2	3 d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	± 1/2	2		
	-1	3 d <sub>z<sup>2</sup></sub>	± 1/2	2		

sharp). Es gibt auch andere Zustände des Elektrons im Wasserstoffatom, **p-, d- und f-Orbitale** (p = principal, d = diffus, f = fundamental; die Bezeichnungen s, p, d, f stammen aus der Spektroskopie). Die räumliche Darstellung der p-Orbitale, genauer gesagt, die Bereiche, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit größer als 90% ist, sehen Sie in **Abb. 1.7**.

### 1.3.3.4 Die Quantenzahlen

Es sind also immer nur bestimmte Elektronenzustände erlaubt. Diese Quantelung ist an bestimmte Zahlen gebunden, die **Quantenzahlen**.

- **Hauptquantenzahl:** Die Hauptquantenzahl **n** bestimmt die möglichen **Energieniveaus**. Dafür verwendet man auch den Begriff „**Schale**“, die mit den großen Buchstaben **K, L, M, N** bezeichnet werden. Die Energiewerte nehmen in dieser Reihenfolge zu. Durch die Hauptquantenzahl können immer 2 n<sup>2</sup> Elektronen beschrieben werden.

- **Nebenquantenzahl:** Die Nebenquantenzahl **l** nimmt Werte zwischen (n-1) und 0 an, sie beschreibt die **Gestalt der Orbitale**. Wenn **l = 0** ist, handelt es sich um ein **kugelsymmetrisches s-Orbital**. **p-Orbitale** sind durch **l = 1** charakterisiert. Man bezeichnet gelegentlich die energetisch äquivalenten Sätze der s-, p- und d-Orbitale als **Unterschalen**.
- **Magnetquantenzahl:** Auch die räumliche Orientierung der Orbitale ist gequantelt. Sie wird durch die Magnetquantenzahl **m** beschrieben, die die ganzzahligen Werte von -1 über 0 bis +1 annehmen kann.
- **Spinquantenzahl:** Die Spinquantenzahl (spin engl. drehen) kann die Werte +1/2 und -1/2 annehmen, sie beschreibt die **Eigenrotation des Elektrons**.

Zu den Beziehungen zwischen den Quantenzahlen s. **Tab. 1.7**.

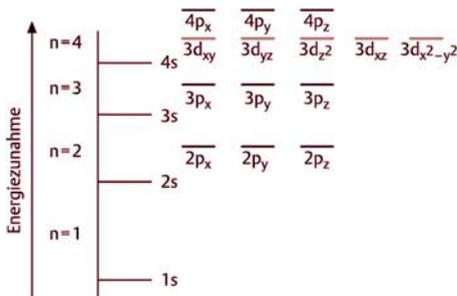


Abb. 1.8 Die verschiedenen Energieniveaus

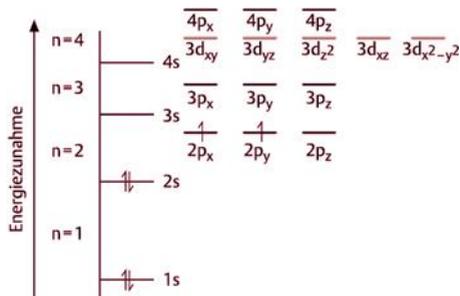


Abb. 1.9 Energieniveauschema für ein System mit 6 Elektronen

### 1.3.3.5 Die Elektronenkonfiguration

Wir wollen nun versuchen, diesen Orbitalen Elektronen zuzuordnen. Dabei muss das **Pauli-Prinzip** beachtet werden, nach dem Elektronen niemals in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Verständlicherweise beginnt man immer mit Zuständen niedrigster Energie. Diese Aufteilung gelingt leichter bei Verwendung einer schematischen Darstellung der erlaubten Elektronenzustände (Abb. 1.8).

Für ein Atom mit 5 Elektronen (= Boratom) ergibt sich folgende Verteilung: Durch das 1 s-Orbital können zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin beschrieben werden, so auch durch das 2 s-Orbital. Für das fünfte Elektron müssen wir ein 2 p-Orbital zur Beschreibung heranziehen. Vereinfachend wird oft gesagt, 2 Elektronen besetzen das 1 s-Orbital, 2 Elektronen das 2 s- und 1 Elektron besetzt das 2 p<sub>x</sub>-Orbital.

Kurz können wir diese Verteilung oder **Elektronenkonfiguration** so darstellen:

$$1s^2 2s^2 2p^1 \text{ oder genauer } 1s^2 2s^2 2p_x^1.$$

Die hochgestellten Zahlen geben an, wie viele Elektronen jeweils das angegebene Orbital besetzen, wobei sie sich in ihrer Spinquantenzahl unterscheiden müssen.

Wenn wir nun die 6 Elektronen des Kohlenstoffatoms verteilen möchten, zeigt Abb. 1.9, dass nicht klar ist, wo das 6. Elektron eingeordnet wird. Der **Hund'schen Regel** folgend müssen bei energetisch gleichen Orbitalen diese zuerst mit je einem Elektron besetzt werden. Erst dann erfolgt die Auffüllung mit einem zweiten Elektron.

Die Elektronenkonfiguration ist also:

$$1s^2 2s^2 2p^2 \text{ oder genauer } 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1.$$

Vergleichen Sie dies mit der schematischen Darstellung in Abb. 1.9. Die Pfeile symbolisieren Elektronen mit unterschiedlichem Spin.



**Wie Sie sehen, ist es nicht so schwierig, Elektronenkonfigurationen bei gegebener Elektronenanzahl aufzuschreiben. Da solche Konfigurationen weniger im Physikum, sondern eher in Klausuren abgefragt werden, formulieren Sie am besten gleich noch die Elektronenverteilung für 16 und für 20 Elektronen (Lösung s. S. 199). Seien Sie aufmerksam und schauen Sie die Darstellung der Energieniveaus genau an. Sie werden feststellen, dass das 4 s-Orbital energetisch günstiger ist als die 3 d-Orbitale. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis.**

Die Elektronenkonfiguration lautet also für 20 Elektronen (Calciumatom):

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2.$$

Erst bei 21 Elektronen (Scandiumatom) werden die 3 d-Orbitale benötigt:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1 \text{ oder } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2.$$

Die erste Darstellung beschreibt die Auffüllungsfolge, die zweite den nach dem Auffüllen erreichten Zu-

stand, bei dem dann das 4s-Orbital sozusagen nach außen „rutscht“. Als Außenelektronen werden in solchen Systemen, bei denen d-Orbitale aufgefüllt werden, gewöhnlich die äußeren s-Elektronen angesehen.

1



### Check-up

- ✓ Erklären Sie nochmals die Begriffe **Orbital** und **Quantenzahl** und machen Sie sich die **räumliche Darstellung der Orbitale** klar.
- ✓ Wenn noch nicht geschehen, üben Sie die **Angabe der Elektronenkonfiguration anhand einiger Beispiele** (s. o.).

## 1.4 Das Periodensystem der Elemente (PSE)



### Lerncoach

Die Kenntnis der **Gesetzmäßigkeiten im Periodensystem** ist eine wichtige Voraussetzung, um die **Eigenschaften und Reaktionen von Elementen bzw. Stoffen zu verstehen**. Diese **Gesetzmäßigkeiten erschließen sich Ihnen am besten, wenn Sie die Elektronenkonfiguration gut beherrschen**.

### 1.4.1 Die Einteilung im Periodensystem

(Eine Abbildung des heute verwendeten Periodensystems finden Sie auf der Umschlagseite.)

Elemente, deren Atome analoge Elektronenkonfigurationen besitzen, haben auch ähnliche Eigenschaften. Sie werden zu **Gruppen** zusammengefasst und bilden die **senkrechten Spalten** des PSE. Wegen der vergleichbaren Eigenschaften hat man den Gruppen auch Namen gegeben (Chalkogene, Halogene etc.).

Die **waagerechten Reihen** nennt man **Perioden**, sie entsprechen den auf S. 14 besprochenen Schalen.

Zur Nummerierung der Gruppen sind mehrere Bezeichnungen im Gebrauch. Die Durchnummerierung von 1 bis 18 wird von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) empfohlen, dabei geht der Zusammenhang zwischen der mit römischer Ziffer gekennzeichneten Gruppennummer in der alten Kennzeichnung und der Anzahl der Valenzelektronen allerdings verloren. Die alte Kennzeichnung nummerierte von I bis VIII und trennte durch

die Buchstaben A und B die **Haupt-** von den **Nebengruppenelementen**.

Die Nebengruppenelemente können wir aber anhand der Elektronenkonfiguration gut einordnen. Wenn Sie nämlich beim Verteilen der Elektronen zuletzt d-Orbitale benötigen, handelt es sich um ein Nebengruppen- oder Übergangselement (z. B. Scandium).

Bei höheren Ordnungszahlen treten f-Orbitale auf. Wenn diese zuletzt besetzt werden, spricht man ebenfalls von Nebengruppenelementen. Zu ihnen gehören die Lanthanoide und Actinoide. Da diese jedoch medizinisch von untergeordneter Bedeutung sind, sollen sie hier nicht weiter besprochen werden.

### MERKE

Bei den Hauptgruppenelementen werden die s- und p-Orbitale besetzt. Die übrigen Orbitale sind leer oder vollständig gefüllt.

Bei den Atomen von Nebengruppenelementen erfolgt die Auffüllung von d- und f-Orbitalen.

Die chemische Ähnlichkeit der Elemente einer Hauptgruppe ist eine Folge der identischen Valenzelektronenkonfiguration, d. h., die Anzahl der Elektronen auf der äußersten Schale ist gleich.

### 1.4.2 Die Periodizität der Eigenschaften

Der **Atomradius** innerhalb einer Periode (= waagerechte Reihen) nimmt ab. Das hängt mit der Zunahme der positiven und negativen Ladungen zusammen, die zu einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Protonen führt. Innerhalb einer Gruppe (= senkrechte Spalten) nimmt der Atomradius zu, denn mit jeder neuen Periode muss eine neue „Schale“ berücksichtigt werden.

Die Elektronenaffinität ist die Energie, die frei wird, wenn ein Elektron aus dem Unendlichen in das tiefste freie Orbital eingebaut wird. Dabei entsteht ein Anion. Diese Energie ist bei Atomen auf der rechten Seite des Periodensystems am größten. Deshalb nimmt die Elektronenaffinität von links nach rechts zu. Innerhalb einer Gruppe sinkt mit der Zunahme der Größe der Atome die Elektronenaffinität. Die Elektronenaffinität darf nicht mit der **Elektro-negativität** verwechselt werden, die im Zusammenhang mit Verschiebungen der Elektronendichte

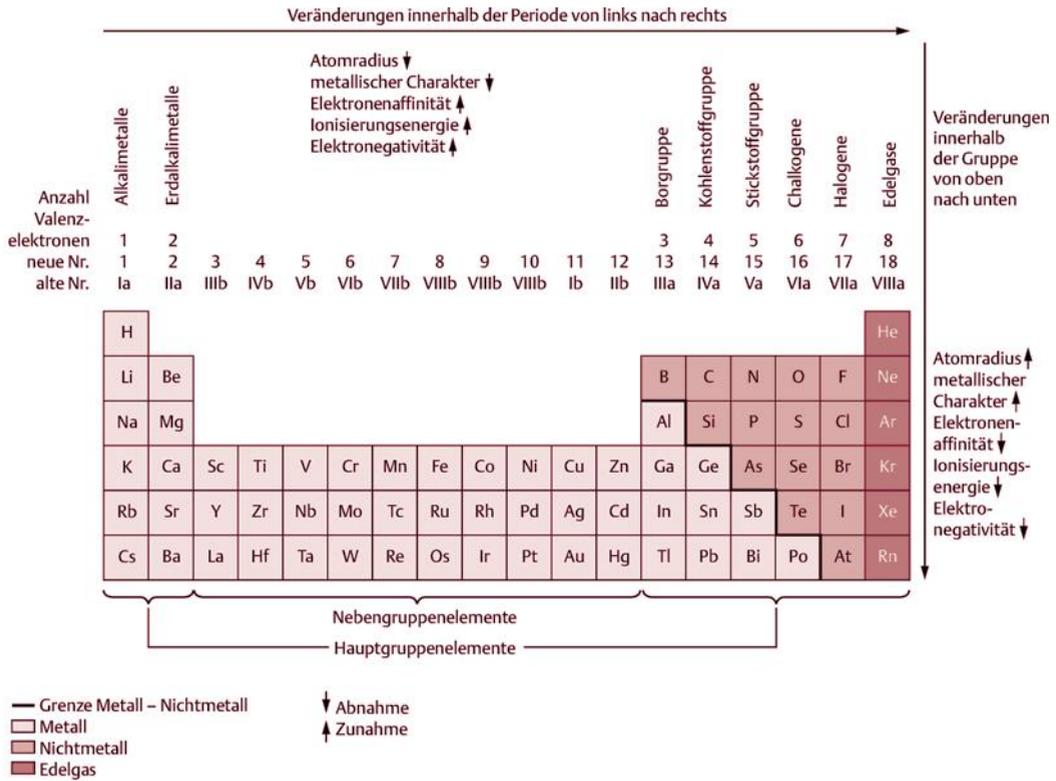


Abb. 1.10 Der Aufbau und die Gesetzmäßigkeiten im PSE

(s.S. 29) in kovalenten Bindungen (s.S.26) definiert wird. Diese Größe ist nicht elementspezifisch. Sie hängt vom Bindungszustand und vom Bindungspartner ab. Die im PSE angegebenen Elektronegativitätswerte beziehen sich auch auf bestimmte kovalente Bindungen. Auch für diese Werte gilt, dass sie innerhalb einer Periode von links nach rechts zunehmen und innerhalb einer Gruppe abnehmen.

Die **Ionisierungsenergie** ist die Energie, die man benötigt, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital eines Atoms zu entziehen. Dabei bildet sich ein Kation. Die Ionisierungsenergie ist in der 1. und 2. Hauptgruppe sehr klein und nimmt innerhalb einer Periode zu. Dies kann man sich anhand der Elektronenkonfiguration gut verdeutlichen: Atome der 1. und 2. Gruppe erreichen durch die Abgabe von einem Elektron oder zwei Elektronen die Konfiguration des vorhergehenden Edelgases. Edelgase haben eine vollständig besetzte äußere Schale, was energetisch

sehr günstig ist (s.S.23). Analoge Überlegungen gelten für die Elektronenaffinität. Innerhalb einer Gruppe nimmt die Ionisierungsenergie ab, da durch den zunehmenden Atomradius die Valenzelektronen immer weiter vom Kern entfernt und damit weniger stark gebunden sind.

Aus diesen Zusammenhängen leitet man Aussagen zur höchstmöglichen Oxidationszahl (s.S.69) und zum Metall- und Nichtmetallcharakter ab (Abb. 1.10).

### 1.4.3 Kurzinformationen zu wichtigen Gruppen mit ihren Elementen

Nachfolgend sind in tabellarischer Form einige Informationen zu den Hauptgruppenelementen, zu ausgewählten Nebengruppenelementen und deren Verbindungen aufgeführt. Elemente, die in lebenswichtigen Naturstoffen vorhanden sind und/oder von biochemischen, pharmakologischen oder toxikologischen Interesse sind, wurden hervorgehoben.



**Bitte lernen Sie die folgenden Tabellen nicht auswendig. Sie sollen Ihnen lediglich die Bedeutung der Chemie für die Medizin verdeutlichen. Bei medizinisch bedeutsamen Elementen merken Sie sich bitte das entsprechende Symbol (= fett hervorgehoben).**

1

Beachten Sie bitte, dass sich die Angaben zum Vorkommen immer auf die Atomart beziehen. Wenn der menschliche Organismus also 1,4 g Silicium enthält, bedeutet das nicht etwa den reinen Stoff Silicium, sondern nur die Atomart Si, die in Verbindungen mit anderen Elementen vorliegt.

#### 1.4.3.1 Die Alkalimetalle

Name	Symbol	Vorkommen	Bedeutung
Lithium	<b>Li</b>	kommt in Verbindungen zu 0,006 % in der oberen Erdkruste vor	Einige Verbindungen besitzen antidepressive Wirkung
Natrium	<b>Na</b>	kommt in gebundener Form zu 2,63 % in der oberen Erdkruste vor	Natriumionen sind die wichtigsten Kationen des Extrazellularraums. Sie sind wichtig für den Aufbau des osmotischen Drucks, die Aktivierung von Enzymen, Nervenleitung und Muskeleerregung
Kalium	<b>K</b>	kommt in gebundener Form zu 2,41 % in der Erdkruste vor	Kaliumionen sind die wichtigsten Ionen des Intrazellularraumes und die Antagonisten der Natriumionen Besondere Bedeutung haben Kaliumverbindungen als Dünger
Rubidium	Rb	kommt in gebundener Form zu 0,03 % in der Erdkruste vor	Der menschliche Organismus enthält ca. 0,32 g Rubidium, dessen physiologische Funktion nicht ausreichend geklärt ist
Cäsium	Cs	kommt in gebundener Form zu 0,0007 % in der Erdkruste vor	$^{137}_{55}\text{Cs}$ spielt in der Strahlentherapie eine Rolle
Francium	Fr	Vorkommen nur als radioaktive Isotope mit kurzer Halbwertszeit	

#### 1.4.3.2 Die Erdalkalimetalle

Name	Symbol	Vorkommen	Bedeutung
Beryllium	Be	nur in Verbindungen zu etwa 0,006 % in der Erdkruste	Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch. Bei der Berylliose kommt es durch chronische Inhalation von Beryllium und seinen Verbindungen zu einer Lungenfibrose
Magnesium	<b>Mg</b>	nur in Verbindungen zu etwa 1,95 % in der Erdkruste, ein erwachsener Mensch hat etwa 30 g chemisch gebundenes Magnesium	Magnesium ist das zweitwichtigste intrazelluläre Kation und ein wichtiger Katalysator vieler Reaktionen. Es ist außerdem Bestandteil des Chlorophylls Magnesiumverbindungen kommen u. a. bei bestimmten Herzrhythmusstörungen, zur Wehenhemmung, bei Sodbrennen und Obstipation zum Einsatz
Calcium	<b>Ca</b>	nur in Verbindungen zu etwa 3,63 % in der Erdkruste	Calcium ist für die Pflanzen- und Tierwelt von großer Bedeutung. Es wird für Knochen, Gehäuse und Schalen genauso benötigt wie für die Zellwandbildung, die Zellteilung, die Muskelkontraktion und die Blutgerinnung
Strontium	Sr	nur in Verbindungen zu etwa 0,03 % in der Erdkruste	Strontiumverbindungen sind ungiftig, sie reichern sich aber in Knochen und Zähnen an. Das radioaktive Isotop $^{90}_{38}\text{Sr}$ führt zu Knochensarkomen
Barium	<b>Ba</b>	nur in Verbindungen zu 0,04 % in der Erdkruste	Bariumsulfat dient als Röntgen-Kontrastmittel, da es sehr schwer löslich ist. Leichtlösliche Verbindungen sind sehr giftig
Radium	Ra	Vorkommen nur als radioaktive Isotope, Anteil in der Erdkruste nur $7 \cdot 10^{-12}$ %	Ra wird in der Strahlentherapie eingesetzt

## 1.4.3.3 Die Borgruppe (Erdmetalle)

Name	Symbol	Vorkommen	Bedeutung
Bor (Halbmetall)	<b>B</b>	nur in Sauerstoffverbindungen zu 0,001 % in der Erdkruste	Bor ist für Pflanzen ein wichtiges Spurenelement, für Tiere und Mikroorganismen scheint es entbehrlich zu sein
Aluminium (Metall)	<b>Al</b>	nur in Verbindungen zu 8,13 % in der Erdkruste, der menschliche Körper enthält 50–150 mg gebundenes Aluminium	Wichtiges Gebrauchsmetall, hohe Aluminiumgehalte in der Nahrung können Arteriosklerose fördern und den Phosphatstoffwechsel stören. Eine Lösung von essigsaurer Tonerde (Aluminiumacetat) spielte früher eine Rolle für adstringierende, kühlende Umschläge, für Spülungen und zum Gurgeln
Gallium (Metall)	<b>Ga</b>	nur in Verbindungen zu 0,0015 % in der Erdkruste	Gallium spielt in der Technik eine Rolle als Halb- und Supraleiter
Indium (Metall)	<b>In</b>	nur in Verbindungen zu etwa 0,00001 % in der Erdkruste	Indium wird für Dentallegierungen verwendet
Thallium (Metall)	<b>Tl</b>	nur in Verbindungen zu etwa 0,00001 % in der Erdkruste	Tl und Tl-Verbindungen sind stark toxisch (früher in Enthaarungspräparaten enthalten)

## 1.4.3.4 Die Kohlenstoffgruppe

Name	Symbol	Vorkommen	Bedeutung
Kohlenstoff	<b>C</b>	ungebunden Vorkommen als Graphit, Diamant oder Kohle, zu 0,087 % in der Erdkruste enthalten, die Atmosphäre enthält in gebundener Form $720 \cdot 10^9$ t, die lebende pflanzliche Biomasse $830 \cdot 10^9$ t Kohlenstoff	Kohlenstoff und seine Verbindungen sind die Träger aller Lebenserscheinungen auf der Erde
Silicium (Halbmetall)	<b>Si</b>	zu 25,8 % in der Erdkruste enthalten, ist das zweithäufigste Element, der menschliche Organismus enthält ca. 1,4 g Silicium (Erwachsener)	Silicium spielt wahrscheinlich als Spurenelement für die Bildung von Knochen und Bindegewebe eine große Rolle. Siliciumorganische Verbindungen werden als Pharmaka eingesetzt. In der Halbleitertechnik und für Solarzellen ist es von großer Bedeutung
Germanium (Metall)	<b>Ge</b>	zu 0,00056 % in der Erdkruste enthalten	Germanium wird für die Produktion von Leuchtdioden und Solarzellen benötigt
Zinn (Metall)	<b>Sn</b>	zu 0,0035 % in der Erdkruste enthalten	Metallisches Zinn gilt als ungiftig. Es scheint ein essenzielles Spurenelement zu sein, denn bei einem Mangel werden u. a. Appetitlosigkeit, Haarausfall und Akne beobachtet. Einige zinnorganische Verbindungen werden als Fungizide und Desinfektionsmittel verwendet
Blei (Metall)	<b>Pb</b>	zu 0,0018 % in der Erdkruste enthalten	Blei und seine Verbindungen sind giftig. Eine Bleivergiftung äußert sich u. a. durch Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Koliken, Ablagerungen von Bleisulfid am Zahnrand

## 1.4.3.5 Die Stickstoffgruppe

Name	Symbol	Vorkommen	Bedeutung
Stickstoff	N	Stickstoff ist zu 0,03 % in der Erdkruste, der weitaus größte Teil jedoch in der Lufthülle enthalten. 3 % des Körpergewichts des Menschen sind gebundener Stickstoff.	Elementarer Stickstoff hat keine physiologische Wirkung. Das Ersticken in einer Stickstoffatmosphäre beruht auf Sauerstoffmangel. Aufgrund seiner geringen Reaktivität wird es als Inert- und Schutzgas und als Treibmittel für Sprays eingesetzt. Es ist Bestandteil von Eiweißen, Nukleinsäuren und Coenzymen. Stickstoffverbindungen sind wichtige Düngemittel
Phosphor	P	zu 0,1 % in der Erdkruste enthalten, der menschliche Organismus enthält ca. 700 g P (Erwachsener), wobei 600 g davon in der Knochensubstanz gebunden sind	Phosphor ist als Phosphat in Knochen, als Ester in der DNA und in den Phospholipiden gebunden. Weißer Phosphor führt aufgrund seiner hohen Reaktivität bei oraler Einnahme zu schweren Vergiftungserscheinungen. Er entzündet sich an der Luft selbst und kann zu schweren Verbrennungen führen
Arsen (Halbmetall)	As	zu $5,5 \cdot 10^{-4}$ % gediegen und gebunden in der Erdkruste enthalten	Arsen ist in allen organischen Geweben enthalten, wobei seine Rolle als Spurenelement nicht bis ins letzte Detail geklärt ist. Viele Arsenverbindungen sind giftig und spielten bei Mordfällen eine große Rolle
Antimon (Metall)	Sb	zu 0,0001 % in der Erdkruste enthalten, gelegentlich gediegen	Antimonverbindungen sind giftig, rufen aber oft einen Brechreiz hervor. Zu diesem Zweck wurde früher Brechweinstein, eine Antimonverbindung der Weinsäure, verwendet. Gelegentlich werden Antimonpräparate zur Therapie von Protozoen-Erkrankungen eingesetzt, Nebenwirkungen begrenzen jedoch den Einsatz
Bismut (Metall)	Bi	zu 0,00002 % in der Erdkruste gediegen und gebunden enthalten	Bismutverbindungen haben eine adstringierende, antiseptische und diuretische Wirkung, die seit dem Altertum bekannt ist. Nebenwirkungen haben die Verwendung aber stark eingeschränkt

## 1.4.3.6 Die Chalkogene

Name	Symbol	Vorkommen	Bedeutung
Sauerstoff	O	zu 49,5 % in der Erdkruste gebunden enthalten, außerdem in der Erdatmosphäre und in der Wasserhülle	Sauerstoff ist für die Mehrzahl der Organismen zur Aufrechterhaltung energieliefernder Umsätze wie der Atmung lebensnotwendig. Der Mensch kann sauerstoffarme Gemische mit 8 % Sauerstoff gerade noch verwerten, bei nur 7 % tritt Bewusstlosigkeit ein, bei 3 % Ersticken. Reiner Sauerstoff kann nur bei Unterdruck ohne Schaden aufgenommen werden. Ozon, eine dreiatomige Sauerstoffverbindung, hat desinfizierende Wirkung, bei zu hohen Konzentrationen schädigt es die Atemwege
Schwefel	S	zu 0,05 % in der Erdkruste elementar und in gebundener Form enthalten, der menschliche Organismus enthält ca. 175 g gebundenen Schwefel.	Schwefel ist ein wichtiges in Aminosäuren, Coenzymen und Vitaminen enthaltenes Element. Schwefelpulver und -salbe haben desinfizierende Wirkung
Selen	Se	zu $9 \cdot 10^{-6}$ % in der Erdkruste enthalten	Selen ist ein essenzielles Spurenelement, es schützt Proteine vor Oxidation. Mit Selenmangel könnten Rheumatismus und grauer Star in Verbindung stehen
Tellur (Halbmetall)	Te	zu $10^{-7}$ % in der Erdkruste enthalten	Tellur wird für Legierungen als Glas-Keramik-Farbstoff benötigt. Tellurpräparate spielen in der Homöopathie eine Rolle.
Polonium (Metall)	Po	kommt nur in Form radioaktiver Isotope vor	

## 1.4.3.7 Die Halogene

Name	Symbol	Vorkommen	Bedeutung
Fluor	F	zu 0,065 % nur gebunden in der Erdkruste enthalten, im menschlichen Organismus etwa 800 mg in Zahnschmelz und Dentin, in Knochen, Blut, Magensaft, Schweiß	Die kontrollierte Fluorzufuhr ist ein wirksamer Schutz vor Karies. Die Knochenverfestigung durch Fluor nutzt man in der Therapie von Osteoporose aus, Überdosierungen führen aber zu Verdickung und Versteifung der Gelenke. Fluororganische Verbindungen können O <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> transportieren und spielen deshalb eine Rolle als Blutersatzmittel
Chlor	Cl	zu 0,03 % chemisch gebunden in der Erdkruste enthalten	Chlorgas zerstört tierisches und pflanzliches Gewebe durch Oxidation, Substitution von Wasserstoff oder Chloraddition an Doppelbindungen. Darauf beruht auch die desinfizierende Wirkung von Chlorwasser. Chloridionen sind lebensnotwendig für die im Organismus bestehenden Säure-/Base-Gleichgewichte, den Wasserhaushalt und die Nieren- und Magensekretion. Salzsäure (die wässrige HCl-Lösung) ist zu 0,3 bis 0,5 % im Magensekret enthalten
Brom	Br	zu 0,0003 % chemisch gebunden in der Erdkruste enthalten	Elementares Brom ist extrem ätzend. Brompräparate spielen als Sedativa eine Rolle. Silberbromid findet als lichtempfindliche Substanz auf Filmen und Fotopapier Verwendung
Iod	I	kommt in der Natur nur in Spuren vor	Iodtinktur ist eine alkoholisch-wässrige Lösung von I <sub>2</sub> und KI (Kaliumiodid) und wird als Desinfektionsmittel eingesetzt. Das mit der Nahrung aufgenommene Iod wird in der Schilddrüse gespeichert und dort zur Synthese des Schilddrüsenhormons Thyroxin benutzt. Bei Iodmangel kommt es zu Störungen der Schilddrüsenfunktion (evtl. mit Kropfbildung)
Astat	At	kommt nur in Form radioaktiver Isotope vor	Astatisotope werden zur lokalen Bestrahlung und in Form markierter Präparate als Radiopharmaka benutzt

## 1.4.3.8 Die Edelgase

Edelgase sind außerordentlich reaktionsträge. Edelgasverbindungen sind erst seit den 60-er Jahren des 20. Jahrhunderts bekannt.

Name	Symbol	Vorkommen <sup>1</sup>	Bedeutung
Helium	He	kommt am häufigsten in Erdgasen vor	Helium wird als Füllung für Luftschiffe und Ballons, aber auch als Taucherluft verwendet
Neon	Ne	zu 0,0012 % in der Luft	Füllgas für Leuchtstoffröhren
Argon	Ar	zu 1,286 % in der Luft	Füllgas für Glühlampen, Schutzgas bei Reaktionen, die unter Sauerstoffausschluss ablaufen
Krypton	Kr	zu $3 \cdot 10^{-4}$ % in der Luft	Füllgas für Glühlampen
Xenon	Xe	zu $4 \cdot 10^{-5}$ % in der Luft	wichtiges Narkosegas, Füllgas für Glühlampen
Radon	Rn	eines der seltensten Elemente der Erdrinde	Bade- und Trinkkuren mit radonhaltigem Heilwasser gegen Schmerzen und Entzündungen

<sup>1</sup>Die Prozentangaben sind Masseprozent.

## 1.4.3.9 Ausgewählte Nebengruppenelemente

Name	Symbol	Vorkommen	Bedeutung
Chrom	<b>Cr</b>	zu 0,02% in der Erdkruste gebunden enthalten	Chrom ist ein wichtiges Spurenelement für den Glucosostoffwechsel. Chrom in Verbindungen mit der Oxidationsstufe 6 ist ein starkes Oxidationsmittel und sehr giftig
Mangan	<b>Mn</b>	zu 0,1% in der Erdkruste gebunden enthalten, im menschlichen Organismus etwa 20 mg in den Mitochondrien, im Zellkern und in den Knochen	Mangan ist ein Spurenelement, das die Biosynthese von Cholesterin stimuliert sowie für Blutgerinnung und Atmungskette von Bedeutung ist. Besonders manganreich sind z. B. Vollkornprodukte
Eisen	<b>Fe</b>	zu 5% in der Erdkruste enthalten, im gesamten Erdball wahrscheinlich zu 37%, damit wäre es das häufigste Element des Erdballs	Eisen ist nicht nur das wichtigste Gebrauchsmetall, es ist auch ein wichtiges Spurenelement. Es ist im roten Blut- und Muskelfarbstoff und in den Redoxsystemen der Enzymkomplexe der Atmungskette enthalten
Cobalt	<b>Co</b>	zu 0,002% in der Erdkruste enthalten	Cobalt ist ein wichtiges Spurenelement. Es ist z. B. im Vitamin B <sub>12</sub> gebunden, das für die Bildung der roten Blutkörperchen von großer Bedeutung ist
Nickel	<b>Ni</b>	zu 0,015% in der Erdkruste enthalten	Nickel hat wahrscheinlich als Spurenelement für den Kohlenhydratstoffwechsel Bedeutung. Für zahlreiche Nickelverbindungen ist ein toxisches, allergenes und/oder mutagenes Potenzial nachgewiesen worden
Kupfer	<b>Cu</b>	zu 0,007% in der Erdkruste enthalten, gelegentlich auch gediegen	Kupfer ist ein Spurenelement. Lösliche Kupfersalze sind starke Emetika, die aber wegen des vermuteten mutagenen und karzinogenen Potenzials nicht mehr benutzt werden.
Zink	<b>Zn</b>	zu 0,012% in der Erdkruste nur gebunden enthalten	Zink ist ein Spurenelement und spielt beim Alkoholabbau und bei der Genregulation eine Rolle.
Silber	<b>Ag</b>	zu 10 <sup>-6</sup> % in der Erdkruste gebunden und gediegen enthalten	Silber und seine Verbindungen besitzen eine stark antiseptische und antimykotische Wirkung
Cadmium	<b>Cd</b>	zu 5 · 10 <sup>-5</sup> % in der Erdkruste enthalten	Cadmium und seine Verbindungen sind vermutlich kanzerogen. Eine erhebliche Belastung tritt durch Zigarettenrauch auf. Es kann eine entzündliche Schleimhautdegeneration entstehen
Gold	<b>Au</b>	zu 4 · 10 <sup>-7</sup> % in der Erdkruste enthalten	Goldlegierungen spielen in der zahnärztlichen Praxis eine Rolle
Quecksilber	<b>Hg</b>	zu 5 · 10 <sup>-5</sup> % in der Erdkruste enthalten	Quecksilberdämpfe und viele Verbindungen sind stark toxisch. Aufgrund der bakteriziden und antiseptischen Wirkung wurden schwerlösliche Quecksilberverbindungen gegen Hauterkrankungen und Syphilis eingesetzt
Vanadium	<b>V</b>	zu 0,014% in der Erdkruste enthalten	Vanadium ist ein essenzielles Spurenelement für Pflanzen und Tiere, es stimuliert die Photosynthese und das Wachstum von Jungtieren. Vanadiumverbindungen sind als Zytostatika bei Leukämie wirksam
Technetium	<b>Tc</b>		Nur künstlich herstellbares Schwermetall, Einsatz als Radiopharmazeutikum, Korrosionsinhibitor für Eisen und Stahl, bemerkenswerter Katalysator
Platin	<b>Pt</b>	zu 5 · 10 <sup>-7</sup> % in der Erdkruste enthalten	Metallisches Platin wird für medizinische Geräte und Dentalwerkstoffe verwendet. Die Platinverbindung cis-Platin findet Einsatz als Zytostatikum z. B. bei bösartigen Hoden- oder Eierstocktumoren



### Check-up

Machen Sie sich nochmals die Ordnungsprinzipien des Periodensystems klar. Suchen Sie z. B. verschiedene Elemente heraus und vergleichen Sie den Atomradius oder die Elektronegativität anhand der Position im PSE.

## 1.5 Die chemische Bindung



### Lerncoach

In diesem Kapitel werden Sie lernen, mit welchen Modellen man die Verknüpfung von Atomen zu chemischen Verbindungen erklären kann. Häufig kann man dieses Zusammenhalten der Atome relativ einfach mit der Oktettregel begründen, die Sie gleich kennen lernen werden. Für genauere Betrachtungen benötigen wir aber, vor allem bei der Besprechung der Atombindung, quantenmechanische Ansätze, inklusive der Vorstellung von den Orbitalen (s. S. 13).

### 1.5.1 Der Überblick

Wechselwirkungen zwischen den Atomen können zu chemischen Bindungen führen. Die unterschiedlichen Arten chemischer Bindung bedingen differierende Stoffeigenschaften. Es gibt folgende Bindungsarten:

- metallische Bindung.
- Ionenbindung.
- Atombindung.
- koordinative Bindung.
- Wasserstoffbrückenbindung.
- van-der-Waals-Wechselwirkung.
- hydrophobe Wechselwirkung.

### 1.5.2 Die Oktettregel

Besonders stabil ist die Konfiguration der Edelgase, die 2 (Helium) oder 8 Außenelektronen aufweisen. Deshalb bilden Edelgase nur in beschränktem Umfang chemische Verbindungen. Unter der **Oktettregel** (Oktettprinzip) versteht man das Bestreben der Atome und Ionen, durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen bzw. durch Bindungsbildung diese Edelgaskonfiguration zu erreichen. Dieses Prinzip

wird allerdings nur bei den Atomen der 2. Periode des PSE einigermaßen streng befolgt.

### 1.5.3 Die metallische Bindung

Mehr als 75 % aller bekannten Elemente sind Metalle. Die Stufenlinie im Periodensystem (s. S. 17) markiert die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen (Metalle stehen in der unteren linken Ecke des PSE). Die Grenze ist aber fließend, da in Grenznähe die Elemente weder typische Metalle noch typische Nichtmetalle sind. In der Medizin sind reine Metalle von eher geringer Bedeutung. Tantal (Ta) wird für chirurgische Instrumente verwendet, Gold (Au) sowie die aus Zinn (Sn), Silber (Ag) und Quecksilber (Hg) bestehenden Amalgame spielen als Zahnfüllungen eine Rolle.

#### 1.5.3.1 Die Eigenschaften von Metallen

Metalle haben eine hohe **elektrische Leitfähigkeit** und eine ausgeprägte **Wärmeleitfähigkeit**. Der metallische Glanz ist für sie charakteristisch. Unter Krafteinwirkung sind sie verformbar.

#### 1.5.3.2 Das Bindungsmodell

Bei Metallen handelt es sich um Elementsubstanzen (s. S. 3). Wie also halten gleiche Atome zusammen und machen so die Eigenschaften der Metalle aus? Für unsere Zwecke genügt ein sehr einfaches Modell, das **Elektronengasmodell**: Da Metallatome eine niedrige Ionisierungsenergie (s. S. 17) besitzen, geht man davon aus, dass sich ein Gitter aus positiv geladenen Ionen bildet. Diese Kationen bezeichnet man auch als Atomrümpfe, zwischen diesen bewegen sich die Valenzelektronen wie eine Gaswolke frei hin und her (**Abb. 1.11**).

Diese **frei beweglichen Elektronen** erklären die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle. Die gute Verformbarkeit hängt damit zusammen, dass die Metallionen bei mechanischer Belastung in der Elektronenwolke eingebettet bleiben.

### 1.5.4 Die Ionenbindung

Natriumchlorid (NaCl, Kochsalz), Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Soda) und Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ , Bittersalz) sind Stoffe, denen Sie auch in der Medizin begegnen werden. Sie werden als **Ionenverbindungen** oder **Salze** bezeichnet (**Tab. 1.8**).

Tabelle 1.8

Formeln und Namen wichtiger Salze		
Formel	Name	Bedeutung/Anwendung
NaF	Natriumfluorid	in Zahnputzmitteln
NH <sub>4</sub> F	Ammoniumfluorid (Aminfluorid, Olafleur)	Bestandteil von Zahnpflegemitteln
NaHCO <sub>3</sub>	Natriumhydrogencarbonat (Natron, Natriumbicarbonat)	gegen Magenübersäuerung
FeSO <sub>4</sub>	Eisen(II)-sulfat	zur Eisentherapie bei Anämie
KNO <sub>3</sub>	Kaliumnitrat (Salpeter, Kalisalpeter)	für Kältemischungen, war für Schwarzpulver begehrt
NaNO <sub>2</sub>	Natriumnitrit	neben NaCl Bestandteil des Pökelsalzes
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Quecksilber(I)-chlorid (Kalomel)	früher als Diuretikum, Laxans, auch als Mittel bei Syphilis
HgCl <sub>2</sub>	Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat)	früher als Desinfektions- und Konservierungsmittel <sup>1</sup>
BaSO <sub>4</sub>	Bariumsulfat	Röntgenkontrastmittel
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ammoniumsulfat	Düngemittel
AgNO <sub>3</sub>	Silbernitrat (Höllenstein)	Antiseptikum, Adstringens, Ätzmittel
FeCl <sub>3</sub>	Eisen(III)-chlorid	Ätzmittel, zur Blutstillung
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Natriumdihydrogenphosphat	wichtiger Pufferbestandteil
CH <sub>3</sub> COONa	Natriumacetat	wichtiger Pufferbestandteil, früher als Diuretikum verwendet

<sup>1</sup>hat eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, die Bindungsverhältnisse sind eher kovalent (s. S. 26) als ionisch

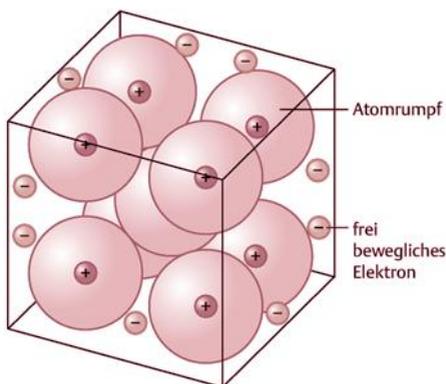


Abb. 1.11 Das Elektronengasmodell

Die Salze der Nahrung dissoziieren im Magen-Darm-Trakt in Ionen und erfüllen viele Aufgaben (z. B. Aufrechterhaltung der Elektroneutralität und eines definierten osmotischen Drucks, Potenzialbildung an Membranen, Nervenregung). Beispiele für medizinisch relevante Salze sind in Tab. 1.9 zu finden.

#### 1.5.4.1 Die Nomenklatur von Ionenverbindungen

Grundsätzlich wird **zuerst der Name des Kations** und **dann der Name des Anions** genannt.

Die Namen der meisten einatomigen **Kationen** werden vom deutschen Namen des entsprechenden Metalls abgeleitet. Falls mehrere Kationen eines Elementes möglich sind, wird die Ladung durch eine römische Zahl angegeben. Bei mehratomigen Kationen sind die Regeln nicht so einfach: Wenn mindestens eines der kovalent verknüpften Atome Wasserstoff ist, endet der Name des Kations auf **-onium** (vgl. Tab. 1.9).

Die Namen der **Anionen** leiten sich von der lateinischen Bezeichnung des Nichtmetalls ab, manchmal verkürzt sich der Name hierdurch. Bei einatomigen Anionen endet der Name auf **-id**. Bei mehratomigen Anionen, die Sauerstoffatome enthalten, sind die Endungen **-at** und **-it** üblich (Tab. 1.9).

#### 1.5.4.2 Die Eigenschaften von Ionenverbindungen

Diese Stoffe weisen völlig andere Eigenschaften als die Metalle auf. In festem Zustand leiten sie den elektrischen Strom nicht, aber in Schmelze und in

Tabelle 1.9

Die Namen wichtiger Kationen und Anionen					
Ion	Name	Ion	Name	Ion	Name
Na <sup>+</sup>	Natrium-	OH <sup>-</sup>	-hydroxid	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-phosphat
Cu <sup>+</sup>	Kupfer(I)-	CN <sup>-</sup>	-cyanid	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-carbonat
Cu <sup>2+</sup>	Kupfer(II)-	OCl <sup>-</sup>	-hypochlorit	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-hydrogencarbonat
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium-	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-chlorat	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-acetat
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Phosphonium-	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-perchlorat	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-oxalat
OH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Oxonium- (Hydronium)-	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-sulfit	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-chromat
Cl <sup>-</sup>	-chlorid	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-sulfat	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	-dichromat
O <sup>2-</sup>	-oxid	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-nitrit	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-manganat
S <sup>2-</sup>	-sulfid	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-nitrat	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-permanganat

Lösung. Wasserfreie Salze haben relativ hohe Schmelzpunkte und bilden spröde Kristalle.

**Kristalle** sind einheitlich zusammengesetzte Festkörper, deren Bausteine (Atome, Moleküle, Ionen) zu einem periodischen, dreidimensionalen Gitter angeordnet sind. Den Energiebetrag, der frei wird, wenn sich Ionen aus unendlicher Entfernung einander nähern und sich zu einem Ionenkristall anordnen, bezeichnet man als **Gitterenergie** (s.S.43).

#### 1.5.4.3 Die Bildung von Ionenverbindungen

Ionenverbindungen entstehen zwischen zwei Elementen, wenn sich deren Atome folgendermaßen charakterisieren lassen:

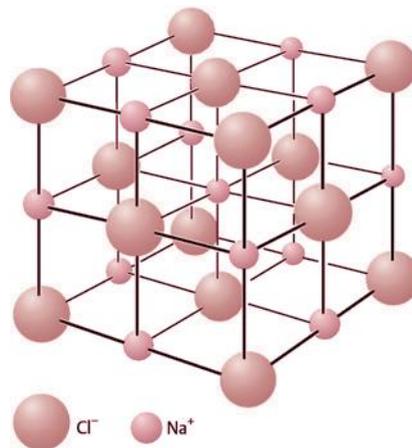
Die Atome des einen Elements haben eine **geringe Ionisierungsenergie** und geben leicht Elektronen ab. Dadurch erreichen sie eine Elektronenkonfiguration, bei der sich auf der äußersten Schale gerade 8 Elektronen befinden. Da dies für Edelgasatome charakteristisch ist, spricht man auch von der Oktettregel bzw. Edelgaskonfiguration (s.S.23). Solche Atome finden Sie vor allem in der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems, aber auch bei Nebengruppenelementen (3. bis 12. Gruppe).

Die Atome des anderen Elements haben eine hohe **Elektronenaffinität**, sie nehmen also leicht Elektronen auf. Dies gilt vor allem für Atome der 6. (16.) und 7. (17.) Gruppe, die also 6 oder 7 Außenelektronen haben. Durch die Aufnahme von zwei oder einem Elektron(en) erreichen auch diese Atome das **Elektronenoktett**.

Als einfachstes Beispiel dient die Reaktion von Natrium mit Chlor (**Abb. 1.12**).



**Abb. 1.12** Reaktion von Natrium mit Chlor



**Abb. 1.13** Schematische Darstellung des Natriumchloridgitters

Die Ionen ordnen sich im festen Zustand als **Ionenkristall** an (**Abb. 1.13**). Jedes Natriumion ist von 6 Chloridionen und jedes Chloridion von 6 Natriumionen umgeben. Die nächsten Nachbarionen haben immer die entgegengesetzte Ladung, deren Netto-Anziehung den Kristall zusammenhält. Die **elektrostatische Wechselwirkung** erfolgt in alle Richtungen des Raumes, sie ist **ungerichtet**.

In der Formelschreibweise der Ionenverbindungen wird die kleinste mögliche Kombination von Kationen und Anionen verwendet. Um einen elektrisch

Tabelle 1.10

Atomradien und Ionenradien				
Periode	HG-Nr.	Symbol	Atomradius in $10^{-12}$ m	Ionenradius in $10^{-12}$ m (in Klammern die Ionenladung)
2	1 (I A)	Li	152	60 (+1)
3	1 (I A)	Na	186	95 (+1)
4	1 (I A)	K	231	133 (+1)
2	2 (II A)	Be	112	31 (+2)
3	2 (II A)	Mg	160	65 (+2)
4	2 (II A)	Ca	197	97 (+2)
2	16 (VI A)	O	66	140 (-2)
3	16 (VI A)	S	104	184 (-2)
2	17 (VII A)	F	64	136 (-1)
3	17 (VII A)	Cl	99	181 (-1)
4	17 (VII A)	Br	114	195 (-1)
5	17 (VII A)	I	133	216 (-1)

neutralen Stoff zu erhalten, kommt auf ein einfach positiv geladenes Kation immer ein einfach negativ geladenes Anion. Also ist formal die kleinste Einheit NaCl, man spricht auch von **Formeleinheit**. Diese kleinsten Einheiten existieren natürlich nur gedanklich. Im Fall von Calciumchlorid wäre  $\text{CaCl}_2$  die kleinste Einheit, da auf das zweifach positiv geladene Calciumion  $\text{Ca}^{2+}$  aus Gründen der Elektroneutralität immer zwei einfach negativ geladene Chloridionen kommen müssen.

#### 1.5.4.4 Die Ionenradien

Durch die Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen ändert sich die Größe der Teilchen (Tab. 1.10). Kationen sind immer kleiner als die entsprechenden Atome, da formal die äußerste Schale nicht mehr besetzt ist. Anionen sind immer größer als die jeweiligen Atome, da zusätzliche Elektronen auch Raum beanspruchen. Natürlich bleiben aber die Relationen hinsichtlich der Änderung der Radien innerhalb einer Gruppe bestehen. Diese Aussage gilt nicht für Ionen in Lösung! Denn in Lösung lagern sich die polaren Wassermoleküle an die Ionen an, man spricht auch von einer Hydrathülle. Diese ist bei kleinen Kationen sehr groß. Deshalb ist ein hydratisiertes Natriumion größer als ein hydratisiertes Kaliumion. Dies hat Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit.

#### 1.5.5 Die kovalente Bindung (= Atombindung)

Chlor, Sauerstoff, aber auch Wasser oder Ethanol bestehen aus Molekülen. Die in diesen Stoffen vertretenen Atomarten (Elemente) besitzen oft eine große Elektronenaffinität, wobei gleich- und verschiedenartige Atome verknüpft sein können. Nachfolgend ist aufgeführt, wie die an der Bindung beteiligten Atome Edelgaskonfiguration erreichen.

##### 1.5.5.1 Das Modell von Lewis

Nach dem Modell von Lewis beruht die Bindung zwischen den Atomen auf gemeinsamen Elektronenpaaren (**Elektronenpaarbindung**).

In den Formeln nach Lewis **symbolisiert ein Punkt ein Elektron** und ein **Strich ein Elektronenpaar**. Jeder Partner stellt ein oder mehrere Valenzelektron(en) zur Paarbildung zur Verfügung. Die verbleibenden Elektronen fasst man paarweise zusammen und bezeichnet sie als **nichtbindende** oder **freie Elektronenpaare**. „Ungepaarte“ Elektronen werden als Punkt angegeben. Ein Atom darf immer nur über 4 gemeinsame Elektronenpaare verfügen. Ausnahmen sind lediglich ab der dritten Periode möglich. Atome, Ionen oder Moleküle mit mindestens einem „ungepaarten“ oder „einsamen“ Elektron werden als **Radikale** bezeichnet.

Tabelle 1.11

Lewisformeln		
Molekül	Valenzstrichformel der isolierten Atome	Valenzstrichformel des Moleküls
Wasserstoff	$\text{H} \cdot \cdot \text{H}$	$\text{H}-\text{H}$
Chlor	$\cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot$	$ \ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}} $
Kohlenstoffdioxid	$\cdot \ddot{\text{O}} \cdot \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \cdot \ddot{\text{O}} \cdot$	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
Distickstoffmonoxid	$\cdot \ddot{\text{N}} \cdot \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \cdot \ddot{\text{O}} \cdot$	$\text{N} \equiv \text{N} - \ddot{\text{O}}   \longleftrightarrow   \ddot{\text{N}} = \text{N} = \ddot{\text{O}}$

**MERKE**

Die Bindigkeit oder Bindungswertigkeit eines Atoms hängt davon ab, wie viele Elektronen ihm noch fehlen, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen.

So ist Wasserstoff einbindig, Sauerstoff zweibindig, Stickstoff dreibindig und Kohlenstoff vierbindig (Tab. 1.11).

**Wasserstoff** verfügt über ein Valenzelektron, zwischen zwei Wasserstoffatomen kann sich also gerade ein Elektronenpaar ausbilden. So erreicht jedes einzelne Atom die Konfiguration des Edelgases Helium, d. h. zwei Elektronen (Tab. 1.11).

**Chlor** besitzt 7 Valenzelektronen. Jeweils 6 Valenzelektronen können 3 freie Elektronenpaare bilden, das 7. Elektron steht für die Elektronenpaarbildung zur Verfügung. Da die Bindungselektronen immer beiden Atomen zugerechnet werden, erreichen beide Chloratome die nächste Edelgaskonfiguration, die einem Elektronenoktett entspricht. Dieses Elektronenoktett darf wie gesagt bei Elementen bis zur 3. Periode keinesfalls überschritten werden. Deshalb können auch nicht etwa zwei Bindungselektronenpaare zwischen den Chloratomen ausgebildet werden (Tab. 1.11).

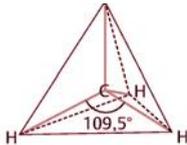
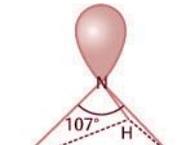
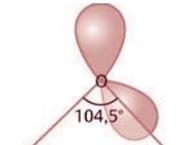
Die Lewisformel für **Kohlenstoffdioxid**  $\text{CO}_2$  ergibt sich folgendermaßen: C hat 4 Valenzelektronen, O hat 6 Valenzelektronen. Also stehen im Molekül  $2 \cdot 6 + 4$  Valenzelektronen zur Verfügung, die 8 Elektronenpaare bilden können. Unter Berücksichtigung des Elektronenoktetts ergibt sich die in Tab. 1.11 gezeigte Lewisformel.

Problematisch ist die Tatsache, dass sich für einige Teilchen verschiedene Lewisformeln aufstellen lassen (z. B. für **Distickstoffmonoxid**  $\text{N}_2\text{O}$  [Lachgas], Tab. 1.11). Keine dieser Grenzformeln beschreibt die Bindungsverhältnisse richtig. Die tatsächliche Elektronenverteilung liegt zwischen den beiden Möglichkeiten. Man spricht in diesem Fall von **Mesomerie** oder einem **mesomeren System**. Der Mesomeriepfeil  $\leftrightarrow$  bringt zum Ausdruck, dass beide Formeln nur Grenzfälle darstellen. Beachten Sie, dass alle mesomeren Grenzformeln die gleiche räumliche Anordnung der Atomkerne aufweisen müssen. Unterschiede dürfen nur in der Elektronenverteilung auftreten. Die in Tab. 1.11 angegebenen Ladungen sind Formalladungen und haben nichts mit Ionenladungen zu tun. Man erhält die Formalladung eines Atoms, indem man von der Anzahl der Valenzelektronen des freien Atoms die Zahl der freien Elektronen und die Hälfte der Zahl der Bindungselektronen des Atoms im Molekül abzieht. Zwei aneinander gebundene Atome sollten keine Formalladungen gleichen Vorzeichens haben. Solche mesomeren Grenzstrukturen werden nicht berücksichtigt. Am günstigsten ist es, wenn keine Formalladungen auftreten.

**MERKE**

Mesomere Grenzstrukturen werden uns noch oft begegnen. Es handelt sich immer um fiktive Grenzfälle. Der mesomere Zustand liegt zwischen den möglichen Grenzstrukturen, die einzeln nicht vorliegen. Diesen Zwischenzustand kann man sich als Überlagerung mehrerer Grenzstrukturen vorstellen.

Tabelle 1.12

Die Lewis-Formeln und die Anwendung des VSEPR-Modells			
Lewis-Formel			
Bindende Elektronenpaare am zentralen Atom	4	3	2
freie Elektronenpaare am zentralen Atom	0	1	2
Struktur	regelmäßiges Tetraeder Bindungswinkel H-C-H = 109,5° 	verzerrtes Tetraeder Bindungswinkel H-N-H = 107° 	verzerrtes Tetraeder Bindungswinkel H-O-H = 104,5° 

 **Üben Sie das Aufstellen von Lewis-Formeln anhand folgender Beispiele: Stickstoff, Chlorwasserstoff, Wasser, Methan, Carbonation (Lösung s. S. 199).**

#### 1.5.5.2 Das Elektronenpaarabstoßungsmodell

Lewis-Formeln lassen sich zwar recht einfach aufstellen, sind aber rein formal, da sie keine Aussage über den räumlichen Bau der Moleküle zulassen. Deshalb wurde das **Elektronenpaarabstoßungsmodell** (VSEPR = valence-shell electron-pair repulsion) entwickelt: Sich bindende und freie Elektronenpaare stoßen sich gegenseitig ab und nehmen deshalb eine Anordnung ein, bei der die Abstoßung möglichst gering ist.

In der Lewisformel für das Molekül CH<sub>4</sub> (Methan) steht das C-Atom im Zentrum. Vier Bindungselektronenpaare verbinden es mit den vier Wasserstoffatomen. Durch gegenseitige Abstoßung ordnen sich diese so an, dass sie einen möglichst großen Abstand voneinander haben. Dadurch ergibt sich für das Molekül die Raumstruktur eines Tetraeders, was experimentell bestätigt wurde.

Freie Elektronenpaare am zentralen Atom haben etwa den gleichen Einfluss auf den Bau des Moleküls wie Bindungselektronenpaare, sie beanspruchen aber einen etwas größeren Raum. Als Folge verringern sich die Winkel zwischen den Bindungselektronenpaaren etwas.

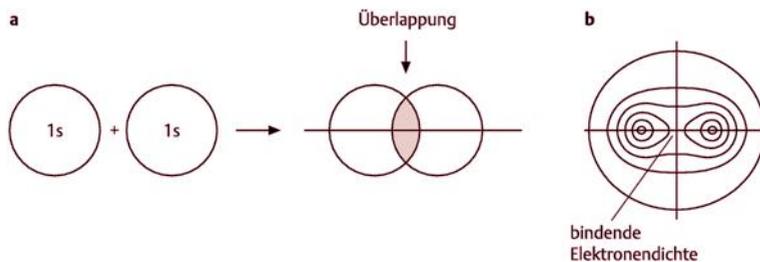
Das kann man an den Darstellungen für Wasser und Ammoniak im Vergleich zum Methan erkennen (Tab. 1.12).

Dieses Modell hat sich in der Chemie sehr stark durchgesetzt, weil es viele qualitative Aussagen erlaubt. Quantitative Abschätzungen sind hingegen deutlich schwieriger.

#### 1.5.5.3 Die quantenchemischen Bindungsmodelle

Im Gegensatz zur Ionenbindung kann die Atombindung nur quantenchemisch hinreichend erklärt werden. Es gibt zwei unterschiedliche Näherungsverfahren, die im Wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen kommen: die **Valenzbindungstheorie** (VB-Theorie) und die **Molekülorbitaltheorie** (MO-Theorie).

So wie man für einzelne Atome ein Energieniveauschema der einzelnen Atomorbitale aufstellt, formuliert man in der MO-Theorie für das Molekül als Ganzes ein Energieniveauschema der Molekülorbitale. Diese Molekülorbitale ergeben sich durch eine Linearkombination der Atomorbitale der an der Bindung beteiligten Atome. Zwei Atomorbitale kombinieren zu zwei Molekülorbitalen, von denen das eine als bindend, das andere als antibindend bezeichnet wird. Unter Berücksichtigung des Pauli-Verbots (s.S. 15) und der Hund'schen Regel (s.S. 15) werden die Molekülorbitale mit den Elektronen des Moleküls besetzt.



**Abb. 1.14** Die Überlappung der s-Orbitale zweier Wasserstoffatome (a) und die Darstellung der Elektronendichte im Wasserstoffmolekül (b)

In der VB-Theorie geht man hingegen von den einzelnen Atomen aus und betrachtet die Wechselwirkung der Atome bei ihrer gegenseitigen Annäherung.

### Die Überlappung von Orbitalen

Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung der Atombindung als **Überlappung von Orbitalen** (Abb. 1.14). Überlappung bedeutet, dass ein zu beiden Atomen gehörendes, gemeinsames Orbital entsteht, das aufgrund des Pauli-Verbots mit nur einem Elektronenpaar besetzbar ist und dessen beide Elektronen einen entgegengesetzten Spin aufweisen müssen. Die beiden Elektronen gehören nun nicht mehr zu den Atomen, von denen sie ursprünglich stammen, sondern sie sind ununterscheidbar, können gegenseitig die Plätze wechseln und sich im gesamten Raum der überlappenden Orbitale aufhalten. Das Elektronenpaar gehört also beiden Atomen gleichzeitig. Diese Aussage stimmt mit dem Lewis-Konzept überein.

Durch die **Bildung eines gemeinsamen Elektronenpaares** kommt es zu einer Konzentration der Elektronendichte im Gebiet zwischen den Kernen. Hingegen ist außerhalb des Gebiets die Ladungsdichte im Molekül geringer als die Summe der Ladungsdichten, die von den einzelnen ungebundenen Atomen stammen (s. Abb. 1.14). Die Bindung kommt durch die Anziehung zwischen den positiv geladenen Kernen und der negativ geladenen Elektronenwolke zustande. Die Anziehung ist umso größer, je größer die Elektronendichte zwischen den Kernen ist. Je stärker zwei Atomorbitale überlappen, umso stärker ist die Elektronenpaarbindung. Es existieren verschiedene Kombinationsmöglichkeiten von Atomorbitalen, wobei wir uns hier auf bindende Wechselwirkungen beschränken.

Die Überlappung von zwei s-Orbitalen haben Sie in Abb. 1.14 bereits gesehen. Es können aber auch ein s-

und ein p-Orbital oder zwei p-Orbitale kombiniert werden (Tab. 1.13). Das Ausmaß der Durchdringung ist für die **Stärke einer Bindung** wichtig. Man unterscheidet außerdem die Bindungen danach, ob bei der Überlappung die Zone höchster Elektronendichte zwischen den Atomkernen auf der fiktiven Kernverbindungsline am größten ist oder nicht, entsprechend unterscheidet man  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen (s. S. 88).

Vereinfacht können wir sagen: Da für eine Atombindung ein gemeinsames Elektronenpaar gebildet werden soll, müssen Orbitale überlappen, die jeweils mit einem Elektron besetzt sind. Es tritt also bei HCl eine Wechselwirkung zwischen dem 1s-Orbital des H und dem einfach besetzten p-Orbital von Cl, bei Cl<sub>2</sub> zwischen zwei einfach besetzten p-Orbitalen auf (Tab. 1.13).



**Wiederholen Sie an dieser Stelle die Angabe der Elektronenkonfiguration von Cl und N (Lösung s. S. 199).**

Bei der Bildung des Stickstoffmoleküls können je drei der einfach besetzten p-Orbitale überlappen. Wie Sie in Abb. 1.15 sehen, kommt es zur Ausbildung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen (s. S. 88).

### Die polare Atombindung

Die Bindungselektronen gehören beiden Atomen nur dann zu gleichen Teilen an bzw. die Elektronenwolke des bindenden Elektronenpaares ist nur dann völlig gleichmäßig zwischen den beiden Atomen verteilt, wenn die Bindung zwischen gleichen Atomen besteht (z. B. H<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub>).

Tabelle 1.13

Die verschiedenen Überlappungsmöglichkeiten der Atomorbitale			
überlappende Atomorbitale	grafische Darstellung	Bindungstyp	Beispiel
s, s		$\sigma$	H <sub>2</sub>
p, s		$\sigma$	HCl
p, p		$\sigma$	Cl <sub>2</sub>
p, p		$\pi$	N <sub>2</sub>

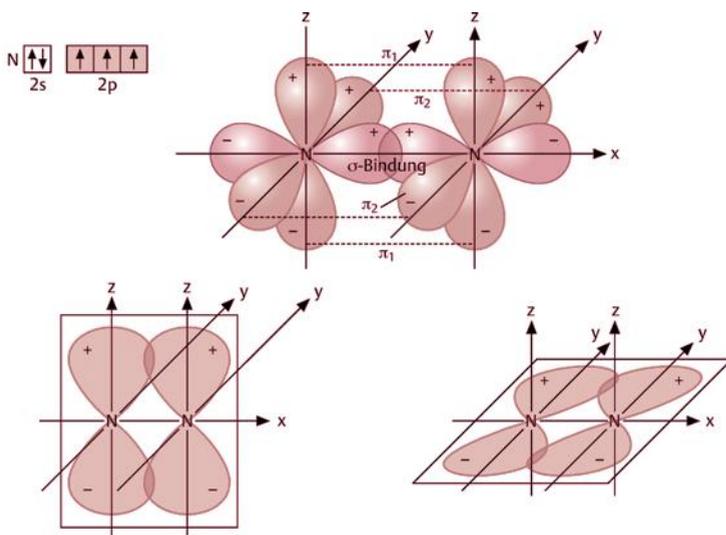


Abb. 1.15 Die Elektronenkonfiguration des Stickstoffatoms und die Überlappung der p-Orbitale des Stickstoffmoleküls

Bei Molekülen mit verschiedenen Atomen (z. B. HCl) werden die bindenden Elektronen von den beiden Atomen unterschiedlich stark angezogen. Man spricht deshalb von einer **polaren Atombindung**. Die Elektronendichte ist z. B. am Chloratom größer als am Wasserstoffatom. Es entstehen sog. **Partialladungen**, die im Gegensatz zu den Formalladungen tatsächlich auftretende Ladungen sind. Moleküle, in denen die Ladungsschwerpunkte der positiven und

der negativen Ladung nicht zusammenfallen, stellen einen **Dipol** dar (Abb. 1.16). Diese Ladungsauffrennung kann man über das Dipolmoment messen. Symmetrische Moleküle wie z. B. CO<sub>2</sub> sind trotz polarer Bindungen keine Dipole, da die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen.

### Die Elektronegativität

Die Elektronegativität ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer Atombindung das bindende Elektronenpaar an sich zu ziehen.

Im PSE nimmt die Elektronegativität mit wachsender Ordnungszahl in den Hauptgruppen (1, 2, 13–17) ab, in den Perioden zu. Das elektronegativste Element ist Fluor. Die am wenigsten elektronegativen Elemente sind die Metalle in der linken unteren Ecke des PSE. Aus der Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner kann man die Polarität **einer Bindung** abschätzen.

#### MERKE

Die Elektronegativität ist nur im Zusammenhang mit Atombindungen definiert und darf nicht mit der Elektronenaffinität verwechselt werden, die experimentell messbar ist und auf einer wirklichen Elektronenübertragung beruht (s. S. 16). Die Elektronegativitätswerte können aber aus der Elektronenaffinität und der Ionisierungsenergie berechnet werden.

### 1.5.6 Die koordinative Bindung

Zahlreiche Ionen bilden mit Molekülen oder Molekül-Ionen Verbindungen, die Atome mit freien Elektronenpaaren besitzen. Sie unterscheiden sich dann in ihren Eigenschaften deutlich von Salzen: Sie sind relativ leicht löslich, häufig sehr farbig und es können außerdem nicht alle in der Verbindung enthaltenen Ionen nachgewiesen werden. Die in diesem Fall auftretende Bindungsart wird als **koordinative** oder **dativ** Bindung bezeichnet und ist der Atombindung ähnlich.

#### MERKE

Die Besonderheit dieses Bindungstyps besteht darin, dass im Vergleich zur Atombindung ein Bindungspartner dem anderen Partner beide Bindungselektronen in Form eines freien Elektronenpaares zur Verfügung stellt.

Den **Elektronenlieferanten** bezeichnet man als **Liganden**, den Empfänger als **Zentralion** oder **Zentralatom**. Die Zahl der Elektronenpaare, die vom Zentralion

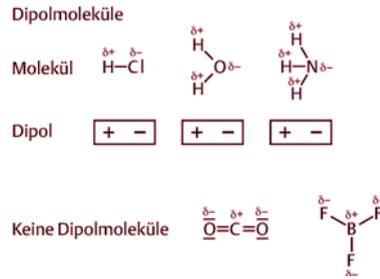


Abb. 1.16 Beispiele für Moleküle mit polaren Atombindungen

aufgenommen werden können, hängt von dessen Elektronenkonfiguration ab und wird als **Koordinationszahl** bezeichnet. Die häufigsten Koordinationszahlen sind 4 und 6. Die Bindungsstärke ist mit derjenigen von ionischen Bindungen und Atombindungen vergleichbar. Die koordinative Bindung spielt in Komplexverbindungen eine große Rolle (s. S. 66). Beispiele für komplexe Teilchen sind das Tetramminkupfer(II)-Ion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  oder das Hexacyanoferrat(II)-Anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Neben diesen geladenen Komplexeilchen gibt es auch Neutralkomplexe. Um die Anlagerung von Liganden an die Zentral-Ionen zu verstehen, kann man sich in einigen Fällen der Oktettregel bedienen. Betrachten wir z. B. das Hexacyanoferrat(II)-Anion:

Das Zentral-Ion  $\text{Fe}^{2+}$  hat folgende Elektronenkonfiguration:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ . Die nächste Edelgaskonfiguration ist:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ . Dem Eisen(II)-Ion fehlen also noch 12 Elektronen, um die Konfiguration des Kryptons zu erreichen. Diese werden von den 6 Cyanid-Ionen geliefert.

#### MERKE

Als Liganden können neutrale und geladene Teilchen dienen. Voraussetzung ist die Verfügbarkeit freier Elektronenpaare!

### 1.5.7 Die Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen treten innerhalb eines Moleküls (**intramolekulare Bindung**) oder zwischen Molekülen auf (**intermolekulare Bindung**).

Voraussetzung für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sind Wasserstoffatome, die kovalent an ein elektronegatives Atom gebunden sind.

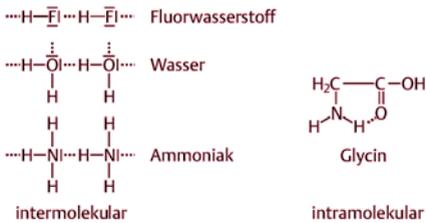


Abb. 1.17 Beispiele für das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen

Diese Bindung ist polarisiert. Das bindende Elektronenpaar wird vom elektronegativeren Atom angezogen. Dadurch erhält das Wasserstoffatom eine positive Partialladung. Es tritt mit dem benachbarten, negativ polarisierten Partner in Wechselwirkung, der über freie Elektronenpaare verfügt (Abb. 1.17).

Die Wasserstoffbrückenbindung ist durch eine relativ niedrige Bindungsenergie gekennzeichnet. Mit 4 bis 40 kJ/mol beträgt sie etwa 1/10 der Bindungsenergie kovalenter oder ionischer Bindungen. Sie ist aber von großer Bedeutung für die räumliche Anordnung vieler Moleküle. Daher werden solche Anordnungen bevorzugt, bei denen es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken kommen kann (siehe z. B. Keto-Enol-Tautomerie, S. 148).

Intermolekulare Wasserstoffbrücken führen zu Molekül ASSOZIATEN. So kommt es, dass z. B. der Siedepunkt von Wasser ( $K_p = 100^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zum Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ( $K_p = -60^\circ\text{C}$ ) sehr hoch ist. Im Eis werden die Wassermoleküle ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Jedes Sauerstoffatom ist tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben, wodurch relativ große Hohlräume entstehen. Deshalb hat Eis eine kleinere Dichte als flüssiges Wasser und schwimmt auf Wasser. Beim Schmelzen fallen diese Hohlräume zusammen, die Dichte nimmt zu.

Wasserstoffbrücken sind von zentraler Bedeutung für die Struktur von Molekülen in der belebten Natur. Beispiele sind Proteine (s. S. 170) und Nucleinsäuren (s. S. 192). Das Öffnen und Neuknüpfen von Wasserstoffbrückenbindungen ist für die Zellteilung und für die Proteinsynthese wichtig.

### 1.5.8 Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Auch zwischen Molekülen gibt es Wechselwirkungen. Es kann sich um Wechselwirkungen zwischen zwei permanenten Dipolen, also Molekülen mit polarisierten Atombindungen, oder zwischen einem permanenten Dipol und einem induzierten Dipol oder zwischen einem fluktuierenden Dipol und einem induzierten Dipol handeln. Ein fluktuierender Dipol ist durch die zeitweilige Ausbildung eines Dipols charakterisiert. Es bilden sich Regionen erhöhter und erniedrigter Elektronendichte. Diese „momentanen“ Dipole werden durch die Elektronenbewegungen in den Molekülen hervorgerufen. Befindet sich in Nachbarschaft eines zeitweiligen Dipolmoleküls ein weiteres, so wird in ihm auch ein Dipol erzeugt oder induziert. Diese beiden Moleküle ziehen sich nun gegenseitig an. Die Wechselwirkung ist allerdings sehr gering, hat keine große Reichweite und liegt unter 40 kJ/mol. Nur mithilfe dieser Wechselwirkung kann man z. B. die Unterschiede in den Schmelz- und Siedepunkten langkettiger und verzweigter Alkane verstehen.

### 1.5.9 Die hydrophoben Wechselwirkungen

Hydrophobe Wechselwirkungen spielen eine Rolle, wenn unpolare Moleküle bzw. Molekülgruppen in Wasser gelangen. Dabei wird die durch Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnete Struktur des Wassers gestört. Die verdrängten Wassermoleküle orientieren sich neu, um die maximal mögliche Anzahl an Wasserstoffbrücken aufzubauen. Wenn sich mehrere der unpolaren Moleküle oder Molekülgruppen sehr eng zusammenlagern, ist die Störung vergleichsweise gering. Diesen Effekt können Sie beobachten, wenn sich in Wasser viele kleine Öltröpfchen zu einem Tropfen vereinigen. Die hydrophoben Wechselwirkungen sind keine chemische Bindung im eigentlichen Sinn, sie haben aber eine vergleichbare Funktion und sind am Zusammenhalt der Phospholipide und Proteine in biologischen Membranen beteiligt (s. S. 189).

### 1.5.10 Zusammenfassung

Die Typen chemischer Bindungen sind in Tab. 1.14 noch einmal zusammengefasst.

Bei diesen Typen handelt es sich immer um Grenzfälle, die tatsächlichen Bindungsverhältnisse sind häufig kompliziert zu beschreiben. So ist auch in

Tabelle 1.14

Typen chemischer Bindungen			
Bindungstyp	Metallbindung	Ionenbindung	Atombindung
Wodurch wird die chemische Bindung bewirkt?	elektrostatische Anziehung zwischen positiv geladenen Atomrümpfen und nahezu frei beweglichen Elektronen	elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen	gemeinsame Elektronenpaare/Überlappung von Atomorbitalen
Welche Teilchen treten in Wechselwirkung?	Ionen u. Elektronen	Ionen	Atome
Für welche Atomarten ist die Bindung charakteristisch?	Metallatome	Atome stark unterschiedlicher Elektronegativität	Nichtmetallatome
Ausrichtung im Raum	ungerichtet	ungerichtet	gerichtet
Stoffbeispiel	Eisen	Natriumchlorid	Stickstoff

Abhängigkeit von der Polarität einer Bindung ein Übergang von der Atombindung über die polarisierte Atombindung zur Ionenbindung zu beobachten, d. h., die ionischen Anteile nehmen zu.

Die Stärke „echter“ chemischer Bindungen ist weit aus größer als 40 kJ/mol.

Zu den schwächeren Wechselwirkungen, die man oft als zwischenmolekulare Wechselwirkungen zusammenfasst, gehören u. a. die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Molekülen mit polaren H-X-Bindungen (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) und die van-der-Waals-Kräfte, eine elektrostatische Wechselwirkung kurzzeitig induzierter Dipole.

Hydrophobe Wechselwirkungen sind keine Bindungen im eigentlichen Sinne, es handelt sich um die Tendenz unpolarer Gruppen, in wässriger Lösung zu assoziieren.



#### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie noch einmal die Charakteristika der einzelnen Bindungsarten und einige Stoffbeispiele.
- ✓ Machen Sie sich klar, welche Stoffeigenschaften Sie mit den jeweiligen Bindungsmodellen erklären können.



# Kapitel 2



## Chemische Reaktionen und chemisches Gleichgewicht

- 2.1 Die Stöchiometrie chemischer Reaktionen 37
- 2.2 Die Thermodynamik chemischer Reaktionen 40
- 2.3 Die Kinetik chemischer Reaktionen 48
- 2.4 Die Lösungen und Elektrolyte 54
- 2.5 Die Säuren und Basen 57
- 2.6 Die Komplexbildung 66
- 2.7 Die Oxidation und die Reduktion 69
- 2.8 Die heterogenen Gleichgewichte 77

## 2 Chemische Reaktionen und chemisches Gleichgewicht

### 2.1 Die Stöchiometrie chemischer Reaktionen



#### Lerncoach

Die Stöchiometrie beschäftigt sich mit den quantitativen Beziehungen zwischen den an chemischen Reaktionen beteiligten Verbindungen oder Elementen. Sie müssen in diesem Kapitel viel rechnen. Die dazu notwendigen Atommassen können Sie dem Periodensystem entnehmen. Die Zahlenbeispiele wurden so gewählt, dass Sie meistens keinen Taschenrechner benötigen.

#### 2.1.1 Der Überblick

Chemische Reaktionen werden durch chemische Gleichungen beschrieben. Die Ausgangsstoffe werden als Reaktanten oder nicht ganz exakt als Edukte bezeichnet, als Ergebnis der Reaktion entstehen die Produkte. Bei jeder chemischen Reaktion erfolgt nur eine Umgruppierung der Atome, die Gesamtzahl der Atome jeder Atomsorte bleibt konstant. In einer chemischen Gleichung muss daher die Zahl der Atome jeder Sorte auf beiden Seiten der Gleichung gleich groß sein. Diese quantitativen Beziehungen zwischen den an chemischen Reaktionen beteiligten Verbindungen oder Elementen sowie die Mengenverhältnisse der Elemente in Verbindungen sind Gegenstand der Stöchiometrie (stoicheon griech. Element, metron griech. messen).

#### 2.1.2 Die grundlegenden Gesetze für chemische Reaktionen

**Gesetz von der Erhaltung der Masse:** Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Gesamtmasse der an der Reaktion beteiligten Stoffe konstant.

Bsp.: 1 g Kohlenstoff reagiert mit 2,666 g Sauerstoff zu 3,666 g Kohlenstoffdioxid.

**Gesetz der konstanten Proportionen:** Eine chemische Verbindung bildet sich immer aus konstanten Massenverhältnissen der Elementsubstanzen.

Bsp.: 1 g Kohlenstoff reagiert mit 2,666 g Sauerstoff und nicht etwa mit 2,5 oder 2,7 g zu Kohlenstoffdioxid.

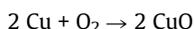
**Gesetz der multiplen Proportionen:** Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander, dann stehen die Massen desselben Elements zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

Bsp.: 1 g Kohlenstoff reagiert mit  $1 \cdot 1,333$  g Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid, mit  $2 \cdot 1,333$  g Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid.

#### 2.1.3 Die chemische Gleichung

Die aufgeführten Gesetze müssen beim Aufstellen chemischer Gleichungen berücksichtigt werden. Oft werden neben den Massen auch die Teilchenanzahlen verwendet. Üblich ist aber auch die Angabe der Stoffmenge  $n$  in mol ( $1 \text{ Mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$  Teilchen). Die Angabe  $n_{\text{CO}_2} = 3 \text{ mol}$  bedeutet also: Die Stoffmenge beträgt 3 mol bzw. es liegen  $18,06 \cdot 10^{23}$  Moleküle Kohlenstoffdioxid vor.

Die folgende Reaktionsgleichung



zeigt, dass die Stoffe Kupfer und Sauerstoff miteinander zu Kupfer(II)-oxid reagiert haben. Anhand der Zahlen vor den Elementsymbolen bzw. den Summenformeln (sog. stöchiometrische Faktoren) lässt sich Folgendes ablesen:

- 2 Atome Kupfer und 1 Molekül Sauerstoff reagieren zu 2 Formeleinheiten Kupfer(II)-oxid.
- 2 mol Kupfer und 1 mol Sauerstoff reagieren zu 2 mol Kupfer(II)-oxid.

Also reagieren  $12,04 \cdot 10^{23}$  Kupferatome und  $6,02 \cdot 10^{23}$  Sauerstoffmoleküle zu  $12,04 \cdot 10^{23}$  Formeleinheiten Kupfer(II)-oxid.

#### MERKE

Denken Sie daran, dass die Anzahl der Sauerstoffatome im Sauerstoffmolekül 2 beträgt. Bei chemischen Reaktionen geht es nicht um eine simple Addition der Teilchen, sondern um eine veränderte Anordnung der Bindungen nach der Reaktion!

##### 2.1.3.1 Die molaren Größen

Für die im Labor notwendigen Berechnungen benötigt man jedoch weniger Stoffmengenangaben oder Teilchenanzahlen. Es wird mit Massen- und Volumenangaben gearbeitet. Eine Verknüpfung zwischen

der Stoffmenge und der Masse bzw. dem Volumen ist aber leicht möglich.

### Die molare Masse

Unter der **molaren Masse M** versteht man den Quotienten aus der Masse  $m$  und der Stoffmenge  $n$  (Einheit: g/mol).

2

$$M = \frac{m}{n}$$

Die molaren Massen sind leicht zugänglich, da die tabellierten relativen Atommassen und die relativen Molekülmassen eines Stoffes in Gramm (g) gerade 1 mol sind. Die relative Molekülmasse ist gleich der Summe der relativen Atommassen der im Molekül enthaltenen Atome. Besteht die Verbindung nicht aus Molekülen, sondern aus Ionen, spricht man anstelle von relativer Molekülmasse auch von der Formelmasse.

Durch Vergleich mit den Angaben im PSE können Sie also sofort feststellen, dass die molare Masse von Natrium (Na) 22,99 g/mol, die molare Masse von Sauerstoff (molekular, d.h. O<sub>2</sub>) 31,998 g/mol und von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) 44,01 g/mol betragen muss.

Durch Umstellen der o.g. Gleichung für die molare Masse  $M$  kann man auch bei gegebener Masse sehr schnell die Stoffmenge ermitteln:

$$n = \frac{m}{M}$$

73 g Chlorwasserstoff sind also gerade 2 mol oder  $12,04 \cdot 10^{23}$  Teilchen, da die molare Masse von HCl 36,5 g/mol beträgt.

### MERKE

Bei der Bestimmung der molaren Masse muss exakt darauf geachtet werden, ob es sich um 1 mol Atome oder 1 mol Moleküle handelt. Die Masse von 1 mol H (Wasserstoffatome) beträgt 1,008 g, die Masse von 1 mol H<sub>2</sub> (Wasserstoffmoleküle) 2,016 g.

### Das molare Volumen

Da Chlorwasserstoff (HCl) ein Gas ist (Salzsäure ist die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs), nützen oft Massenangaben weniger als Volumenangaben. Hier hilft die Annahme weiter, dass sich die Gase

ideal verhalten (s.S.4). Unter diesen idealen Bedingungen haben alle Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck in gleichen Volumina die gleiche Anzahl Teilchen.  $6,02 \cdot 10^{23}$  Gasteilchen, also 1 mol eines Gases nehmen gerade 22,4 l ein. 73 g Chlorwasserstoff, d.h. 2 mol, haben also ein Volumen von 44,8 l. Die Definitionsgleichung für das molare Volumen  $V_M$  lautet:

$$v_M = \frac{V}{n} = 22,4 \text{ l/mol} \quad (0^\circ\text{C}, 1,01325 \text{ bar})$$

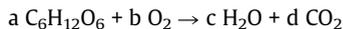
**2.1.3.2 Das Aufstellen von Reaktionsgleichungen**  
Das Aufstellen der Reaktionsgleichungen beginnt mit dem Aufschreiben der chemischen Formeln für die Reaktanten und die Produkte. Unter Berücksichtigung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse (s.o.) muss die Gleichung so ausgeglichen werden, dass die Anzahl der einzelnen Atome auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmt. Anschließend können dann Berechnungen durchgeführt werden. Dies soll am Beispiel der Verbrennung von Glucose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) gezeigt werden. Bei dieser Reaktion entsteht Wasser (H<sub>2</sub>O) und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>).

1. Angabe der Formeln:

Reaktanten: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> und O<sub>2</sub>

Produkte: H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>

2. Aufstellen eines Ansatzes für die Gleichung:

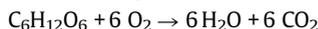


3. Ermitteln der stöchiometrischen Faktoren  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$ :

- Auf der linken Seite gibt es 6 Kohlenstoffatome, 12 Wasserstoffatome und 8 Sauerstoffatome.
- Auf der rechten Seite 1 Kohlenstoffatom, 2 Wasserstoffatome und 3 Sauerstoffatome.

Deshalb muss für  $a = 1$  dann  $c = 6$  und  $d = 6$  sein. Die Bilanz stimmt aber nur, wenn  $b = 6$  ist.

Die Gleichung lautet also:



Bei vielen Reaktionen ist das Ausgleichen der Bilanz jedoch nicht so leicht möglich. Besonders bei der Besprechung von Redoxreaktionen werden wir auf

das Aufstellen von Gleichungen zurückkommen müssen (s. S. 70).

### 2.1.3.3 Die Berechnung von Massen oder Volumina der Reaktionsteilnehmer

Es soll nun berechnet werden, welche Masse bzw. welches Volumen Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung von 18 g Glucose benötigt wird. Die o.g. Reaktionsgleichung macht deutlich, dass das Molverhältnis Glucose : Sauerstoff 1 : 6 beträgt. 1 mol Glucose entspricht 180 g. Für die Verbrennung werden 6 mol Sauerstoff, also  $6 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol} = 192 \text{ g}$  benötigt. Wegen des Gesetzes der konstanten Proportionen (s. o.) muss dieses Verhältnis von 180 : 192 immer gelten. Wenn z. B. nur 18 g Glucose vorliegen, werden 19,2 g Sauerstoff benötigt. Um das Volumen angeben zu können, berechnet man erst die Stoffmenge und kann dann unter Berücksichtigung des molaren Volumens das Volumen angeben.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{19,2 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0,6 \text{ mol}$$

$$V = V_M \cdot n = 22,4 \text{ l/mol} \cdot 0,6 \text{ mol} = 13,4 \text{ l}$$

Auf gleiche Weise ist die Berechnung der Massen bzw. Volumina der Produkte möglich. Die meisten Reaktionen verlaufen aber stöchiometrisch nicht vollständig. Der Quotient aus tatsächlich erhaltener und theoretisch erwarteter Masse an Reaktionsprodukt wird als **Ausbeute** einer Reaktion bezeichnet.

### 2.1.4 Die Gehalts- und Konzentrationsgrößen

Sie werden es nur selten tatsächlich mit Reinstoffen zu tun haben. Schon auf den meisten Beipackzetteln von Medikamenten fällt ins Auge, dass es sich um Stoffgemische handelt, wobei in der Regel nur eine Komponente interessiert. Zur quantitativen Beschreibung dienen Angaben zum Anteil und zur Konzentration dieser Komponente.

#### 2.1.4.1 Der Massenanteil

Der **Massenanteil**  $\omega$  eines Stoffes x ist die Masse des Stoffes in Bezug auf die Gesamtmasse des Stoffgemisches. Sie können diesen Anteil auch prozentual (d. h. pro Hundert), als Promille (pro Tausend), als ppm (**p**arts **p**ro **m**illion) oder ppb (**p**arts **p**ro **b**illion) ausdrücken.

$$\omega_x = \frac{m_x}{m_{\text{ges.}}}$$

Der Massenanteil von 10 g Natriumchlorid in 200 g Lösung beträgt  $\omega_{\text{NaCl}} = 0,05$  (oder 5%).



**Seien Sie aufmerksam, wenn die Aufgabe z. B. lautet: Berechnen Sie den Massenanteil von 10 g Natriumchlorid, die in 190 g Wasser gelöst werden. Hier müssen Sie zuerst die Gesamtmasse berechnen (190 g + 10 g = 200 g).**

2

#### 2.1.4.2 Der Volumenanteil

Analog berechnet sich der Volumenanteil  $\Phi$  des Stoffes x:

$$\Phi_x = \frac{V_x}{V_{\text{ges.}}}$$

Achten Sie immer genau darauf, ob es sich um eine Volumenangabe oder um eine Massenangabe handelt.

#### 2.1.4.3 Die Konzentrationsangaben

##### Die Stoffmengenkonzentration

Sehr häufig werden Ihnen im chemischen Praktikum die Angaben  $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/l}$  oder  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5 \text{ mol/l}$  begegnen. Es handelt sich um die Angabe der **Stoffmengenkonzentration c**, d. h. den Quotienten aus der Stoffmenge n des betrachteten Stoffes und dem Volumen V der Lösung.

$$c_x = \frac{n_x}{V_{\text{Lösung}}}$$

Konzentrationen können wie folgt symbolisiert werden:  $c_{\text{HCl}}$  oder c (HCl) oder [HCl]. Wir bevorzugen die erstgenannte Schreibweise. Die Bezeichnungen 0,1 molare Lösung oder 0,1 M HCl für  $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/l}$  sind wie der Begriff Molarität in der Literatur anzutreffen. Gelegentlich werden auch noch die Begriffe Äquivalentkonzentration oder Normalität benutzt. Darunter versteht man die Stoffmenge fiktiver Bruchteile eines Moleküls in einem bestimmten Volumen. Berechnungen von Stoffmengenkonzentrationen spielen in den Aufgaben der 1. ärztlichen Prüfung, in Klausuren und Testaten eine Rolle. Deshalb hier ein ausführliches **Rechenbeispiel**:

In 500 ml Phosphorsäurelösung befinden sich 9,8 g Phosphorsäure. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration  $c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ .

Nachfolgend ein möglicher Lösungsweg:

1. Berechnung der Stoffmenge  $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ :

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{9,8 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

(die molare Masse  $M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  berechnen Sie aus den relativen Atommassen: H 1, O 16, P 31)

2. Berechnung der Stoffmengenkonzentration  $c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ :

$$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,5 \text{ l}} = 0,2 \text{ mol/l}$$

#### MERKE

Vergessen Sie nicht, das Volumen von ml in l umzurechnen!

#### Die Massenkonzentration

Gelegentlich wird auch die **Massenkonzentration**  $\rho$  aufgeführt. Sie ist definiert als der Quotient aus der Masse  $m$  des Stoffes und dem Volumen der Lösung  $V$  (Einheit g/l).

$$\rho = \frac{m}{V}$$

#### Klinischer Bezug

Die Angabe von Anteils- und Konzentrationsgrößen ist für die Dosierung von Medikamenten wichtig und man muss sehr genau darauf achten, was sich hinter den Angaben verbirgt. So ist die Angabe auf den Inhalationslösungen des Sekretolytikums Mucosolvan (Wirkstoff: Ambroxol) 15 mg/2 ml eine Massenkonzentration. Wenn das Antitussivum Trysol (Wirkstoff: Codein) 24 Vol.-% Ethanol enthält, handelt es sich um einen Volumenanteil: 100 ml Lösung beinhalten 24 ml Ethanol. Die Angabe auf dem Nasenspray Olynth 0,1 % (Wirkstoff: Xylometazolin) ist dagegen unklar. Aus dem Beipackzettel erfährt man, dass es sich bei den 0,1 % nicht um einen Volumen- oder Massenanteil handelt, sondern dass 1 mg Wirkstoff in 1 ml enthalten sind. Es handelt sich also um eine Massenkonzentration. Sie stimmt nur unter der Voraussetzung, dass die Dichte  $\rho = 1 \text{ g/ml}$  ist, mit dem Massen- und Volumenanteil überein.



#### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie noch einmal die Formeln zur Berechnung der Stoffmenge und der Stoffmengenkonzentration.
- ✓ Für den Massen- und Volumenanteil müssen Sie keine Formeln wiederholen. Merken Sie sich einfach, dass es nur darum geht, den Anteil der Masse (oder des Volumens) an der Gesamtmasse (oder dem Gesamtvolumen) zu ermitteln. Und damit haben Sie schon den Rechenweg!
- ✓ Sie können das Umrechnen von Stoffmengen in Massen bzw. Volumina und umgekehrt trainieren, indem Sie folgende Aufgaben lösen: a) Geben Sie an, welcher Stoffmenge 60 mg Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) bzw. 24,5 g Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) entsprechen. b) Welche Masse haben 2 mol Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) bzw. 3 mmol Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )? c) Welches Volumen nehmen 1,7 g Ammoniakgas ( $\text{NH}_3$ ) bzw. 24 g Ozon ( $\text{O}_3$ ) ein? (Lösung s. S. 199)

## 2.2 Die Thermodynamik chemischer Reaktionen



#### Lerncoach

- Die in diesem Kapitel aufgeführten Grundlagen sind eine wichtige Voraussetzung, um zu verstehen, ob eine Reaktion ablaufen kann oder nicht.
- Sie finden im folgenden Abschnitt Grundbegriffe zu den energetischen Änderungen bei chemischen Reaktionen, auf die noch oft zurückgegriffen wird und die in Klausuren und im Physikum gern geprüft werden.

#### 2.2.1 Der Überblick

Bei einer chemischen Reaktion findet eine Umverteilung von Atomen statt. Neben der stofflichen Veränderung erfolgt auch ein Energieumsatz. Mit diesen energetischen Effekten beschäftigt sich die chemische Thermodynamik (thermos griech. warm, dynamis griech. Kraft).

### 2.2.2 Abgeschlossene, geschlossene und offene Systeme

Thermodynamische Angaben beziehen sich gewöhnlich auf einen bestimmten Reaktionsraum, der von der Umgebung durch reale oder gedachte Wände abgegrenzt ist und über den eine Aussage zu den Einflüssen aus der Umgebung möglich ist. Diesen Raum bezeichnet man als **System** (Tab. 2.1).

### 2.2.3 Die innere Energie und die Enthalpie

Ein System hat eine bestimmte Energie, die man als **innere Energie U** bezeichnet und die die Summe aller möglichen Energieformen darstellt. Zur inneren Energie tragen Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den Atomen, Molekülen oder Ionen und deren kinetische Energie bei.

#### 2.2.3.1 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die innere Energie ändert sich, wenn vom System **Wärme Q aufgenommen oder abgegeben** wird und wenn vom System oder am System **Arbeit W geleistet** wird. Diesen Zusammenhang beschreibt die folgende Gleichung, wobei  $U_1$  die innere Energie des Anfangszustandes und  $U_2$  die innere Energie des Endzustandes darstellt.  $\Delta_R U$  ist die während der Reaktion aufgetretene Änderung der inneren Energie.

$$\Delta_R U = U_2 - U_1 = Q + W$$

$\Delta_R U > 0$  Energie wird aufgenommen

$\Delta_R U < 0$  Energie wird abgegeben

Diese Gleichung entspricht dem **1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz)**: Energie wird von einer Form in eine andere überführt, kann aber weder erzeugt noch vernichtet werden. Für ein abgeschlossenes System muss  $\Delta_R U = 0$  sein.

#### 2.2.3.2 Die Reaktionsenthalpie

Ein Prozess, der bei konstantem Volumen  $V$  abläuft, leistet keine mechanische Arbeit. Die Änderung der inneren Energie muss durch Aufnahme oder Abgabe anderer Energiearten erfolgen, bei chemischen Reaktionen ist das meistens die Wärme.

Bei konstantem Druck  $p$  kann nur ein Teil der inneren Energie als Wärme abgegeben oder aufgenommen werden, der Rest muss für die Volumenarbeit aufge-

Tabelle 2.1

Die verschiedenen Systemtypen		
Systemtyp	Charakteristik	Beispiel
abgeschlossen	weder Stoff- noch Energieaustausch mit der Umgebung	verschlossene, ideale Thermoskanne
geschlossen	kein Stoff-, aber Energieaustausch mit der Umgebung	Pflanze in einem geschlossenen Glasgefäß
offen	Stoff- und Energieaustausch mit der Umgebung	Menschen, Pflanzen, Tiere

bracht werden, die für die Veränderung des Volumens des Systems benötigt wird.

Man führt deshalb eine neue Größe ein, die Enthalpie  $H$  (en griech. in, darin, thalpos griech. Wärme):

$$H = U + p \cdot V.$$

Für die Enthalpieänderung einer Reaktion bei konstantem Druck gilt also:

$$\Delta_R H = \Delta_R U + p \cdot \Delta V = Q \cdot p.$$

Die von einem System bei konstantem Druck abgegebene Wärme entspricht der Enthalpieabnahme des Systems.

- Reaktionen, bei denen Wärmeenergie freigesetzt wird, nennt man **exotherm** ( $\Delta_R H < 0$ ).
- Bei **endothermen** Reaktionen wird Wärmeenergie zugeführt ( $\Delta_R H > 0$ ).

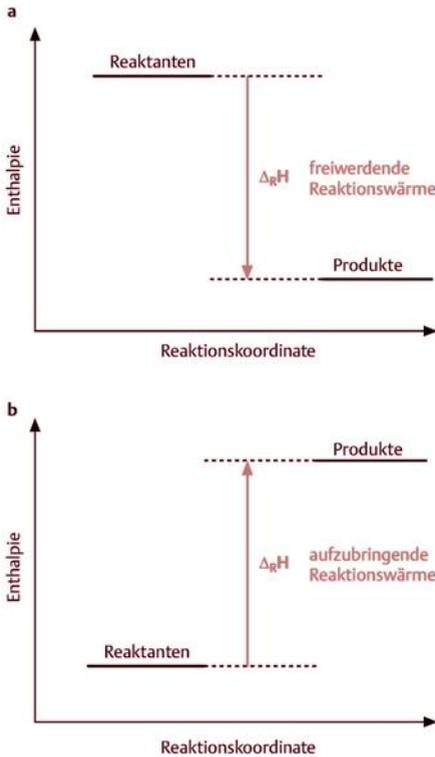
Bei konstantem Druck ( $p$ ) und bei konstantem Volumen ( $V$ ) erfolgt die Änderung der inneren Energie durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme, der Term der Volumenarbeit tritt folglich nicht auf:

$$\Delta_R H = \Delta_R U \quad \text{für } p = \text{const. und } V = \text{const.}$$

#### MERKE

Wenn das System Energie abgibt, kennzeichnet man das mit einem negativen Vorzeichen. Energiezufuhr erkennt man am positiven Vorzeichen.

Enthalpieänderungen werden in kJ/mol angegeben. Exakt müssten wir also von einer molaren Reaktionsenthalpie sprechen. Häufig findet man auch noch die Angabe kcal/mol (Joule = SI-Einheit für Arbeit, Wärme, Energie;  $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ).



**Abb. 2.1** Die Enthalpieänderung bei einer exothermen (a) und einer endothermen (b) Reaktion

Es gilt folgender Zusammenhang:

$$1 \text{ kcal} = 4,187 \text{ kJ.}$$

Anhand von Enthalpiediagrammen lässt sich sehr schnell ablesen, ob eine Reaktion exo- oder endotherm abläuft (**Abb. 2.1**).

Die Enthalpie chemischer Substanzen hängt von der Temperatur und dem Druck ab. Deshalb bezieht man sich meist auf Normbedingungen: 25 °C und 101,3 kPa, was durch eine hochgestellte Null am Symbol deutlich gemacht wird:  $\Delta_R H^0_{298}$ .

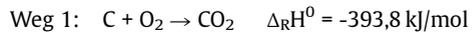
#### Brennwerte

Der Mensch deckt seinen **Energiebedarf** durch Nahrungsaufnahme. Der notwendige Energieumsatz beträgt pro Tag etwa 10 000 kJ und kann bei schwerer körperlicher Arbeit auf 17 000 kJ ansteigen. Der Grundumsatz (6650 kJ pro Tag) ist der Anteil, der zur Erhaltung der Körperfunktionen bei völliger kör-

perlicher Ruhe benötigt wird. Der Energiegehalt von Nährstoffen kann durch Verbrennung experimentell bestimmt werden. Dieser physikalische Brennwert beschreibt eine vollständige Verbrennung, die aber im Körper so nicht abläuft. Deshalb werden bei Nahrungsmitteln auch physiologische Brennwerte angegeben, die den Bedingungen im Körper entsprechen.

#### 2.2.3.3 Der Satz von Hess

Eine Verbindung kann auf verschiedenen Wegen entstehen. Die Reaktionsenthalpie ist jedoch vom Reaktionsweg unabhängig (Satz von Hess), sie ist konstant. So ergibt sich z.B. für die Verbrennung von Kohlenstoff unabhängig davon, ob man den direkten Weg (Weg 1) oder Zwischenstufen wählt (Weg 2), immer die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^0 = -393,8 \text{ kJ/mol}$ .



Weg 2:

1. Schritt:



2. Schritt:



Die Reaktionsenthalpien kann man anhand tabellierter Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta_f H^0$  (f = formation) bequem nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$\Delta_R H^0 = \sum \Delta_f H^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^0(\text{Edukte})$$

#### 2.2.3.4 Die Standard-Bildungsenthalpie

Die **Standard-Bildungsenthalpien**  $\Delta_f H^0$  erhält man aus der Reaktionswärme, die bei der Bildung der betrachteten Verbindungen aus den Elementen auftritt. Für die stabilste Form der Elemente wird die Bildungsenthalpie gleich Null gesetzt. So hat Kohlenstoff als Graphit zwar die Bildungsenthalpie Null, als Diamant hingegen  $\Delta_f H^0 = +1,9 \text{ kJ/mol}$ . Aus Standard-Bildungsenthalpien können auch Bindungsenergien bestimmt werden (s. S. 90).

### 2.2.3.5 Die Lösungsenthalpie

Auch das Lösen von Stoffen ist mit Energieänderungen verbunden. Vielleicht haben Sie schon einmal bemerkt, dass beim Lösen größerer Mengen von Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) eine Erwärmung, und beim Lösen von Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) eine Abkühlung eintritt. Deshalb wird es auch in Kühlkompressen genutzt. Diese mit dem Lösen verbundene Reaktionswärme bezeichnet man als **Lösungsenthalpie**  $\Delta_L H$  oder Lösungswärme. Sie kann aus der Gitterenergie  $U_G$  und der Hydratationsenthalpie  $\Delta_H H$  der Kationen und der Anionen, die das Gitter bilden, berechnet werden.

$$\Delta_L H = \Delta_H H(\text{Kation}) + \Delta_H H(\text{Anion}) - U_G$$

$U_G$  beschreibt die Energie, die bei der Zusammenführung der Ionen aus unendlicher Entfernung zum Kristall frei wird und liegt in der Größenordnung  $-600$  bis  $-1000$  kJ/mol. Deshalb muss sie definitionsgemäß ein negatives Vorzeichen haben. Ionenverbindungen mit sehr stark negativen Gitterenergien wie  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind in Wasser unlöslich, allgemein ist die Löslichkeit von Salzen aber schwer vorhersagbar.  $\Delta_H H$  ist die Energie, die bei der Bildung einer Hydrathülle um die Kationen und die Anionen freigesetzt wird.

#### MERKE

Wird durch die Hydratation der Ionen mehr Energie frei, als für die Trennung des Gitters benötigt wird, ist der Lösevorgang exotherm. Wenn die Gitterenergie jedoch sehr groß ist und die freier werdende Hydratationsenthalpie nicht ausreicht, ist der Lösevorgang endotherm.

### 2.2.4 Der freiwillige Ablauf von Reaktionen

In der Chemie ist es eine wichtige Frage, ob eine Reaktion freiwillig abläuft oder nicht. Zuerst nahm man an, dass die Reaktionsenthalpie hierüber Aufschluss gibt. Aber das Lösen von Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) in Wasser läuft freiwillig ab, obwohl die Lösungsenthalpie  $+35$  kJ/mol beträgt. Was passiert beim Lösen des Kaliumnitrats? Aus einem wohlgeordneten Kristall gehen die hydratisierten Ionen in die wässrige Phase über, deren Ordnungszustand wesentlich ge-

ringer ist. Tatsächlich sind sowohl die Änderung der Energie (Enthalpie) eines Systems als auch die Zunahme der Unordnung im System (Entropie) Faktoren, die über die Freiwilligkeit einer Reaktion (Freie Enthalpie) entscheiden.

#### 2.2.4.1 Die Entropie

Zur Beschreibung des **Ordnungszustandes** bzw. der **Zustandswahrscheinlichkeit** eines Systems verwendet man den Begriff **Entropie S** (en griech. in, tropos griech. Wendung, Richtung).

Folgendes System soll betrachtet werden: Ein evakuierter (luftleerer) Glaskolben und ein mit Luft gefüllter Glaskolben werden miteinander verbunden. Es wird immer eine Expansion der Luft in den evakuierten Glaskolben erfolgen. Niemals wird in einem der jetzt verbundenen Kolben spontan ein Vakuum entstehen. Deshalb spricht man auch von einem irreversiblen Prozess.

Dieses **Richtungsprinzip** wurde im Hinblick auf Wärme wie folgt formuliert: Wärme kann niemals spontan von einem Körper niedriger Energie auf einen Körper höherer Energie übergehen. Das ist der **2. Hauptsatz der Thermodynamik**. Er gilt streng für abgeschlossene Systeme. Für ein offenes System wie den Menschen sind die Verhältnisse wesentlich komplexer.

#### 2.2.4.2 Die freie Enthalpie

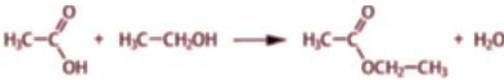
Die Enthalpie und die Entropie können durch die **Gibbs-Helmholtz-Gleichung** verknüpft werden. Dadurch ergibt sich eine neue Größe, die eine Aussage über die Freiwilligkeit des Ablaufs von Reaktionen macht.

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (T = \text{Temperatur in Kelvin})$$

Die neue Größe  $G$  ist die freie Enthalpie (auch: Gibbs-Energie oder freie Energie). Die Änderung der **freien Enthalpie**  $\Delta_R G$  beschreibt die Fähigkeit eines Systems, bei Reaktionen Arbeit zu vollbringen.

Die Kenntnis der  $\Delta_R G$ -Werte erlaubt eine Voraussage über die Möglichkeit chemischer Reaktionen. Für geschlossene Systeme gilt:

- Eine Reaktion, bei der  $\Delta_R G$  einen negativen Wert aufweist, läuft freiwillig ab. Sie ist **exergon**.



**Abb. 2.2** Bildung des Essigsäureethylesters aus Essigsäure und Ethanol



**Abb. 2.3** Hydrolyse des Essigsäureethylesters)

- Eine Reaktion, bei der  $\Delta_R G$  einen positiven Wert aufweist, läuft unter den gegebenen Bedingungen nicht freiwillig ab. Sie ist **endergon**.
- Wenn  $\Delta_R G$  bei einer Reaktion den **Wert 0** annimmt, liegt ein chemisches Gleichgewicht vor (s. S. 45).

Nun können wir erklären, warum endotherme Reaktionen freiwillig ablaufen: Wenn die Entropieänderung nämlich sehr groß ist, kann der Term  $T\Delta_R S$  größer als  $\Delta_R H$  werden.  $\Delta_R G$  hat dann einen negativen Wert, d. h. die Reaktion ist exergon. Auch Änderungen der freien Enthalpie werden in Diagrammen dargestellt.

Anhand der Enthalpie- und Entropieänderungen kann also immer entschieden werden, ob eine Reaktion freiwillig abläuft oder nicht.

Biochemische Vorgänge sind mit geringen Entropieänderungen verbunden, deshalb können näherungsweise  $\Delta G$  und  $\Delta H$  gleichgesetzt werden. In der Biochemie ist es zudem üblich, die freie Enthalpie auf  $\text{pH} = 7$  zu beziehen. Dann wird die freie Enthalpie folgendermaßen symbolisiert:  $\Delta_R G^0$ . Es ist zu beachten, dass die Thermodynamik immer vorhersagen kann, ob eine Reaktion ablaufen kann. Aussagen zum zeitlichen Verlauf einer Reaktion sind jedoch nicht möglich. Das ist Gegenstand der Kinetik (s. S. 48). Zum Beispiel ist die Zerfallsreaktion von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) eine exergone Reaktion:



Diese Reaktion verläuft aber sehr langsam. Man bezeichnet sie deshalb als thermodynamisch instabil, Wasserstoffperoxid als metastabil. Als **metastabil** bezeichnet man also eine Verbindung, die aus energie-

tischen Gesichtspunkten reagieren müsste. Die Reaktion verläuft aber langsam.

### 2.2.4.3 Die gekoppelten Reaktionen

Es gibt viele Beispiele für Reaktionen, bei denen Reaktionsfolgen auftreten: Aus A entsteht B, dieses reagiert dann gleich weiter zu C. Solche Reaktionen sind miteinander gekoppelt.

- Teilreaktion 1:  $A \rightarrow B \quad \Delta_R G_1^0$
- Teilreaktion 2:  $B \rightarrow C \quad \Delta_R G_2^0$
- Gesamtreaktion:  $A \rightarrow C \quad \Delta_R G^0 = \Delta_R G_1^0 + \Delta_R G_2^0$

Die freie Enthalpie der Gesamtreaktion erhält man als Summe der  $\Delta G$ -Werte der Teilreaktionen. Wenn also eine Teilreaktion endergon, die andere aber stark exergon verläuft, kann  $\Delta_R G^0$  der Gesamtreaktion kleiner als Null, also exergon, werden. Das bezeichnet man als **Kopplung von Reaktionen**, die für den **Stoffwechsel der Zelle** von großer Bedeutung ist, z. B. bei der Übertragung von Phosphatgruppen. So überträgt Acetylphosphat die Phosphatgruppe auf ADP (Adenosindiphosphat) in zwei Teilschritten:

- Teilreaktion 1:  
Acetylphosphat  $\rightarrow$  Acetat + Phosphat  
 $\Delta_R G_1^0 = -42 \text{ kJ/mol}$
- Teilreaktion 2:  
ADP + Phosphat  $\rightarrow$  ATP  
 $\Delta_R G_2^0 = +30 \text{ kJ/mol}$
- Gesamtreaktion:  
**Acetylphosphat + ADP  $\rightarrow$  Acetat + ATP**  
 **$\Delta_R G^0 = -12 \text{ kJ/mol}$**

Eine Addition der  $\Delta G^0$ -Werte liefert einen negativen Wert für die Gesamtreaktion. Man sagt auch, dass die Energie, die im Acetylphosphat gesteckt hat, nun im ATP gespeichert ist.

### 2.2.5 Das thermodynamische Gleichgewicht

Bei vielen Reaktionen werden die Reaktanten nicht vollständig umgesetzt, obwohl das Stoffmengenverhältnis genau der Reaktionsgleichung entspricht. Beispiel: Bei der Reaktion von Essigsäure mit Ethanol zu Essigsäureethylester und Wasser bei  $25^\circ\text{C}$  stellt man fest, dass trotz des korrekten Einsatzes von 1 mol Essigsäure und 1 mol Ethanol nur 0,667 mol Ester und 0,667 mol Wasser entstehen. 0,333 mol Essigsäure und 0,333 mol Ethanol reagieren nicht (**Abb. 2.2**). Auch die Rückreaktion (**Hydrolyse**) ist möglich (**Abb. 2.3**). Die Spaltung einer Atombindung mit Wasser bezeichnet man als Hydrolyse.

1 mol Essigsäureethylester hydrolysiert mit 1 mol Wasser nicht vollständig, man erhält das gleiche Gemisch: 0,333 mol Essigsäure, 0,333 mol Ethanol, 0,667 mol Ester und 0,667 mol Wasser. Es erfolgt keine weitere Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Ein **chemisches Gleichgewicht** hat sich eingestellt.

Dieser Gleichgewichtszustand ist kein Ruhezustand, denn es bilden sich ständig Ester- und Wassermoleküle, wie sie auch ständig zu Ethanol und Essigsäure wieder zurück reagieren.

Der Zerfall und die Bildung verlaufen gleich schnell. Dieses Gleichgewicht wird in der Reaktionsgleichung durch einen Doppelpfeil markiert (Abb. 2.4). Im Gleichgewicht überwiegt oft eine Komponente (Reaktanten oder Produkte). Dies wird durch einen etwas dickeren Pfeil in der Reaktionsgleichung charakterisiert.

#### MERKE

Im Hinblick auf die freie Enthalpie kann man sich merken, dass eine Reaktion abläuft, so lange  $\Delta_R G < 0$  gilt. Wenn  $\Delta_R G = 0$  ist, hat die Reaktion keine Triebkraft mehr: der Gleichgewichtszustand hat sich eingestellt.

#### 2.2.5.1 Das Massenwirkungsgesetz

Eine quantitative Beschreibung des Gleichgewichts ist durch das **Massenwirkungsgesetz** (MWG) möglich. Es lautet für die eben besprochene Reaktion von Essigsäure mit Ethanol:

$$K_c = \frac{c_{\text{Ester}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{Essigsäure}} \cdot c_{\text{Ethanol}}}$$

Die Stoffmengenkonzentrationen sind die für den Gleichgewichtszustand gültigen.  $K_c$  wird **Gleichgewichts- oder Massenwirkungskonstante** genannt. Für eine allgemein geschriebene Reaktion:



lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$K_c = \frac{c_A^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

Die stöchiometrischen Faktoren a, b, c und d treten als Exponenten der Konzentrationen auf.  $K_c$  deutet



Abb. 2.4 Bildung und Zerfall des Essigsäureethylesters – ein chemisches Gleichgewicht

an, dass man die im Gleichgewicht vorhandenen Konzentrationen ( $c$ ) nutzt. Diese Konzentrationen beziehen sich natürlich auf das Volumen des sich im Gleichgewicht befindenden Reaktionsgemisches. Für Gasreaktionen verwendet man bei der Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes gewöhnlich die Partialdrücke und kennzeichnet die Gleichgewichtskonstante mit  $K_p$ . Ganz allgemein schreibt man einfach  $K$ .

- Ist  **$K$  wesentlich größer als 1**, läuft die Reaktion nahezu vollständig in Richtung der Endprodukte ab.
- Ist  **$K$  annähernd 1**, liegen im Gleichgewichtszustand alle Reaktionsteilnehmer in ähnlichen Konzentrationen vor.
- Wenn  **$K$  sehr viel kleiner als 1** ist, läuft die Reaktion praktisch nicht ab.

Wenn keine Standardbedingungen vorliegen, kann man die freie Reaktionsenthalpie mithilfe folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = \Delta G^0 + RT \ln K$$

( $R$  = Gaskonstante [ $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ];  $T$  = Temperatur in Kelvin)

Wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, gilt:  $\Delta G = 0$ . Dadurch vereinfacht sich die Gleichung so, dass man die freie Standardreaktionsenthalpie aus der Gleichgewichtskonstanten ermitteln kann:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Je nachdem, ob alle Partner in der gleichen Phase oder in mehreren Phasen vorliegen, unterscheidet man **homogene und heterogene Gleichgewichte**.

Tabelle 2.2

Übungsaufgabe: Chemisches Gleichgewicht				
	Stoffmenge Essigsäure	Stoffmenge Ethanol	Stoffmenge Ester	Stoffmenge Wasser
vor der Reaktion	x mol	9 mol	0 mol	0 mol
im Gleichgewicht	(x-6) mol	(9-6) mol	6 mol	6 mol

2



**Vielleicht verstehen Sie die Problematik des chemischen Gleichgewichts anhand einer Aufgabe besser: Wie viel mol Essigsäure müssen zu 9 mol Ethanol gegeben werden, damit im Gleichgewichtszustand 6 mol Essigsäureethylester vorliegen? Die Gleichgewichtskonstante K beträgt 4,5. Zu Beginn liegen weder Ester noch Wasser vor (Tab. 2.2).**

Schreiben Sie zuerst die Reaktionsgleichung auf! Sie steht übrigens auf S.45. Dann überlegen Sie sich, welche Stoffmengen vor der Reaktion vorhanden sind und was im Gleichgewicht erreicht werden soll. Da sich alle Konzentrationen auf das Volumen des Reaktionsgemisches beziehen, dürfen Sie mit Stoffmengen arbeiten.

Es ist besonders schwierig zu verstehen, warum auch 6 mol Wasser im Gleichgewicht vorliegen und warum man die Gleichgewichtsstoffmengen an Essigsäure und Ethanol aus der Differenz der Ausgangsstoffmenge und der Gleichgewichtsstoffmenge Ester erhält. Aber der Ester entsteht aus Ethanol und Essigsäure, 1 mol Ester kann nur aus 1 mol Säure und 1 mol Ethanol entstehen, 6 mol Ester eben entsprechend aus 6 mol Säure und 6 mol Ethanol. Das Problem des Gleichgewichts besteht aber eben darin, dass 9 mol Ethanol nicht auch 9 mol Ester liefern, sondern ein Teil des eingesetzten Ethanols auch im Gleichgewicht vorliegt, nämlich 3 mol!

Die im Gleichgewicht vorliegenden Stoffmengen können Sie in das Massenwirkungsgesetz einsetzen und dann nach x auflösen.

$$K_c = \frac{n_{\text{Ester}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Essigsäure}} \cdot n_{\text{Ethanol}}} = \frac{6 \text{ mol} \cdot 6 \text{ mol}}{(x-6) \text{ mol} \cdot 3 \text{ mol}} = 4,5$$

$$x = \frac{12}{4,5} + 6 = 2,67 + 6 = 8,67$$

Es müssen also 8,67 mol Essigsäure eingesetzt werden, damit im Gleichgewicht 6 mol Ester vorliegen.

Im Gleichgewicht liegen dann noch 2,67 mol Essigsäure nicht umgesetzt vor.

#### 2.2.5.2 Das Prinzip des kleinsten Zwangs

Es ist natürlich nicht sehr effektiv, Reaktionen durchzuführen, wenn die Gleichgewichtslage sehr ungünstig ist, also die Konzentration der gesuchten Reaktionsprodukte im Gleichgewicht sehr niedrig ist. Die Gleichgewichtslage und damit die Ausbeute an erwünschtem Produkt kann aber beeinflusst werden durch

- Änderungen der Konzentrationen bzw. der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer
- Temperaturänderungen
- Druckänderungen bei Reaktionen, in denen sich die Stoffmenge der gasförmigen Reaktionspartner ändert.

Das Gleichgewicht verschiebt sich immer derart, dass sich ein neues Gleichgewicht einstellt. So wird der äußere Zwang vermindert.

Durch Konzentrationserhöhung eines Ausgangsstoffes erhöht sich die Konzentration des Endproduktes. Das Gleichgewicht verschiebt sich auch auf die Seite der Endprodukte, wenn ein Endprodukt ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Temperaturveränderungen beeinflussen den Wert der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten. Eine Erhöhung führt bei exothermen chemischen Reaktionen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Ausgangsstoffe, bei endothermen Reaktionen in Richtung der Endprodukte. Bei Reaktionen mit Stoffmengenänderung der gasförmigen Komponente verschiebt sich durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Seite mit der kleineren Stoffmenge.

#### Medizinische Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes

Das Massenwirkungsgesetz spielt in der Medizin eine große Rolle bei der Besetzung von Rezeptoren

durch Substanzen. Bei der Konkurrenz um dieselben Bindungsstellen wird die Substanz mit der höchsten Konzentration wirksam werden, sofern sich die Affinitäten nicht drastisch unterscheiden. Das muss bei der Dosierung von Medikamenten bedacht werden. Es kann aber auch als Schutzmechanismus dienen: bei Havarien in Kernkraftwerken besteht durch radioaktive Strahlung die Gefahr der Aufnahme von radioaktivem Iod in der Schilddrüse. Als Gegenmaßnahme kann die Bereitstellung und Einnahme von Kaliumiodidtabletten angeordnet werden, die in der angegebenen Dosierung zu einer Sättigung der Schilddrüse führen und dadurch die Aufnahme des radioaktiven Iods verhindern.

### Klinischer Bezug

Auch die **Höhenkrankheit** hängt mit dem Massenwirkungsgesetz zusammen. In Höhen ab 2500 m macht sich diese durch Kopfschmerzen, Herzklopfen, Übelkeit und Atemnot bemerkbar. Ursache ist eine mangelhafte Versorgung des Körpers mit Sauerstoff infolge einer nicht ausreichenden Bindung des Sauerstoffs an Hämoglobin (Hb). Das Gleichgewicht



hat sich aufgrund des geringen Sauerstoffpartialdrucks auf die linke Seite verschoben, d. h. es wird weniger  $\text{HbO}_2$  gebildet (vgl. klinischer Fall am Kapitelbeginn). Als Folge ist der Organismus schlechter mit Sauerstoff versorgt. Der Körper stellt sich jedoch nach einiger Zeit auf das geringe Sauerstoffangebot ein, der Hämoglobingehalt im Blut steigt dann an. Auch zu hohe Sauerstoffpartialdrücke, die z. B. beim Tauchen auftreten können, sind gefährlich und können u. a. zu Lungenschädigungen führen.

### 2.2.5.3 Das Fließgleichgewicht

Das Massenwirkungsgesetz und der damit verbundene  $\Delta G^0$ -Wert gelten nur für geschlossene Systeme und bei eingestelltem Gleichgewicht. Diese Voraussetzungen liegen aber bei Lebewesen nicht vor, da die Systeme des Stoffwechsels offen sind.

Zum Beispiel wird Stoff A aufgenommen und zu B umgesetzt. Dann reagiert B zu C und wird als solches ausgeschieden. Die Konzentration von B ist konstant,

wenn die Teilreaktionen gleich schnell ablaufen. Es handelt sich hierbei auch um ein dynamisches Gleichgewicht. Es hat aber nichts mit dem eben besprochenen thermodynamischen Gleichgewicht im geschlossenen System zu tun! Es findet ständig eine Reaktion von A nach C statt, es „fließt“ also Substanz durch das System. Deshalb spricht man von einem **Fließgleichgewicht**. Da die Konzentration von B konstant ist, hat es einen stationären Zustand (steady state).

### MERKE

Ein stationärer Zustand kann sich nur in einem offenen System ausbilden.

Das Fließgleichgewicht können Sie sich besser anhand eines Waschbeckens vorstellen. Der Wasserstand im Becken ist immer dann gleich, wenn die Zufluss- und die Abflussgeschwindigkeit des Wassers gleich sind.

So darf auch die Glucose-Konzentration im Blut nur in ganz geringen Grenzen schwanken, wenn Aufnahme- und Abbaugeschwindigkeit nicht übereinstimmen, der konstante Pegel nicht geregelt werden kann, kommt es zu Stoffwechselstörungen (Diabetes mellitus).



### Check-up

- ✓ Die allgemeine Formulierung des Massenwirkungsgesetzes sollten Sie nochmals wiederholen, um dieses bei vorgegebenen Reaktionen richtig aufstellen zu können.
- ✓ Sie sollten auch die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Gleichgewichtslage angeben können.
- ✓ Rekapitulieren Sie die Begriffe exotherm, endotherm, exergon sowie endergon und den Zusammenhang von Enthalpie und Entropie.

## 2.3 Die Kinetik chemischer Reaktionen



### Lerncoach

Die chemische Kinetik beschäftigt sich mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Falls Ihnen die Begriffe Geschwindigkeit, Durchschnitts- und Momentangeschwindigkeit nicht mehr bekannt sind, lesen Sie in einem Physikbuch nach, denn in variiert Form werden sie hier verwendet.

2

### 2.3.1 Der Überblick

Bis jetzt standen der Ausgangs- und der Endzustand einer Reaktion im Mittelpunkt. In diesem Kapitel ist der zeitliche Ablauf der Reaktion das Thema. Sie bekommen Informationen darüber, von welchen Parametern die Geschwindigkeit des Ablaufs einer Reaktion abhängt und wie man sie beeinflussen kann.

### 2.3.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit

#### 2.3.2.1 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

In der Reaktion  $A \rightarrow B$  wird A verbraucht, seine Konzentration nimmt also ab. Es entsteht B, dessen Konzentration zunimmt (Abb. 2.5).

Ein Maß für diese Konzentrationsänderungen ist die **Reaktionsgeschwindigkeit v**. Man definiert sie als Konzentrationsänderung  $\Delta c$  der Ausgangsstoffe oder Produkte in einem bestimmten Zeitintervall  $\Delta t$ :

$$\bar{v} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t}$$

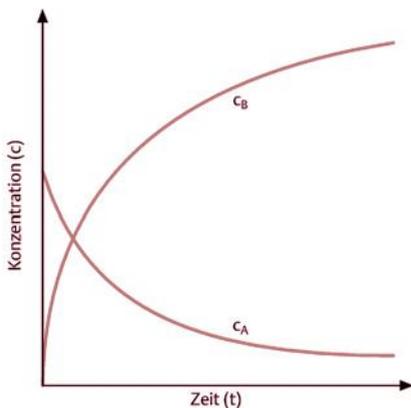


Abb. 2.5 Die Veränderung der Konzentration von Ausgangs- ( $c_A$ ) und Endprodukt ( $c_B$ ) in Abhängigkeit von der Zeit (t)

Da die Konzentration des Ausgangsstoffes abnimmt, muss man mit (-1) multiplizieren, um einen positiven Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Mit Hilfe der o.g. Gleichung wird die **Durchschnittsgeschwindigkeit**  $\bar{v}$  für das Zeitintervall  $\Delta t$  berechnet. Sie entspricht dem Anstieg der Sekanten in Abb. 2.6. Da sich die Geschwindigkeit aber ständig ändert, muss dieses Zeitintervall möglichst klein gewählt werden. Man bildet den Grenzwert:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

und berechnet die **Momentangeschwindigkeit** aus den differentiellen Änderungen:

$$v = \frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt}$$

Die Momentangeschwindigkeit entspricht dem Anstieg der Tangenten in Abb. 2.6. Die **Anfangsgeschwindigkeit** erhält man aus dem Anstieg der Tangente zur Zeit  $t = 0$ .

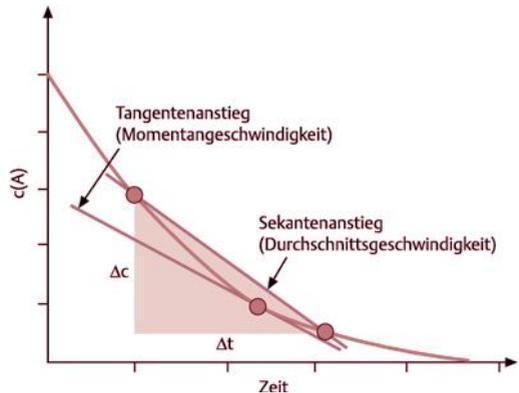


Abb. 2.6 Die Momentan- und die Durchschnittsgeschwindigkeit

#### 2.3.2.2 Geschwindigkeitsgleichung und Reaktionsordnung

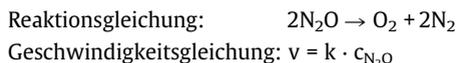
In welcher Weise die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe abhängt, kann man nur experimentell bestimmen.

Der Verlauf von heterogenen Reaktionen (also Reaktionen zwischen zwei (oder mehr) Phasen), bei denen Gase entstehen, lässt sich im Experiment recht gut verfolgen. Bei homogenen Reaktionen

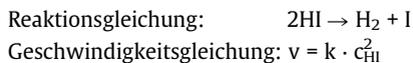
(die in einer Phase ablaufen) helfen z. B. Photometer (s. S. 114) bei der Ermittlung der Konzentrationsänderungen.

Oft nutzt man aber auch die Tatsache aus, dass sich zu Beginn der Reaktion die Konzentration annähernd linear ändert. Dann stimmen Tangenten- und Sekantenanstieg überein, und der Differenzenquotient  $\Delta c/\Delta t$  liefert die Momentangeschwindigkeit für  $t = 0$ . Man lässt die Reaktion bis zu einem bestimmten Zeitpunkt ablaufen und ermittelt diese Zeitspanne. Werden diese Reaktionen mit verschiedenen Konzentrationen der Ausgangsstoffe durchgeführt, stellt man fest, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration eines oder mehrerer Reaktanten ändert.

Zum Beispiel hat man für die Reaktion des Zerfalls von Distickstoffoxid in Sauerstoff und Stickstoff folgenden Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration des Reaktanten erhalten, den man auch als **Geschwindigkeitsgleichung** bezeichnet:



Für den Zerfall von Iodwasserstoff zu Iod und zu Wasserstoff ermittelte man folgende Beziehung:



Hier muss also die Konzentration des zerfallenden Stoffes sogar in zweiter Potenz berücksichtigt werden.

Das kann man der Brutto-Reaktionsgleichung nicht ansehen, es ist eine experimentelle Bestimmung unabdingbar.

Allgemein lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k \cdot c_{\text{A}}^m \cdot c_{\text{B}}^n$$

Diese Beziehung wird auch als **Zeitgesetz** bezeichnet. Den Proportionalitätsfaktor  $k$  nennt man Geschwindigkeitskonstante.  $k$  ist u. a. von der Temperatur abhängig. Es handelt sich um eine für jede Reaktion charakteristische Größe, durch die im Wesentlichen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird.

Die Summe der Exponenten  $m$  und  $n$  gibt die **Reak-**

**tionsordnung** an. Es sei nochmals betont, dass sie sich grundsätzlich nicht aus der Reaktionsgleichung ermitteln lässt und nur experimentell bestimmt werden kann. Welche Konzentrationen mit welchen Exponenten in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen, hängt von den einzelnen nacheinander ablaufenden Reaktionsschritten oder Elementarreaktionen ab. Die langsamste Elementarreaktion bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Bei den Elementarreaktionen interessiert man sich auch dafür, ob diese durch den Zerfall eines Teilchens oder durch den Zusammenstoß zweier oder sehr selten dreier Teilchen zustande kommt. Zur Charakterisierung hat man die **Molekularität** eingeführt und verwendet die Bezeichnung **mono-** bzw. **bi-** oder **trimolekulare** Elementarreaktion.

Man unterscheidet bei der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit folgende Typen:

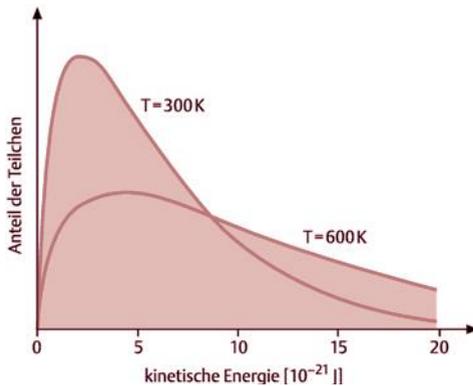
**Reaktionen 1. Ordnung** sind nur von der Konzentration des Ausgangsstoffes  $A$  abhängig. Die Halbwertszeit dieser Reaktionen, also die Zeitspanne bis zur Verminderung der Konzentration des Ausgangsstoffes auf die Hälfte, ist konstant und berechnet sich aus der Geschwindigkeitskonstanten wie in der folgenden Gleichung angegeben (z. B. radioaktiver Zerfall, s. S. 9).

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k$$

**Reaktionen 2. Ordnung** können von der Konzentration eines Stoffes in der zweiten Potenz oder von der Konzentration der Stoffe  $A$  und  $B$  in der 1. Potenz abhängen.

**Reaktionen 0. Ordnung** sind unabhängig von der Konzentration. Sie spielen bei Gasreaktionen an Festkörperoberflächen eine Rolle, die Geschwindigkeit wird zeitlich durch nicht chemische Prozesse bestimmt. Der Abbau des Ethanol durch die Alkoholdehydrogenase folgt einer Enzymkinetik 0. Ordnung, er ist also konzentrationsunabhängig, als Geschwindigkeit werden  $0,15 \text{ } \text{‰}$  in der Stunde angegeben.

Wenn bei einer Reaktion eine Komponente in so großem Überschuss vorliegt, dass sich deren Konzentration nur unmerklich ändert, spricht man häufig von **Pseudo-Ordnungen**. Dies ist aber etwas irreführend, da aus der Brutto-Reaktionsgleichung ohne experimentelles Hinterland keine Aussage zum molekularen Ablauf möglich ist.



**Abb. 2.7** Die Energieverteilung der Teilchen nach Boltzmann für verschiedene Temperaturen ( $T$  = absolute Temperatur)

#### MERKE

- Reaktion 0. Ordnung:  $v = k$
- Reaktion 1. Ordnung:  $v = k \cdot c_A$
- Reaktion 2. Ordnung:  $v = k \cdot c_A^2$

oder  $v = k \cdot c_A \cdot c_B$   
 ( $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $v$  = Reaktionsgeschwindigkeit,  $c$  = Konzentration)

#### 2.3.2.3 Die Kinetik und das chemische Gleichgewicht

Chemische Reaktionen verlaufen nicht vollständig, es kommt zur Einstellung eines chemischen Gleichgewichts. In diesem Stadium verlaufen Hin- und Rückreaktion gleich schnell, am Konzentrationsverhältnis ändert sich aber nichts mehr.

Für eine Reaktion von A nach B sollen die Geschwindigkeitsgleichungen für die Hin- und für die Rückreaktion 1. Ordnung sein:

$$v_{\text{hin}} = k_1 \cdot c_A$$

( $k_1$  Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion)

$$v_{\text{rück}} = k_{-1} \cdot c_B$$

( $k_{-1}$  Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion)

Da die Geschwindigkeiten gleich sind, können die beiden Zahlenwerte gleichgesetzt werden:

$$k_1 \cdot c_A = k_{-1} \cdot c_B$$

Durch Umstellen erhält man dann die folgende Gleichung:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_B}{c_A} = K$$

Sie zeigt, dass nicht nur das Verhältnis der Konzentrationen, sondern auch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und für die Rückreaktion eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  zulassen.

#### 2.3.2.4 Die Parallel- und Folgereaktionen

Häufig geht ein Reaktant mehrere Reaktionen ein, die parallel zueinander ablaufen und zu verschiedenen Endprodukten führen. Die schnellste Reaktion ist am Umsatz am stärksten beteiligt. Folgereaktionen sind dadurch gekennzeichnet, dass aus den Reaktanten ein Produkt entsteht, welches dann in einer sich anschließenden Reaktion gleich weiter umgesetzt wird. Für solch eine Reaktionsfolge gilt, dass die langsamste Reaktion die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt (geschwindigkeitsbestimmender Schritt).

#### 2.3.2.5 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt auch von der Temperatur ab. Das ist auch medizinisch relevant. Denn bei Fieber laufen Stoffwechselprozesse schneller ab, Herz- und Kreislaufparameter ändern sich.

#### MERKE

Für viele Reaktionen gilt die Faustregel: Die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt sich bei einer Temperaturerhöhung um 10 K ( $K$  = Grad Kelvin).

Um diese sogenannte **RGT-Regel** (Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel) zu verstehen, muss man die Energie der reagierenden Teilchen berücksichtigen. Gleiche Teilchen verfügen auch bei gleicher Temperatur über sehr verschiedene Geschwindigkeiten, haben also auch unterschiedliche Werte für die kinetische Energie. Die Häufigkeitsverteilung der Energie von Gasmolekülen für verschiedene Temperaturen zeigt die Boltzmann-Verteilung (**Abb. 2.7**).

Die Energieverteilungskurven steigen vom Nullpunkt aus stark an und fallen dann mit zunehmender

Temperatur umso langsamer ab. Bei niedrigen Temperaturen haben also nur wenige Teilchen eine hohe kinetische Energie.

### 2.3.2.6 Die Aktivierungsenergie

Wenn Teilchen zusammenstoßen, kommt es erst dann zu einer Bindungsumverteilung, wenn sie eine bestimmte Mindestenergie besitzen. Über diese verfügt üblicherweise nur ein sehr kleiner Anteil der Teilchen. Dieser Teilchenanteil wächst jedoch exponentiell mit der Temperatur. Die notwendige Mindestenergie ist die Aktivierungsenergie  $E_A$  einer Reaktion und stellt eine reaktionsspezifische Größe dar.

Den Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beschreibt die von Arrhenius aufgestellte Beziehung:

$$k = A \cdot e^{-E_A / RT}$$

$R$  ist die allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Der Proportionalitätsfaktor  $A$  berücksichtigt die räumliche Orientierung der zusammenstoßenden Teilchen.

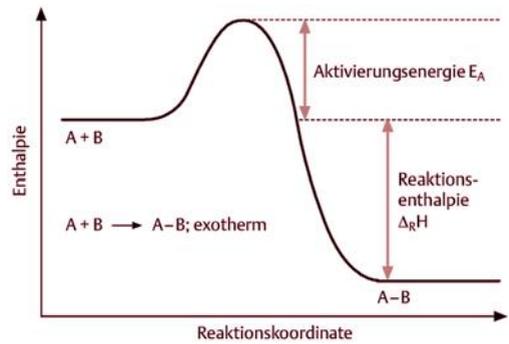


**Die Aktivierungsenergie kann man sich als einen Berg vorstellen, den die Teilchen vor der eigentlichen Reaktion erklimmen müssen, bevor sie in das Energietal „stürzen“. Dabei wird Energie frei (Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$ , Abb. 2.8).**

#### MERKE

Das Zuführen von Aktivierungsenergie sagt nichts darüber aus, ob eine Reaktion exergon oder endergon, exotherm oder endotherm verläuft. Hierbei handelt es sich um thermodynamische Aussagen! Die Aktivierungsenergie führt einer ausreichenden Anzahl Teilchen die notwendige Mindestenergie zu, damit die Reaktion überhaupt erst ablaufen kann.

Diese Energiebarriere kann also nur von genügend energiereichen Teilchen überwunden werden. Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie laufen normalerweise sehr langsam ab. Schnell ablaufende Reaktionen benötigen eine niedrige Aktivierungsenergie. Den Punkt höchster Energie im Reaktionsverlauf be-



**Abb. 2.8** Die Aktivierungsenergie und die Änderung der Reaktionsenthalpie im Reaktionsverlauf

zeichnet man als **Übergangszustand** oder **aktivierten Komplex**. Im Übergangszustand haben sich die reagierenden Teilchen, die die notwendige Mindestenergie besitzen, optimal genähert. Auf diese Weise tritt eine Wechselwirkung zwischen ihnen ein, die zu neuen Bindungen führt.

Kinetische Betrachtungen spielen auch in der Pharmakologie eine große Rolle, so beschäftigt sich die Pharmakokinetik beispielsweise speziell mit dem Verhalten von Arzneimitteln und Giften im Organismus und trägt so u. a. zur Entwicklung von Retard- und Depotarzneimitteln bei. Bei diesen Arzneiformen wird der Wirkstoff möglichst konstant über einen längeren Zeitabschnitt freigesetzt. Die Depotwirkung wird erzielt durch zunächst unwirksame, erst im Körper aktivierte Vorstufen des Mittels oder durch bestimmte Bindungsformen der Wirkstoffe oder – bei oral verabreichten Präparaten – z. B. durch verschieden lösliche Überzüge.

### 2.3.3 Die Katalyse

Durch den Zusatz bestimmter Stoffe nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit vieler chemischer Reaktionen deutlich zu (z. B. Verwendung von Sauerteig beim Brotbacken, Wirkung von Hefe für die Zubereitung alkoholischer Getränke). Berzelius prägte für solche Stoffe den Begriff **Katalysator** (kata griech. gänzlich, völlig; lysis griech. Auflösung, Trennung, Erlösung). Die Katalysatoren greifen in das Reaktionsgeschehen ein, wodurch die Aktivierungsenergie erniedrigt wird (**Abb. 2.9**). Der Katalysator wird während der Reaktion nicht verbraucht.

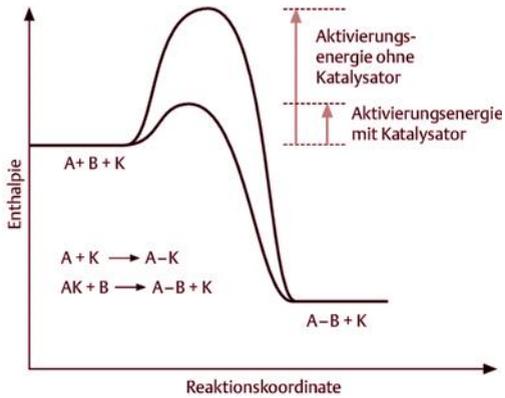


Abb. 2.9 Vergleich der Energiediagramme einer Reaktion mit und einer Reaktion ohne Katalysator

### MERKE

Der Katalysator beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit, aber nicht die Lage des chemischen Gleichgewichts, denn die Aktivierungsenergie der Hin- und der Rückreaktion werden beeinflusst. Dadurch ändern sich beide Geschwindigkeiten, nicht aber ihr Verhältnis zueinander.

#### 2.3.3.1 Die homogene und die heterogene Katalyse

Bei der **heterogenen Katalyse** hat der Katalysator einen anderen Aggregatzustand als die Reaktante. Die Katalysatorwirkung beruht auf der Adsorption der Reaktante an der Katalysatoroberfläche. Heterogene Katalysatoren spielen in der technischen Chemie eine ganz erhebliche Rolle (z. B. Hydrierungen [s. S. 118] an Nickel-Katalysatoren für die Fetthärtung). Von besonderem Interesse sind natürlich solche Katalysatoren, die den Ablauf chemischer Reaktionen selektiv beeinflussen und so die Ausbeute an gewünschtem Produkt erhöhen sowie die Bildung von Nebenprodukten möglichst gering halten. Liegen Katalysator und Reaktant in gleicher Phase vor, handelt es sich um eine **homogene Katalyse**.

#### 2.3.3.2 Die Enzyme

Die erstaunlichsten Katalysatoren sind die an allen Lebensvorgängen beteiligten **Enzyme** (enzyme griech. im Sauerteig). Enzyme können die Geschwindigkeit biochemischer Prozesse spezifisch z. T. bis auf

das Millionenfache erhöhen. Da enzymatisch katalysierte Reaktionen in mehreren Einzelschritten ablaufen, kann jeder Teilschritt kinetisch beschrieben werden. Der langsamste Teilschritt bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Theorie von Michaelis und Menten besagt, dass das **Substrat S** und das **Enzym E** einen **Komplex** bilden, der dann in das oder die Produkt(e) zerfällt. Dabei wird das Enzym regeneriert.



Die Kinetik dieser Enzym-Reaktion kann im Fall einfacher Systeme nach der **Michaelis-Menten-Gleichung** beschrieben werden:

$$v = v_{\max} \cdot \frac{c_s}{K_M + c_s}$$

$v_{\max}$  steht für die maximal mögliche Geschwindigkeit, die dann erreicht ist, wenn alle Enzymmoleküle mit Substrat beladen sind.  $K_M$  ist die Michaelis-Konstante und setzt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen für die Bildung und den Zerfall des Enzym-Substrat-Komplexes zusammen. Bei Ermittlung und grafischer Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Substratkonzentrationen bei konstanter Enzymkonzentration erhält man einen Hyperbelbogen, der sich asymptotisch dem Grenzwert  $v_{\max}$  nähert (Abb. 2.10).

Die halbe Maximalgeschwindigkeit ist dann erreicht, wenn die Hälfte des Enzyms als **Enzym-Substrat-Komplex ES** vorliegt. An diesem Punkt entspricht die Substratkonzentration gerade der Michaelis-

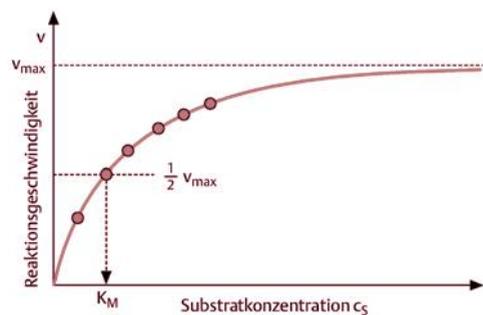


Abb. 2.10 Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  einer enzymkatalysierten Reaktion von der Substratkonzentration  $c_s$

konstanten  $K_M$ . Die Werte für  $K_M$  liegen im Bereich  $10^{-2}$  bis  $10^{-5}$  mol/l.

### MERKE

Ein großer Wert der Michaeliskonstanten bedeutet, dass eine hohe Substratkonzentration erforderlich ist, um die halbe Sättigung des Enzyms zu erreichen. Das Enzym hat zu dem betreffenden Substrat keine hohe Affinität. Es wird sich bevorzugt an ein anderes Substrat mit einem kleineren  $K_M$ -Wert binden.

$K_M$  ist für jedes Enzym eine charakteristische Konstante.  $v_{\max}$  hängt von der jeweiligen Enzymkonzentration ab.

Enzyme ermöglichen durch das Herabsetzen der Aktivierungsenergie den Ablauf biochemisch wichtiger Reaktionen bei Körpertemperatur. Die außerordentlich hohe Substratspezifität der Enzyme versuchte man durch verschiedene Modelle zu erklären. Man nahm an, dass ein bestimmter Bezirk im Enzym als aktives Zentrum oder als katalytisches Zentrum wirkt. Enzym und Substrat seien konfigurativ-strukturell aufeinander abgestimmt. Dieses Schlüssel-Schloss-Prinzip (Abb. 2.11 oben) geht von einer starren räumlich präformierten Matrix des Enzyms aus, in die nur ganz bestimmte Substrate hineinpassen. Gemäß der Anpassungstheorie (Abb. 2.11 unten) beeinflussen sich Enzym und Substrat gegenseitig stark und können ihre Konformationen verändern, sodass sie zueinander passen.

Die Aktivität der Enzyme kann durch äußere Faktoren beeinflusst werden. So kann ein Molekül vergleichbarer Struktur (Inhibitor) mit dem Substratmolekül um die Bindung am aktiven Zentrum des Enzyms konkurrieren (**kompetitive Hemmung**). Der Hemmstoff kann bei genügend hoher Konzentration das Substrat praktisch verdrängen und so die Reaktion blockieren. Umgekehrt kann durch Erhöhung der Substratkonzentration die Wirkung des Hemmstoffs erniedrigt werden. Bei der kompetitiven Hemmung wird der  $K_M$ -Wert des Enzyms herabgesetzt,  $v_{\max}$  der Reaktion bleibt gleich.

Das spielt bei Antihistaminika eine Rolle, die mit Histamin um das aktive Zentrum konkurrieren. Auch die bakteriostatische Wirkung der Sulfonamide kann man so verstehen. Sie hemmen die Synthese von Folsäure in Mikroorganismen, indem sie am aktiven Zentrum des Enzyms mit dem natürlichen Sub-

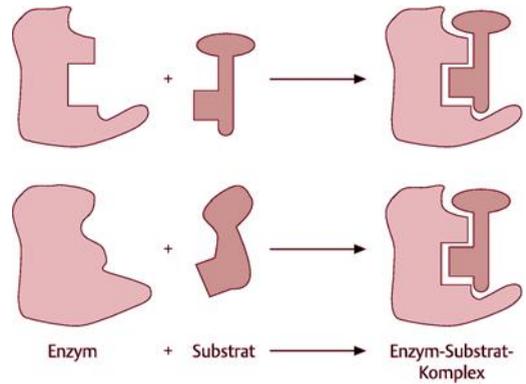


Abb. 2.11 Schlüssel-Schloss-Prinzip (oben) und Anpassungstheorie (unten) zur Spezifität der Enzyme

strat p-Aminobenzoesäure um die Bindungsstelle konkurrieren. Dadurch wird weniger funktionelle Folsäure gebildet. Der Mensch bleibt davon unbeeinflusst, da er kein Enzym zur Folsäuresynthese hat.

Bei einer **nicht kompetitiven** Hemmung werden einzelne Enzymmoleküle durch einen Inhibitor inaktiviert, so dass weniger funktionsfähige Enzymmoleküle zur Verfügung stehen. Zum Beispiel hemmt ASS die Arachidonsäuresynthese, indem es die Zyklusogenase durch spezifische Acetylierung inaktiviert. Die verbleibenden noch funktionsfähigen Zyklusogenase-Moleküle haben immer noch ihren charakteristischen  $K_M$ -Wert, allerdings wird  $v_{\max}$  der Reaktion herabgesetzt, da weniger Enzymmoleküle zur Verfügung stehen.

Bei einer **unkompetitiven** Hemmung reagiert der Inhibitor nicht mit dem Enzym alleine, sondern spezifisch mit dem Enzym-Substrat-Komplex.

Bei einer **irreversiblen Hemmung** verändert ein Inhibitor das Enzym derart, dass es seine Funktion irreversibel verliert. Dies kann z. B. dadurch geschehen, dass für die Funktion wichtige Sulfhydrylgruppen im aktiven Zentrum irreversibel oxidiert werden. Auch die oben genannte Acetylierung der Zyklusogenase ist eine irreversible Reaktion.



### Check-up

- ✓ Ganz wichtig ist es, zwischen den Aussagen der (chemischen) Thermodynamik und der (chemischen) Kinetik zu unterscheiden. Wiederholen Sie, was man unter Reaktionsgeschwindigkeit versteht und wie man sie beeinflussen kann.
- ✓ Rekapitulieren Sie die Definitionen anhand folgender Fragen: Wie ist die Reaktionsordnung definiert? Was versteht man unter Halbwertszeit? Wie lautet das Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung? Was versteht man unter Aktivierungsenergie?
- ✓ Das Prinzip der Wirkung von Enzymen ist von großer Bedeutung, v. a. für das Verständnis biochemischer Prozesse. Wiederholen Sie daher die in diesem Kapitel aufgeführten Grundlagen zur Enzymkinetik (z. B. Michaelis-Menten-Gleichung, Schlüssel-Schloss-Prinzip).

2

## 2.4 Die Lösungen und Elektrolyte



### Lerncoach

In diesem Kapitel wird auf folgende Grundlagen bzw. vorher besprochene Inhalte zurückgegriffen: Lösung, Massenwirkungsgesetz, polare Atombindung, Wasserstoffbrückenbindung, Ionenbindung und Ionen-gitter. Wenn Sie unsicher sind, wiederholen Sie bitte, was man unter einer Lösung versteht und welche die wichtigsten Charakteristika der genannten Bindungen sind.

### 2.4.1 Der Überblick

Viele Reaktionen laufen im wässrigen Milieu ab, d. h. die Stoffe liegen gelöst vor. Wir werden uns daher mit Lösungen und sog. Elektrolyten genauer beschäftigen.

### 2.4.2 Die Einteilung der Elektrolyte

Lösungen hatten wir auf S. 5 als homogene Stoffgemische kennen gelernt. Der Stoff, der im Überschuss vorliegt, wird als Lösungsmittel bezeichnet. Uns interessieren im Folgenden ausschließlich Lösungen, bei denen Wasser das Lösungsmittel darstellt (wäss-

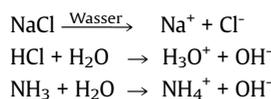
rige Lösungen). Da die Wassermoleküle stark polarisiert sind, handelt es sich um ein polares Lösungsmittel mit einem großen Dipolmoment. Wegen der Assoziation der Wassermoleküle durch Wasserstoffbrücken ist Wasser bei Raumtemperatur flüssig. Es hat bei 4 °C seine größte Dichte, was für das Leben auf der Erde von elementarer Bedeutung ist.

Häufig charakterisiert man die in Wasser gelösten Stoffe im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit der entstandenen Lösung und klassifiziert danach in Nichtelektrolyte und Elektrolyte.

- Verbindungen, deren wässrige Lösungen den elektrischen Strom nicht leiten, werden als **Nichtelektrolyte** bezeichnet (z. B. Zucker oder Ethanol). Eine minimale Leitfähigkeit dieser Lösungen ist auf die durch Autoprotolyse des Wassers entstehenden Hydronium- und Hydroxidionen zurückzuführen. Die gelösten Teilchen sind Moleküle, die von einer Wasserhülle umgeben sind.
- **Elektrolyte** sind Verbindungen, die in wässriger Lösung in frei bewegliche Ionen dissoziieren (z. B. Natriumchlorid, Chlorwasserstoff, Ammoniak). Diese Lösungen leiten den elektrischen Strom. Ladungsträger sind aber im Gegensatz zu den metallischen Leitern die Ionen.

In Ionenverbindungen liegen die Ionen im festen Zustand bereits vor, beim Lösen erfolgt dann nur eine Ionendissoziation (echte Elektrolyte).

Bei Stoffen mit polarisierten kovalenten Bindungen (z. B. HCl, NH<sub>3</sub>) werden die Ionen erst durch eine Reaktion mit dem Lösungsmittel gebildet (potenzielle Elektrolyte):



In der wässrigen Lösung sind alle Ionen von einer Hülle aus Wassermolekülen umgeben, sie sind hydratisiert. Der Begriff **Solvatation** ist etwas allgemeiner und wird verwendet, wenn man sich nicht nur auf Wasser als Lösungsmittel beschränkt.

**MERKE**

Starke Elektrolyte sind in wässriger Lösung nahezu vollständig dissoziiert. Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt mit abnehmender Konzentration zu, da bei hohen Konzentrationen interionische Wechselwirkungen auftreten und die Wanderung im elektrischen Feld behindern.

Eine **besonders hohe Leitfähigkeit** haben die **Hydroniumionen** ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und die **Hydroxidionen** ( $\text{OH}^-$ ). Dies ist dadurch zu erklären, dass nicht die hydratisierten Ionen selbst wandern, sondern nur ein Platzwechsel der Protonen in den Wasserstoffbrücken des Wassers erfolgt.

Schwache Elektrolyte enthalten neben den Ionen undissoziierte Moleküle. Zwischen beiden liegt ein Gleichgewicht vor. Der **Dissoziationsgrad**  $\alpha$  gibt den **Anteil** dissoziierter Moleküle an.

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Moleküle}}$$

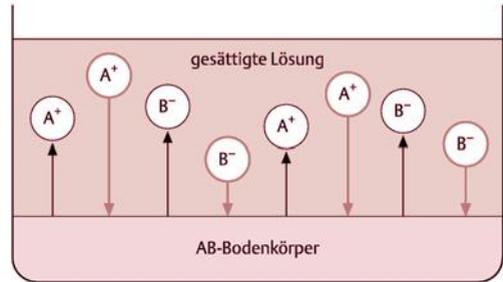
**MERKE**

Mit abnehmender Konzentration nimmt die Dissoziation zu, bei unendlicher Verdünnung ist sie vollständig. Deshalb kommt es zu einer starken Zunahme der Leitfähigkeit mit abnehmender Konzentration.

Aufgrund der interionischen Wechselwirkungen ist die wirksame Konzentration der Lösung immer kleiner als die tatsächliche Konzentration. Diese wirksame Konzentration bezeichnet man als **Aktivität**. Im Folgenden vernachlässigen wir die interionischen Wechselwirkungen und arbeiten grundsätzlich nur mit Konzentrationen. Alle genannten Beziehungen gelten dann auch nur für ideale Bedingungen, d. h. wenn keine weiteren Wechselwirkungen auftreten.

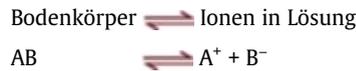
**2.4.3 Die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt**

Als Löslichkeit bezeichnet man die Höchstmenge eines Stoffes, die bei einer gegebenen Temperatur in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden kann. Es handelt sich hierbei um eine charakteristische Stoffeigenschaft. Wenn eine Lösung die höchstmögliche Stoffmenge enthält, ist sie **gesättigt**. Lö-



**Abb. 2.12** Schematische Darstellung des Gleichgewichts in einer gesättigten Salzlösung

sungen eines Feststoffes sind dann gesättigt, wenn ein fester Bodenkörper mit der Lösung im Gleichgewicht steht. Das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und dem festen Stoff kann im Fall eines Salzes folgendermaßen formuliert und dargestellt werden (**Abb. 2.12**).



Da der Bodenkörper und die Lösung elektrisch neutral sein müssen, geht immer die gleiche Anzahl Kationen und Anionen in die Lösung. Im Gleichgewicht werden ebenso viele Ionen aus der Lösung paarweise im Gitter eingebaut wie aus dem Gitter Ionen in Lösung gehen. Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man unter der Voraussetzung, dass der feste Bodenkörper keinen Einfluss auf das Gleichgewicht hat, folgende Beziehung für das Salz AB:

$$c_{\text{A}^+} \cdot c_{\text{B}^-} = K_L$$

$K_L$  ist das **Löslichkeitsprodukt des Stoffes AB** und wie jede Gleichgewichtskonstante temperaturabhängig. Im Gleichgewicht ist also bei gegebener Temperatur das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant. Dabei ist es gleichgültig, ob 0,1 g oder 100 g Bodenkörper vorliegen. Die Werte des Löslichkeitsproduktes sind tabelliert, die Löslichkeitsprodukte verschiedener Salze sind in **Tab. 2.3** aufgeführt.

Für eine gesättigte Lösung lässt sich die Ionenkonzentration und die Masse des gelösten Stoffes folgendermaßen ausrechnen:  $\text{BaSO}_4$  hat das Löslichkeitsprodukt  $K_L = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  (25 °C). Die Ionenkon-

Tabelle 2.3

Löslichkeitsprodukte bei 25 °C			
Name des Stoffes	Formel	Löslichkeitsprodukt	
		Zahlenwert	Einheit
Aluminiumhydroxid	Al(OH) <sub>3</sub>	1,0 · 10 <sup>-33</sup>	mol <sup>4</sup> · l <sup>-4</sup>
Bariumsulfat	BaSO <sub>4</sub>	1,0 · 10 <sup>-10</sup>	mol <sup>2</sup> · l <sup>-2</sup>
Calciumcarbonat	CaCO <sub>3</sub>	4,8 · 10 <sup>-9</sup>	mol <sup>2</sup> · l <sup>-2</sup>
Calciumhydroxid	Ca(OH) <sub>2</sub>	5,5 · 10 <sup>-6</sup>	mol <sup>3</sup> · l <sup>-3</sup>
Calciumoxalat	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,6 · 10 <sup>-9</sup>	mol <sup>2</sup> · l <sup>-2</sup>
Calciumphosphat	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,0 · 10 <sup>-25</sup>	mol <sup>5</sup> · l <sup>-5</sup>
Calciumsulfat	CaSO <sub>4</sub>	6,1 · 10 <sup>-5</sup>	mol <sup>2</sup> · l <sup>-2</sup>
Eisen(II)-hydroxid	Fe(OH) <sub>2</sub>	4,8 · 10 <sup>-16</sup>	mol <sup>3</sup> · l <sup>-3</sup>
Kupfer(II)-sulfid	CuS	8,0 · 10 <sup>-45</sup>	mol <sup>2</sup> · l <sup>-2</sup>
Silberbromid	AgBr	6,3 · 10 <sup>-13</sup>	mol <sup>2</sup> · l <sup>-2</sup>
Silbercarbonat	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,2 · 10 <sup>-12</sup>	mol <sup>3</sup> · l <sup>-3</sup>
Silberchlorid	AgCl	1,6 · 10 <sup>-10</sup>	mol <sup>2</sup> · l <sup>-2</sup>
Silberiodid	AgI	1,5 · 10 <sup>-16</sup>	mol <sup>2</sup> · l <sup>-2</sup>
Silberphosphat	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,8 · 10 <sup>-18</sup>	mol <sup>4</sup> · l <sup>-4</sup>

zentrationen der Barium- und der Sulfationen müssen wegen der Elektroneutralität 10<sup>-5</sup> mol/l betragen.

$$c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

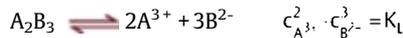
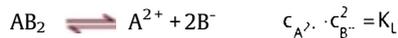
$$c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} = \sqrt{10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Wenn je 10<sup>-5</sup> mol Barium- und Sulfationen in einem Liter gelöst sind, folgt stöchiometrisch zwangsläufig daraus, dass 10<sup>-5</sup> mol Bariumsulfat in Lösung gegangen sein müssen. Nach den Angaben zur Berechnung von Massen oder Volumina der Reaktionsteilnehmer (s. S. 37) lässt sich nun auch die gelöste Masse Bariumsulfat ermitteln:

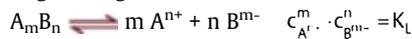
$$\begin{aligned} n &= c \cdot V = 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ l} = 10^{-5} \text{ mol} \\ m &= n \cdot M_{\text{BaSO}_4} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot 233 \text{ g/mol} = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ g} \\ &= 2,33 \text{ mg} \end{aligned}$$

In einem Liter „Bariumsulfatlösung“ sind also nur 2,33 mg BaSO<sub>4</sub> gelöst.

Für Salze der Zusammensetzung AB<sub>2</sub> oder A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> ist das Massenwirkungsgesetz analog anwendbar, wobei darauf zu achten ist, dass die Koeffizienten der Reaktionsgleichungen im MWG als Exponenten der Konzentrationen auftreten. Das ist auch bei der Einheit von K<sub>L</sub> zu berücksichtigen.



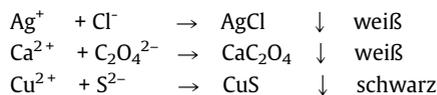
Allgemein gilt:



Die Löslichkeit eines Salzes kann nicht über das Löslichkeitsprodukt K<sub>L</sub> verglichen werden, da die Einheit von der Zusammensetzung des Salzes abhängt. Sie müssen die in einem bestimmten Volumen gelösten Stoffmengen oder die Massen vergleichen.

**Schwer lösliche Salze** spielen in der analytischen Chemie eine Rolle, da viele Ionen durch Bildung schwer löslicher, oft typisch gefärbter Salze nachgewiesen werden können.

Beispiele für solche Fällungsreaktionen zum Nachweis von Ionen sind:



Der Pfeil ↓ zeigt an, dass das schwer lösliche Salz ausfällt.



**Das Ausfällen von Silberchlorid wird zum Nachweis von Chloridionen genutzt. Die Fällung ist aber nie vollständig, da ein ganz geringer Teil wegen des Löslichkeitsprodukts in Lösung bleibt. Berechnen Sie die Masse AgCl, die sich in 100 ml Wasser lösen! (Lösung s. S. 200)**  
 $K_L = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$  (bei 25 °C)

#### Klinischer Bezug

Schwer lösliche Salze spielen auch im menschlichen Organismus eine Rolle.

Sehr wichtig für die Knochenbildung ist der Einbau von Hydroxylapatit Ca<sub>5</sub>[(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)] (Mineralisation). Negativ wirkt sich hingegen die Entstehung von Calciumoxalat CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Calciumphosphat Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder Magnesiumammoniumphosphat MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> in der Niere aus. Diese Salze sind vorwiegend in der Niere enthalten. Ursache ist nicht nur die vermehrte Bildung konkrementbildender Stoffe (Calciumionen, aber auch Harnsäure), sondern auch der Säure-Base-Status des Urins.

Die Unterschiede in der Löslichkeit verschiedener Salze sind über die Lösungswärme nicht zu verstehen, sondern nur über die freie Reaktionsenthalpie (s. S. 41). Das Entropieglied muss berücksichtigt werden.

Für ein bestimmtes Salz ergibt sich aber aus dem Prinzip des kleinsten Zwanges (s. S. 46), dass die Löslichkeit durch die Temperatur beeinflusst werden kann. Die Löslichkeit nimmt bei exothermen Lösungsvorgängen mit steigender Temperatur ab, bei endothermen Lösungsvorgängen nimmt sie zu.



### Check-up

- ✓ **Wiederholen Sie die Definition eines Elektrolyten und eines Nichtelektrolyten. Prägen Sie sich jeweils einige Beispiele ein.**
- ✓ **Machen Sie sich klar, wann man von einer gesättigten Lösung spricht und wie das Löslichkeitsprodukt definiert ist.**

## 2.5 Die Säuren und Basen



### Lerncoach

- **Um die Eigenschaften von Säuren und Basen zu verstehen, sollten Sie das Massenwirkungsgesetz sicher beherrschen (s. S. 45).**
- **In diesem Kapitel wird viel mit Logarithmen gerechnet. Falls Sie damit nicht vertraut sind, können Sie im Anhang nachlesen (s. S. 205).**

### 2.5.1 Der Überblick

Säuren und Basen bzw. pH-Werte spielen für eine Reihe von Körperfunktionen eine große Rolle. Da Eiweiße aus Aminosäuren aufgebaut sind und diese Zwitterionen darstellen, verändern pH-Verschiebungen die Ladungen und die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken. So werden wiederum die Löslichkeit und die Wechselwirkung mit anderen Stoffen beeinflusst.

Die Konstanzhaltung des Blut-pH-Wertes im Bereich  $7,39 \pm 0,05$  ist eine der wichtigsten Lebensvoraussetzungen, Schwankungen über 0,3 pH-Einheiten sind mit dem Leben nicht mehr vereinbar. Deshalb werden wir uns im Folgenden vergleichsweise ausführlich mit den Säuren und Basen beschäftigen.

### 2.5.2 Die Einführung

Der Begriff „Säuren“ ist seit 5000 Jahren bekannt und bezeichnete eine Geschmackseigenschaft von Naturprodukten. Dass Säuren aus Mineralien gewonnen werden können, weiß man mindestens seit 800 Jahren. Besonders den Alchemisten verdanken wir Methoden zur Darstellung von Mineralsäuren, den Säuren, die in Form ihrer Salze in Mineralien auftreten (z. B. Schwefel- und Salpetersäure). Lösungen, die den sauren Geschmack abschwächten, wurden alkalisch genannt, weil sie besonders aus Pflanzenasche gewonnen wurden (al-kali arab. Pflanzenasche). Später wurde der Begriff Base (basis lat. Sockel, Grundlinie) geprägt, weil Metalloxide und -hydroxide als nichtflüchtige Grundlage der Fixierung flüchtiger Säuren unter Salzbildung dienen.

Lavoisier erkannte, dass Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel in Luft zu Oxiden verbrennen, die mit Wasser eine Säure bilden. Den dafür notwendigen Bestandteil der Luft bezeichnete er als „Oxygenum“ (lat. Säurebildner). Von Liebig definierte eine Säure als eine Verbindung, die Wasserstoff enthält, der durch Metalle ersetzt werden kann.

Arrhenius stellte fest, dass sich aus Salzen, Säuren und Basen in wässriger Lösung Ionen bilden. Er definierte eine Säure als eine Verbindung, die in Wasser in Wasserstoffionen und negativ geladene Säurerestionen zerfällt. Eine Base zerfällt in Hydroxidionen und positiv geladene Basenrestionen. Wenn Säuren und Basen miteinander reagieren, bilden die Wasserstoffionen und die Hydroxidionen Wasser. Die Säuren- und Basenreste verbleiben unverändert in der Lösung. Die Eigenschaften sauer und basisch hängen also mit den Wasserstoffionen und den Hydroxidionen zusammen.

### 2.5.3 Der pH-Wert

Die Wasserstoffionen oder genauer gesagt ihre Konzentration bilden die Grundlage für die Charakterisierung saurer Lösungen. Als quantitatives Maß führte Sørensen 1909 dafür den pH-Wert ein, der als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration definiert ist ( $\text{pH} = \text{pondus hydrogenii lat. Masse, Bedeutung, Wert des Wasserstoffs}$ ). Heute weiß man, dass Wasserstoffionen nicht frei vorkommen und deshalb besser von der Hydroniumionenkonzentration zu sprechen ist.

Früher:  $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$  heute:  $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$

Analog gibt es einen pOH-Wert, der die Konzentration der Hydroxidionen angibt:

$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{OH}^-}$$

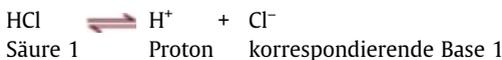
2 pH- und pOH-Wert sind vereinbarungsgemäß dimensionslose Größen, d. h., sie haben keine Einheit.

### 2.5.4 Die Säure-Base-Theorie von Brønsted

Brønsted erweiterte die Säure-Base-Theorie, weil man z. B. nach der Definition von Arrhenius nicht erklären kann, warum Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) eine Base ist. Nach Brønsted sind

- Säuren **Protonendonatoren**, d. h. Teilchen, die Wasserstoffionen (Protonen) abgeben können
  - Basen **Protonenakzeptoren**, d. h. Teilchen, die Wasserstoffionen (Protonen) aufnehmen können.
- HCl ist also eine Säure, da HCl ein Proton abspalten kann. Das dabei entstehende Chlorid-Ion kann aber formal in der Rückreaktion auch ein Proton aufnehmen und ist deshalb eine Base. Die durch die Abspaltung eines Protons entstehende Base bezeichnet man als **korrespondierende** oder **konjugierte Base**.

korrespondierendes Säure-Base-Paar 1



So kann man auch erklären, warum Ammoniak eine Base ist: Ammoniak kann wegen seines freien Elektronenpaares ein Proton aufnehmen und dadurch das Ammoniumion als **korrespondierende Säure** bilden.

korrespondierendes Säure-Base-Paar 2



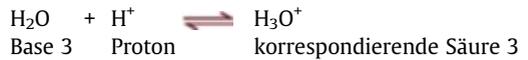
#### MERKE

Säuren und korrespondierende Basen bilden immer korrespondierende oder konjugierte Säure-Base-Paare, Säure und Base unterscheiden sich in diesem Fall durch ein Proton.

Die Abspaltung eines Protons kann jedoch nicht als isolierte Reaktion ablaufen. Sie muss immer mit einer zweiten Reaktion gekoppelt sein, da freie Protonen

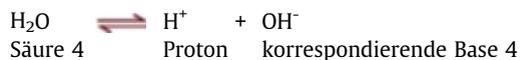
nicht existieren können. In wässrigen Lösungen lagern sich die Protonen an Wassermoleküle an. Wasser dient also als Base. Als korrespondierende Säure bildet sich das Hydroniumion (korrespondierendes Säure-Base-Paar 3).

korrespondierendes Säure-Base-Paar 3



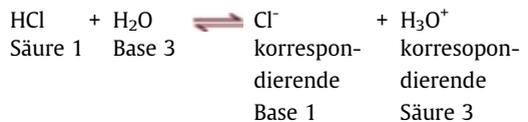
Auch die Protonen für die Reaktion des Ammoniaks stammen vom Wasser. In diesem Fall ist aber Wasser die Säure und wird zur korrespondierenden Base, dem Hydroxidion (korrespondierendes Säure-Base-Paar 4).

korrespondierendes Säure-Base-Paar 4

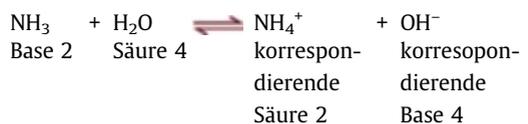


Die Zusammenfassung der Teilreaktionen von Paar 1 und 3 bzw. 2 und 4 ergibt folgende Gesamtgleichungen:

Paar 1 und 3:



Paar 2 und 4:



Im ersten Fall wird ein Proton von HCl auf Wasser übertragen, im zweiten Fall von Wasser auf Ammoniak. Diese **Protonenübertragungsreaktionen** bezeichnet man auch als **Protolysereaktionen**. An Protolysereaktionen sind immer zwei korrespondierende Säure-Base-Paare beteiligt. Zwischen diesen beiden besteht ein chemisches Gleichgewicht. Wenn sowohl die Anlagerung als auch die Abspaltung eines Protons möglich ist, handelt es sich um einen amphoteren Elektrolyt oder einfach um einen **Ampholyten**. Sie haben schon anhand der Säure-Base-Paare 3 und 4 gesehen, dass Wasser ein Am-

pholyt ist. Auch Aminosäuren (s.S.165), Hydrogensulfationen ( $\text{HSO}_4^-$ ), Dihydrogenphosphat- ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) und Hydrogenphosphationen ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) besitzen amphotere Eigenschaften, d.h., sie können Protonen aufnehmen und abgeben.

### 2.5.5 Die Säure-Base-Theorie von Lewis

Nach Lewis verfügen **Säuren** über Elektronenlücken, sie sind **Elektronenpaarakzeptoren**. Basen sind Moleküle, Atome oder Ionen mit einem freien Elektronenpaar, das für eine koordinative Bindung genutzt werden kann. **Basen** sind **Elektronenpaardonatoren**. In diesem Sinn ist die Reaktion von Bortrifluorid ( $\text{BF}_3$ ) mit Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) eine Säure-Base-Reaktion (Abb. 2.13).



Abb. 2.13 Reaktion von Bortrifluorid mit Ammoniak

$\text{BF}_3$  weist eine Elektronenlücke auf und ist deshalb die Säure. Das Ammoniak-Molekül hat ein freies Elektronenpaar und ist die Base. Die Theorie von Lewis ist hilfreich für das Verständnis der Reaktionen von Komplexverbindungen (s.S.66) und zur Erklärung der Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie. Für das wässrige Milieu reicht die Anwendung der Theorie von Brønsted aus, mit der wir uns nun weiter befassen wollen.

### 2.5.6 Die Autoprotolyse des Wassers

Im Wasser besteht folgendes Protolysegleichgewicht:



Darauf können wir das Massenwirkungsgesetz anwenden (s.S. 45):

$$K = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Das Gleichgewicht liegt weit auf der linken Seite, d.h., es reagieren sehr wenige Wassermoleküle miteinander. Außerdem ist die Wasserkonzentration sehr groß, wie die folgende Rechnung zeigt:

Berechnung der Konzentration  $c_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$1 \text{ l H}_2\text{O} \approx 1 \text{ kg H}_2\text{O}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55,56 \text{ mol}$$

$$c = \frac{n}{V} = 55,56 \text{ mol}$$

Deshalb kann man die Konzentration der Wassermoleküle (55,56 mol/l) als konstant betrachten und sie in die Gleichgewichtskonstante einbeziehen, dadurch erhält man die neue Konstante  $K_w$  (**Ionenprodukt des Wassers**).

$$K_w = K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^2 = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$$

#### MERKE

Das Ionenprodukt des Wassers beträgt (bei 25 °C)  $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . In wässrigen Lösungen ist also das Produkt der Konzentrationen der  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und der  $\text{OH}^-$ -Ionen konstant.

Wenn man die o.g. Gleichung zum Ionenprodukt logarithmiert, erhält man unter Berücksichtigung der Gleichungen zum pH- und pOH-Wert (s.S.57):

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Für reines Wasser gilt:  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ . Hat eine wässrige Lösung den  $\text{pH} = 3$ , muss der  $\text{pOH}$ -Wert 11 betragen. Die Konzentration der Hydroniumionen beträgt  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-3} \text{ mol/l}$  und ist somit größer als die Konzentration der Hydroxidionen  $c_{\text{OH}^-} = 10^{-11} \text{ mol/l}$ , d.h. die Lösung ist sauer. Bei basischen Lösungen überwiegt die Konzentration der Hydroxidionen.

#### MERKE

$c_{\text{H}_3\text{O}^+} > 10^{-7} \text{ mol/l}$	$> c_{\text{OH}^-}$	$\text{pH} < 7$	sauer
$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-7} \text{ mol/l}$	$= c_{\text{OH}^-}$	$\text{pH} = 7$	neutral
$c_{\text{H}_3\text{O}^+} < 10^{-7} \text{ mol/l}$	$< c_{\text{OH}^-}$	$\text{pH} > 7$	basisch

Auch verschiedene Körperflüssigkeiten besitzen unterschiedliche pH-Werte (Tab. 2.4).

### 2.5.7 Die Säuren- und Basenstärke

Das Maß für die Stärke einer Säure bzw. Base ist die Gleichgewichtskonstante der Protonenübertragungsreaktion. Um vergleichbare Werte zu erhalten, muss immer das **gleiche** zweite korrespondierende Säure-Base-Paar vorhanden sein. In den uns interessierenden Fällen ist dies immer  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$  bzw.

H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>. Wir können also Säure- und Basereaktionen allgemein formulieren (Gl. 1 und 2 in Tab. 2.5) und dann auf beide Reaktionen das MWG anwenden (Gl. 3 und 4).

Die Gleichgewichtskonzentration von Wasser wird als konstant angesehen und deshalb in die neue Gleichgewichtskonstante einbezogen (Gl. 5 und 6). Die neuen Konstanten heißen **Säurekonstante K<sub>S</sub>** bzw. **Basenkonstante K<sub>B</sub>**. Je weiter sich das Gleichgewicht auf der rechten Seite befindet, umso stärker ist die Säure bzw. Base.

Häufig werden auch die Konstanten in logarithmierter Form als **pK<sub>S</sub>** und **pK<sub>B</sub>** angegeben (Gl. 7 und 8, s. auch Werte der Säure- und Basestärke im Anhang, Tab. 7).

pK<sub>S</sub>- und pK<sub>B</sub>-Wert eines korrespondierenden Säure-Base-Paares müssen sich immer gerade zu 14 ergänzen.

**Tabelle 2.4**

**Beispiele für pH-Werte von Körperflüssigkeiten**

Körperflüssigkeit	pH-Wert
Magensaft	1,0–2,0
Vaginalsekret	3,2–4,2
Speichel	5,0–6,8
Gallenflüssigkeit	5,8–8,5
Urin	5,5–7,5
Blut	7,34–7,44
Samenflüssigkeit	7,1–7,5
Liquor cerebrospinalis	7,35 ± 0,10
Pankreassekret	7,5–8,3

**Tabelle 2.5**

**Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion einer Säure bzw. einer Base mit Wasser**

**Reaktion einer Säure HA mit Wasser**



$$(3) K = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{eq}} \cdot c_{\text{A}^-}^{\text{eq}}}{c_{\text{HA}}^{\text{eq}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$$

$$(5) K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{eq}} \cdot c_{\text{A}^-}^{\text{eq}}}{c_{\text{HA}}^{\text{eq}}} = K_S$$

(7) -lgK<sub>S</sub> = pK<sub>S</sub>

**Reaktion einer Base B mit Wasser**



$$(4) K = \frac{c_{\text{HB}^+}^{\text{eq}} \cdot c_{\text{OH}^-}^{\text{eq}}}{c_{\text{B}}^{\text{eq}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$$

$$(6) K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}} = \frac{c_{\text{HB}^+}^{\text{eq}} \cdot c_{\text{OH}^-}^{\text{eq}}}{c_{\text{B}}^{\text{eq}}} = K_B$$

(8) -lgK<sub>B</sub> = pK<sub>B</sub>

Die Exponenten eq. sollen hier noch einmal ganz deutlich darauf hinweisen, dass es sich um die im Gleichgewicht vorliegenden Konzentrationen handelt. Später wird dies als bekannt vorausgesetzt.

**MERKE**

- Starke Säuren protolysieren fast vollständig. Sie haben große K<sub>S</sub>-Werte bzw. kleine pK<sub>S</sub>-Werte.
- Starke Basen protolysieren fast vollständig. Sie haben große K<sub>B</sub>-Werte bzw. kleine pK<sub>B</sub>-Werte.
- Schwache Säuren protolysieren kaum. Sie haben kleine K<sub>S</sub>-Werte bzw. große pK<sub>S</sub>-Werte.
- Schwache Basen protolysieren kaum. Sie haben kleine K<sub>B</sub>-Werte bzw. große pK<sub>B</sub>-Werte.

Aus Überlegungen zur Lage des Gleichgewichts sind auch die Formeln zur **Berechnung des pH-Wertes** ableitbar: Da für starke Säuren und Basen eine vollständige Protolyse angenommen wird, kann man die Ausgangskonzentration der Säure und der Base mit der im Gleichgewicht vorhandenen Hydronium- bzw. Hydroxidionenkonzentration gleichsetzen. Nur wenn pH-Werte von starken Säuren und Basen berechnet werden sollen, die mehr als ein Proton abspalten bzw. aufnehmen können, müssen Sie dies in der Rechnung beachten und die Konzentration mit der Anzahl abspaltbarer Protonen z multiplizieren (entspricht der Äquivalentkonzentration) (Gl. 9 und 10) (Tab. 2.6). Bei der Protolyse von HCl entsteht pro mol HCl auch 1 mol H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Bei der vollständigen Protolyse von 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie sie in Wasser tatsächlich stattfindet, bilden sich hingegen 2 mol H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.



**Berechnen Sie den pH-Wert von:**

- Salzsäure der Konzentration c<sub>HCl</sub> = 0,01 mol/l
- Schwefelsäure der Konzentration c<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 0,01 mol/l. (Lösung s. S. 200)

Da bei schwachen Säuren und Basen die Protolyse nicht vollständig ist, muss der pH-Wert anders berechnet werden (Tab. 2.7):

### 2.5.8 Die Neutralisation

Nach Arrhenius entstehen Salze durch die Neutralisation äquivalenter Mengen von Säure und Base, also solcher Mengen, die genau der Stöchiometrie entsprechen.



**Wenn 10 ml Natronlauge,  $c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/l}$ , und 100 ml Salzsäure,  $c_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol/l}$  zur Reaktion gebracht werden, sind das äquivalente Stoffmengen. Überprüfen Sie diese Aussage, indem Sie die Stoffmengen  $n_{\text{NaOH}}$  und  $n_{\text{HCl}}$  berechnen (Lösung s. S. 200).**

Wasserstoffionen und Hydroxidionen reagieren zu Wasser. Dieser Vorgang ist exotherm. Die Neutralisationsenthalpie beträgt  $\Delta H = -57,4 \text{ kJ/mol}$ .

Bei Verdampfen des Lösungsmittels fügen sich die Baserest-Kationen und die Säurerest-Anionen zu Salzen zusammen. Im Falle des o.g. Lerntipps würde also NaCl auskristallisieren.

Nach dieser Vorstellung müssten eigentlich alle Salzlösungen neutral reagieren, was bei einer Kochsalzlösung auch der Fall ist. Doch wässrige Lösungen von Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) und Eisen(III)-chlorid

( $\text{FeCl}_3$ ) reagieren sauer, die von Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Natriumacetat ( $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ) basisch.

Dies ist mit Hilfe der Theorie von Brønsted folgendermaßen zu erklären: Die Ionen, aus denen die Salze bestehen, sind selbst Brønsted-Säuren oder Brønsted-Basen, die mit Wasser reagieren. In einer Ammoniumchlorid-Lösung reagiert das Ammoniumion als schwache Säure ( $\text{pK}_\text{S} = 9,25$ ). Man spricht auch von einer **Kationensäure**. Die dabei entstehenden Hydroniumionen verschieben den pH-Wert in den sauren Bereich:



Das Chloridion ist eine so schwache Base (eine **Anionenbase**), dass es kein Proton aufnimmt und den pH-Wert der Lösung nicht beeinflusst.

Den pH-Wert einer schwach sauer reagierenden Salzlösung berechnet man mit der für eine schwache Säure geltenden Beziehung (Gl. 13, Tab. 2.7).

In einer Natriumacetat-Lösung spielen die Natriumionen keine Rolle für den pH-Wert. Sie sind zwar hydratisiert, aber die Hydrathülle ist so stabil, dass es zu keiner Protonenübertragung kommt (s. S. 67). Das Acetation reagiert als schwache Anionenbase ( $\text{pK}_\text{B} = 9,25$ ) und nimmt ein Proton aus dem Wasser auf. Dadurch entstehen Hydroxidionen, die den pH-Wert in den basischen Bereich verschieben:



Mit der Gleichung zur Berechnung des pH-Wertes schwacher Basen (s. Gl. 14 in Tab. 2.7) kann der pH-Wert dieser basisch reagierenden Salzlösung berechnet werden.

Abschließend betrachten wir noch den Fall eines Salzes, das als Anion ein als Ampholyt reagierendes Teilchen enthält (z. B.  $\text{NaHCO}_3$ ). In diesem Fall kann

Tabelle 2.6

pH-Wertberechnung für starke Säuren bzw. Basen	
Säure	Base
(9) $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = z \cdot c_{\text{HA}}$ z = Anzahl der Protonen, die abgegeben werden	(10) $c_{\text{OH}^-} = z \cdot c_{\text{B}}$ z = Anzahl der Protonen, die aufgenommen werden
(11) $\text{pH} = -\lg(z \cdot c_{\text{HA}})$	(12) $\text{pOH} = -\lg(z \cdot c_{\text{B}})$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ $\text{pH} = 14 + \lg(z \cdot c_{\text{B}})$

Tabelle 2.7

pH-Wertberechnung für schwache Säuren und Basen	
schwache Säure HA	schwache Base B
(13) $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_\text{S} - \lg c_{\text{HA}})$	(14) $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_\text{B} - \lg c_{\text{B}})$

Tabelle 2.8

Farbindikatoren und deren Umschlagspunkte			
Indikator	Umschlagsbereich pH	Farbe	
		HInd (Indikatorsäure)	Ind <sup>-</sup> (Indikatorbase)
Phenolphthalein	8,0–9,8	farblos	rot
Lackmus	5,0–8,0	rot	blau
Methylrot	4,4–6,2	rot	gelb
Methylorange	3,1–4,4	rot	gelb-orange

2

der pH-Wert der Lösung nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_s(1) + \text{p}K_s(2)}{2}$$

Der  $\text{p}K_s(1)$ -Wert ist die Säurekonstante des Ampholyten (z. B.  $\text{HCO}_3^-$ ), der  $\text{p}K_s(2)$ -Wert bezieht sich auf die konjugierte Säure des Ampholyten (hier  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).



- Berechnen Sie den pH-Wert einer wässrigen Ammoniumchloridlösung. Es sollen 0,535 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 50 ml Lösung sein.
- Berechnen Sie den pH-Wert der wässrigen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat,  $c_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$ . (Lösung s. S. 200)

### 2.5.9 Die Messung des pH-Wertes

Die experimentelle Bestimmung von pH-Werten ist mit elektrochemischen Methoden (s. S. 76) und Farbindikatoren möglich. Die Indikatoren sind organische Säuren, die sich in ihrer Farbe von ihren korrespondierenden Basen unterscheiden. Bezeichnet man die Indikatorsäure mit HInd, lässt sich folgendes Protolysegleichgewicht formulieren:



Das Verhältnis von  $c_{\text{HInd}}$  und  $c_{\text{Ind}^-}$  bestimmt die Farbe des Indikators. Unter Berücksichtigung des Prinzips vom kleinsten Zwang (s. S. 46) folgt für das Gleichgewicht, dass bei Erniedrigung des pH-Wertes (d. h.

Erhöhung der Hydroniumionen-Konzentration) die Konzentration an Indikatorsäure zunimmt. Die Lösung nimmt die Farbe der Indikatorsäure (HInd) an. Eine Erhöhung des pH-Wertes begünstigt die Bildung der Indikatorbase (Ind<sup>-</sup>). Man sieht die Farbe von Ind<sup>-</sup>.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Protolysegleichgewicht des Indikators führt zu folgender Gleichung:

$$K_s(\text{HInd}) = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}}$$

Für  $c_{\text{Ind}^-} = c_{\text{HInd}}$  gilt also:

$$K_s(\text{HInd}) = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ bzw. } \text{p}K_s(\text{HInd}) = \text{pH}.$$

Diesen pH-Wert bezeichnet man als Umschlagspunkt des Indikators, beobachtbar ist aber nur der Umschlagsbereich.

#### MERKE

Ein Wechsel zwischen zwei Farben erscheint dem Auge erst dann vollständig, wenn eine Komponente in zehnfachem Überschuss vorliegt. Für Indikatoren werden deshalb Umschlagsbereiche angegeben, die 2 pH-Einheiten umfassen:

$$\text{pH} = \text{p}K_s(\text{HInd}) \pm 1$$

Indikatoren können einen oder zwei Umschlagsbereiche besitzen (Tab. 2.8).

Universalindikatoren enthalten ein Gemisch mehrerer Indikatoren mit unterschiedlichen Umschlagsbereichen. Sie decken meist die gesamte pH-Skala ab.

### 2.5.10 Die Säure-Base-Titrationen

Der Ablauf von Reaktionen zwischen Säuren und Basen kann durch weitestgehend kontinuierliche Messung des pH-Wertes mit einem pH-Meter gut verfolgt werden. Eine Komponente mit genau bekanntem Volumen wird vorgegeben. Schrittweise wird dann ein ganz exakt gemessenes Volumen der anderen Komponente hinzugegeben. Das vorgegebene Volumen wird mit einer geeichten Pipette abgemessen. Die Zugabe erfolgt aus einer geeichten Bürette. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Titration**. Man erhält auf diese Weise Diagramme, die die Abhängigkeit des pH-Wertes vom zugegebenen

Volumen der zweiten Komponente bzw. von ihrer Konzentration zeigen (**Titrationkurven**, Abb. 2.14).

Bei der Titration von Salzsäure mit Natronlauge (Abb. 2.14a) ändert sich der pH-Wert der Lösung anfangs nur sehr geringfügig. Dann kommt es aber zu einem merklichen Sprung über einen großen pH-Bereich. Im Anschluss verläuft die Kurve wieder flach.

### 2.5.10.1 Der Äquivalenzpunkt

Wenn gerade äquivalente Mengen von Salzsäure bzw. Essigsäure und Natronlauge vorliegen, weist die Kurve einen Wendepunkt auf (**Äquivalenzpunkt**). Der Äquivalenzpunkt stimmt mit dem Neutralpunkt  $\text{pH} = 7$  überein, wenn eine starke Säure mit einer starken Base titriert wird. Ansonsten liegt er in Abhängigkeit von der Stärke der Säure und der Base über oder unter  $\text{pH} = 7$ , wie am Beispiel der Titrationkurve von Essigsäure mit Natronlauge zu sehen ist (Abb. 2.14b).

#### MERKE

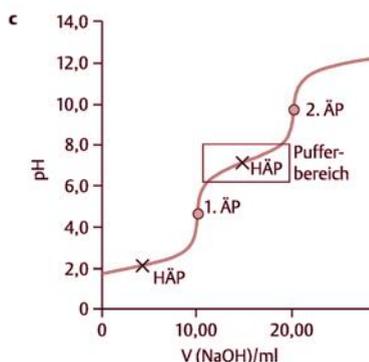
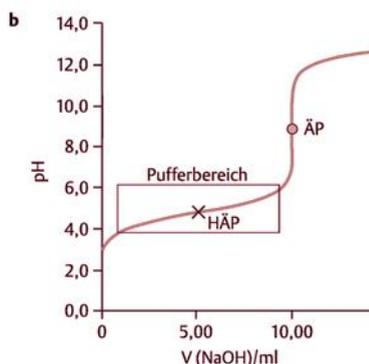
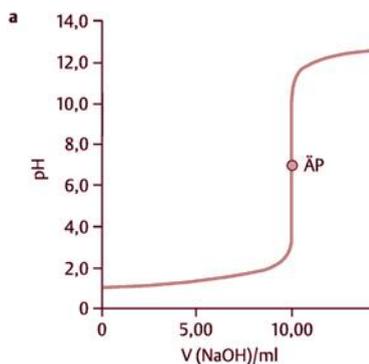
Neutralpunkt (=  $\text{pH} 7$ ) und Äquivalenzpunkt müssen nicht übereinstimmen.

Überlegen Sie sich nun, welche Ionen an den jeweiligen Äquivalenzpunkten der zwei soeben besprochenen Titrationen vorliegen und welche Säure-Base-Reaktionen dieser Ionen möglich sind (Lösung s. S. 200).

### 2.5.10.2 Die Bestimmung der Konzentration einer Säure oder Base

Die starke Änderung des pH-Werts in der Nähe des Äquivalenzpunktes wird bei quantitativen Bestimmungen ausgenutzt. Um die genaue Konzentration einer Säure oder Base zu ermitteln, setzt man ein definiertes Volumen der zu untersuchenden Lösung mit einer **Maßlösung** um. Es handelt sich hierbei um die Lösung einer Säure oder Base mit einer ganz bestimmten Konzentration. Diese Konzentration wird auch als **Titer** bezeichnet. Der Endpunkt der Titration ist der Äquivalenzpunkt, also der Punkt, an dem äquivalente Mengen Säure und Base vorliegen. Es gilt am Äquivalenzpunkt:

$$n_{\text{HA}} = n_{\text{B}} \text{ oder } c_{\text{HA}} \cdot V_{\text{HA}} = c_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}}$$



**Abb. 2.14** Titrationkurven für die Titration verschiedener Säuren mit Natronlauge; (a) Titration von Salzsäure (HCl) mit NaOH; (b) Titration von Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) mit NaOH; (c) Titration von Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) mit NaOH

Da die Stoffmenge in der Maßlösung bekannt ist, kann auf diesem Wege die unbekannte Konzentration oder Stoffmenge ermittelt werden. Den Äquivalenzpunkt kann man mithilfe eines Indikators erkennen. Dieser muss natürlich so gewählt werden, dass sein Umschlagbereich auf dem Abschnitt des steilsten Anstiegs der Titrationkurve (also dort, wo auch

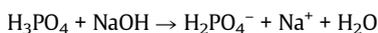
Tabelle 2.9

Beispiele für Puffersysteme und ihre optimalen Pufferbereiche		
Säure	korrespondierende Base	pH-Optimum
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,75 ± 1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	9,25 ± 1
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,52 ± 1
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,12 ± 1
Glycin	deprotoniertes Glycin (s. S. 166)	2,4 ± 1
protoniertes Glycin (s. S. 166)	Glycin	9,60 ± 1
Citronensäure	Citrat	2,34 ± 1

der Äquivalenzpunkt zu finden ist) liegt. Wenn Sie **Abb. 2.14** anschauen, wäre das also in **Abb. 2.14a** und **b** Phenolphthalein. Methylrot ist nur für die Titration der Salzsäure (**Abb. 2.14a**) geeignet.

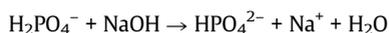
Bei der Titration von Essigsäure (**Abb. 2.14b**) steigt der pH-Wert gleich zu Beginn allmählich an, der Sprung ist nicht ganz so deutlich wie in **Abb. 2.14a**. Der Äquivalenzpunkt befindet sich im basischen Bereich, da eine Natriumacetat-Lösung basisch reagiert. In der Kurve (**Abb. 2.14b**) ist der Punkt markiert, an dem der pH-Wert mit dem pK<sub>S</sub>-Wert der Essigsäure übereinstimmt. Dieser Punkt wird manchmal auch als **Halbäquivalenzpunkt** bezeichnet, da hier genau die Hälfte der Säure mit NaOH zu Wasser und dem Salz der korrespondierenden Base reagiert hat. Die Stoffmengen der noch vorliegenden Säure und ihrer konjugierten Base sind gleich.

Bei der Titration mehrprotoniger Säuren kommen mehrere Sprünge vor (**Abb. 2.14c**). Experimentell lassen sich bei der dreiprotonigen Phosphorsäure aber nur 2 Sprünge in den Titrationskurven nachweisen, da der dritte Äquivalenzpunkt im stark basischen Bereich liegt. Am 1. Äquivalenzpunkt ist folgender Umsatz vollständig erfolgt:



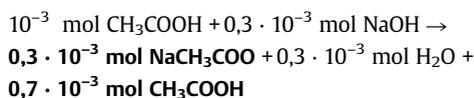
Es liegt also der Ampholyt H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> vor.

Am 2. Äquivalenzpunkt hat sich aufgrund der folgenden Reaktion der Ampholyt HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gebildet:



### 2.5.11 Die Puffer

Der erste Abschnitt der Titrationskurve von Essigsäure (**Abb. 2.14b**) zeigt im Bereich um pH = 4,75 nur eine geringe Änderung des pH-Wertes. Welche Teilchen liegen also in diesem Bereich vor? Die Reaktion zwischen Essigsäure und Natronlauge ist noch nicht vollständig abgelaufen, da noch keine Äquivalenz in den Stoffmengen erreicht wurde. Wir nehmen an, dass 10 ml Säure mit c = 0,1 mol/l vorgelegt wurden, das entspricht der Stoffmenge n<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 10<sup>-3</sup> mol. Es sollen 3 ml NaOH mit c = 0,1 mol/l zugegeben werden, das sind 0,3 · 10<sup>-3</sup> mol NaOH. Von den vorgelegten 10<sup>-3</sup> mol Essigsäure sind dann nur noch 0,7 · 10<sup>-3</sup> mol vorhanden, 0,3 · 10<sup>-3</sup> mol Essigsäure haben mit 0,3 · 10<sup>-3</sup> mol der konjugierten Base Acetationen gebildet.

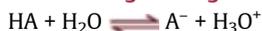


Also liegen eine schwache Säure und ihre konjugierte Base gleichzeitig vor. Solche Lösungen bezeichnet man als **Pufferlösungen**. Analog kann ein Puffer auch aus einer schwachen Base und der konjugierten Säure bestehen (z. B. Ammoniak und Ammoniumionen). Weitere Beispiele sind in **Tab. 2.9** aufgeführt.

Charakteristisch für diese Puffer ist, dass bei äquivalenten Stoffmengen von Säure und konjugierter Base der pH-Wert mit dem pK<sub>S</sub>-Wert der Säure übereinstimmt. Wenn sich das Verhältnis c<sub>A</sub><sup>-</sup>/c<sub>HA</sub> auf 10 oder auf 0,1 ändert, dann ändert sich der pH-Wert gerade um eine Einheit. Erst danach ändert sich der pH-Wert drastisch.

Dies wird verständlich, wenn man das Massenwirkungsgesetz auf das in der Pufferlösung vorhandene Gleichgewicht anwendet:

#### 1. Reaktionsgleichung:



#### 2. Anwenden des MWG:

$$K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (1)$$

3. **Umstellen** nach der Hydroniumionen-Konzentration:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_s \cdot \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \quad (2)$$

4. **Logarithmieren:**

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (3)$$

Diese Gleichung zur Berechnung des pH-Wertes einer Pufferlösung heißt **Henderson-Hasselbalch-Gleichung**.

Die in der Gleichung auftretenden Konzentrationen beziehen sich auf das Volumen der Pufferlösung. Da dieses im Zähler und Nenner selbstverständlich gleich ist, kann man es kürzen und nur mit Stoffmengen arbeiten:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{n_{\text{A}^-} / V_{\text{Puffer}}}{n_{\text{HA}} / V_{\text{Puffer}}} = \text{p}K_s + \lg \frac{n_{\text{A}^-}}{n_{\text{HA}}} \quad (4)$$

Wird also eine Pufferlösung mit Hydroniumionen versetzt, dann müssen die zugeführten Hydroniumionen mit den  $\text{A}^-$ -Ionen zu HA reagieren. Nur so bleibt die Gleichgewichtskonstante  $K_s$  (Gl. 1) wirklich eine Konstante. Das Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach links, die Hydroniumionen werden durch  $\text{A}^-$  „abgepuffert“. Dies ist so lange möglich, bis das Verhältnis  $n_{\text{A}^-} / n_{\text{HA}}$  gerade 0,1 beträgt. Im Anschluss daran ändert sich der pH-Wert drastisch. Fügt man der Pufferlösung  $\text{OH}^-$ -Ionen zu, so reagieren diese mit HA zu  $\text{A}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , d. h., das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts. Erst wenn das Verhältnis  $n_{\text{A}^-} / n_{\text{HA}}$  größer als 10 wird, ist der Puffer „erschlagen“, d. h. seine Kapazität ist ausgeschöpft. Je konzentrierter eine Pufferlösung ist, umso höher ist ihre Kapazität. Der pH-Wert ändert sich aber nicht.

#### MERKE

Die Pufferkapazität ist definiert als die Menge einer Säure oder Base, die für eine pH-Änderung um  $\pm 1$  benötigt wird.

Dies wollen wir anhand zweier Rechenbeispiele überprüfen:

**Beispiel 1:** Es wird ein Puffergemisch aus Ammoniumchlorid und Ammoniak hergestellt (500 ml beider Stoffe mit der Konzentration  $c = 0,01$  mol/l). Zuerst berechnet man die Stoffmengen für Säure ( $\text{NH}_4^+$ ) und korrespondierende Base ( $\text{NH}_3$ ). Sie be-

tragen für die Lösungen der Konzentration  $c = 0,01$  mol/l:

$$n = c \cdot V = 0,01 \text{ mol/l} \cdot 0,51 = 0,005 \text{ mol} \quad (5)$$

Für den pH-Wert erhält man mit Gl. 4 folgendes Ergebnis:

$$\text{pH} = \text{p}K_{s(\text{NH}_4^+)} + \lg \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_4^+}} = 9,25 + \lg \frac{0,005}{0,005} = 9,25 \quad (6)$$

Verständlicherweise wird auch bei Verwendung von Lösungen der Konzentration  $c = 0,1$  mol/l das gleiche Ergebnis herauskommen. Die beiden absoluten Stoffmengen verändern sich auf 0,05 mol, aber **nicht** ihr Verhältnis.

Wie verändert sich der pH-Wert aber bei Zugabe von 10 ml einer Salzsäure mit der Konzentration  $c_{\text{HCl}} = 0,05$  mol? Die Stoffmenge zugefügter HCl beträgt:

$$n = c \cdot V = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 0,011 = 0,0005 \text{ mol} \quad (7)$$

Es werden also  $5 \cdot 10^{-4}$  mol HCl zugegeben. Die im Puffer enthaltenen Ammoniakmoleküle dienen als Protonenakzeptor. Dadurch verringert sich ihre Stoffmenge, die Stoffmenge der korrespondierenden Säure erhöht sich.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_s + \lg \frac{n_{\text{NH}_3} - n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{HCl}}} = 9,25 + \lg \frac{0,005 - 0,0005}{0,005 + 0,0005} \quad (8) \\ &= 9,25 - 0,09 = 9,16 \end{aligned}$$

Der pH-Wert ändert sich von 9,25 auf 9,16.

Wenn Sie die 10 ml Salzsäure  $c_{\text{HCl}} = 0,05$  mol zu 990 ml Wasser gegeben hätten, wäre eine pH-Änderung von 7 auf 3,3 eingetreten!

**Beispiel 2:** Welche Veränderung ergibt sich bei einem Puffer aus höher konzentrierten Lösungen von Ammoniak und Ammoniumchlorid?

Die Stoffmengen von Ammoniak und Ammoniumchlorid belieben sich in der höher konzentrierten Pufferlösung auf 0,05 mol:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_s + \lg \frac{n_{\text{NH}_3} - n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{HCl}}} = 9,25 + \lg \frac{0,05 - 0,0005}{0,05 + 0,0005} \quad (9) \\ &= 9,25 - 0,0087 = 9,24 \end{aligned}$$

Da die konzentriertere Pufferlösung über eine größere Pufferkapazität verfügt, ist ihre Veränderung

des pH-Werts geringer. Gleichmaßen gehen Sie bei der Zugabe einer Base vor. Es ist darauf zu achten, dass nun die Säurekomponente mit der Base reagiert und deshalb deren Stoffmenge kleiner wird, während die Stoffmenge der Base entsprechend zunimmt.

2

### Klinischer Bezug

Für die Konstanzhaltung des Blut-pH-Wertes sorgen drei Puffersysteme:

- Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Puffer ( $pK_s = 6,1$ )
  - Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Puffer ( $pK_s = 6,8$ )
  - Protein/Proteinanion-Puffer ( $pK_s = 8,25$ )
- (pK-Werte beziehen sich auf Körpertemperatur).

Auch alle Enzyme reagieren empfindlich auf pH-Wert-Änderungen. Sie haben ein Wirkungsoptimum bei einem bestimmten pH-Wert. Die pH-Werte der verschiedenen Verdauungsflüssigkeiten und die pH-Optima der Enzyme stimmen beim gesunden Menschen überein. Von Bedeutung für die klinische Praxis ist die Bestimmung der Magensaftazidität. Die Protonen des Magensaftes stammen zu 1/3 aus Salzsäure und zu 2/3 aus organischen Säuren. Abweichungen von dieser Zusammensetzung liefern wichtige Aufschlüsse über Erkrankungen.

Viele Pharmaka (Opiate oder Lokalanästhetika) sind Basen mit einem  $pK_B$ -Wert um 9. Das muss man bei deren Verwendung berücksichtigen, z. B. können Lokalanästhetika nicht wie gewünscht wirken, da im entzündeten Gewebe das Milieu sauer ist und so die Wirkung der Base aufgehoben wird.

Nutzen Sie die eben erworbenen Kenntnisse zur Lösung der folgenden Aufgaben.



- **100 ml Essigsäure der Konzentration  $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,01 \text{ mol/l}$  werden mit 5 ml NaOH der Konzentration  $c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/l}$  versetzt. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung (Lösung s. S. 201).**
- **100 ml Essigsäure der Konzentration  $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,01 \text{ mol/l}$  werden mit 50 ml Natronlauge der Konzentration  $c_{\text{NaOH}} = 0,02 \text{ mol/l}$  versetzt. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung (Lösung s. S. 201).**



### Check-up

- ✓ **Wiederholen Sie noch einmal die Definitionen für Säure und Base nach Brønsted sowie die Begriffe konjugierte Säure-Base-Paare und Ampholyt.**
- ✓ **Machen Sie sich die Einteilung in starke und schwache Säuren und Basen klar. Mit Hilfe der tabellierten Werte (s. S. 206) können Sie anhand der pK- bzw. K-Werte eine richtige Zuordnung vornehmen. Hilfreich ist es auch, sich einige typische Vertreter für starke und schwache Säuren und Basen zu merken.**
- ✓ **Prägen Sie sich einige Beispiele für Puffersysteme gut ein. Denken Sie daran, dass ein Puffer aus 2 Komponenten besteht, nämlich schwacher Säure ( $pK_s$  zwischen 2,5 und 10,5) und korrespondierender Base. Sie haben jetzt alle Formeln gelernt, um wichtige Punkte der Titrationskurven theoretisch zu berechnen. Überlegen Sie sich, welche Stoffe an den jeweiligen Punkten der Titrationskurve vorliegen und verwenden Sie dann die jeweils notwendigen pH-Gleichungen.**

## 2.6 Die Komplexbildung



### Lerncoach

- **In Komplexen ist das Metallion koordinativ gebunden. Falls Sie unsicher sind, wiederholen Sie noch einmal die Charakteristika der koordinativen Bindung (s. S. 31).**
- **Da es sich auch bei der Bildung von Komplexen um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es wichtig, dass Sie auch hier das Massenwirkungsgesetz anwenden können (s. S. 45).**

### 2.6.1 Der Überblick

Die Komplexbildung spielt im Alltag eine große Rolle (z. B. Fotografie, Verfahren zur Wasserenthärtung). Biochemisch interessant ist, dass die Spurenelemente (z. B. Zink, Kupfer) als Metallionen in Komplexen gebunden und diese wiederum Bestandteil von Enzymen und Hormonen sind. Nachfolgend werden die Gleichgewichtsverhältnisse bei Komplexen und die besondere Stabilität von Chelatkomplexen besprochen. Außerdem wird die Nomenklatur der Komplexe erläutert.

## 2.6.2 Die Nomenklatur

**Komplexverbindungen** oder **Koordinationsverbindungen** wie  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  erinnern auf den ersten Blick an Salze. Die Kationen *oder* die Anionen sind hier aber komplizierter, nämlich komplex aufgebaut. Die Komplexionen werden in eckige Klammern gesetzt. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sich an ein Metallion (Zentralatom, Zentralteilchen) weitere Ionen oder Neutralteilchen (Liganden) anlagern. Diese weisen Atome mit freien Elektronenpaaren auf (sog. Haftatome), dadurch kann es zur Ausbildung koordinativer Bindungen zwischen Liganden und Zentralion kommen. Die den Komplex bildenden Teilchen können analytisch schwer nachgewiesen werden.

Die Namensgebung lehnt sich an die der Salze an (s.S. 24): es wird immer zuerst das Kation und dann das Anion genannt.

Für komplexe Ionen gelten folgende Regeln: Merken Sie sich, dass der Name von Komplexionen immer mit der Anzahl (griech. Bezeichnung!) und dem oder den Namen des/r **Liganden** beginnt. Bei komplexen Kationen folgt der deutsche Name des **Zentralatoms** (s.S. 31). Bei komplexen Anionen wird der lateinische Name des Zentralteilchens mit der Endung **-at** angefügt. Für Liganden gelten die in **Tab. 2.10** angegebenen Bezeichnungen.

### MERKE

Liganden, die nur *eine* koordinative Bindung aufbauen, nennt man einzähnig. Wenn Liganden *mehrere* Atome mit freien Elektronenpaaren aufweisen und unter Ausbildung energetisch günstiger Ring-systeme mehrere koordinative Bindungen pro Ligand ausbilden, spricht man von mehrzähnigen Liganden (**Abb. 2.15**).

## 2.6.3 Die Gleichgewichtskonstante von Komplexbildungsreaktionen

Für die Bildung des Diamminsilber(I)-Kations  $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  gilt folgende Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}^2}$$

Tabelle 2.10

Namen von Liganden	
Formel	Name als Ligand im Komplex
$\text{NH}_3$	ammin
$\text{H}_2\text{O}$	aqua (o)
$\text{CO}$	carbonyl
$\text{Cl}^-$	chloro
$\text{OH}^-$	hydroxo
$\text{SCN}^-$	thiocyanato
$\text{CN}^-$	cyano

### MERKE

Je größer diese Gleichgewichtskonstante ist, umso stabiler ist der Komplex. Sie heißt Komplexbildungskonstante.

Bereits eine geringe Konzentration von Silberionen ist für die Komplexbildung ausreichend. Deshalb kann das relativ schwer lösliche Salz  $\text{AgCl}$  durch Komplexbildung mit Ammoniak gelöst werden. Bei mehrzähnigen Liganden ist die Gleichgewichtskonstante besonders groß. So beträgt die Komplexbildungskonstante für das Hexamminnickel(II)-Kation  $10^9$ . Wenn aber ein Komplex mit 3 Molekülen Ethylendiamin  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  entsteht, beträgt sie  $10^{18}$ ! Diese stabilen Komplexe **mehrzähniger Liganden** werden als **Chelatkomplexe** bezeichnet. Gewöhnlich entstehen bei der Bildung von Chelatkomplexen Ringe mit 5 oder 6 Gliedern (zur Stabilität von Ringen s.S.91).

Auch für den Austausch von Liganden kann man Gleichgewichtskonstanten angeben. Ein **Ligandenaustausch** ist häufig mit einer Farbvertiefung verknüpft:

Ligandenaustauschreaktionen sind auch der Grund für die saure Reaktion zahlreicher Metallsalzlösungen. Eine Eisen(III)-chloridlösung reagiert sauer, weil die am  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion komplex gebundenen Wassermoleküle durch die hohe positive Ladung des Kations noch stärker polarisiert sind. Dadurch kann leicht ein Proton aus der Hydrathülle abgespalten werden: Die einfach oder zweifach geladenen Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle polarisieren die Wassermoleküle wesentlich weniger, deshalb werden aus deren Hydrathüllen keine Protonen abgegeben.

**Ligand**

$\text{H}_3\text{N}^+$   
Ammoniak

**Zähnigkeit**

einzähnig

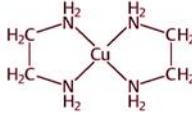
**Komplex**

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   
Tetramminkupfer(II)komplex

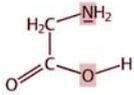


Ethyldiamin

zweizähnig

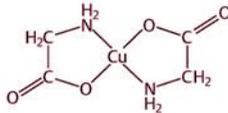


Diethyldiaminkupfer(II)chelatkompex



Glycin

zweizähnig



Diglycinkupfer(II)chelatkompex

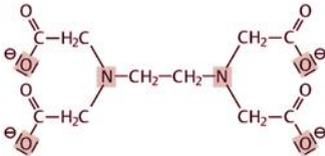


Porphin

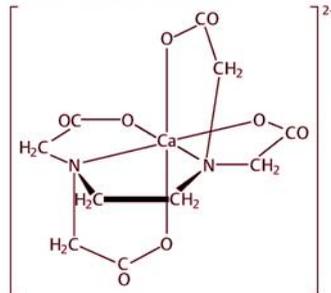
vierzähnig



Porphin-Eisen(II)chelatkompex



Ethyldiamintetraacetat sechszähnig



Ca(EDTA)-Komplex

**Abb. 2.15** Beispiele für ein- und mehrzählige Liganden (die Haftatome sind jeweils farbig unterlegt)

**Klinischer Bezug**

Die Mehrzahl biologisch wichtiger Komplexe sind Chelatkomplexe. So sehen Sie in Abb. 2.15 den für das Hämoglobin wichtigen Porphin-Chelat-Komplex. Zur Hemmung der Blutgerinnung wird EDTA (Ethyldiamintetraacetat) verwendet, da es mit  $\text{Ca}^{2+}$  einen stabilen Komplex bildet (s. Abb. 2.15). Auch in der Schwermetallanalytik und zur Bestimmung der Wasserhärte wird es benötigt. Platinkomplexe spielen für die Chemotherapie bösartiger Tumoren, Goldkomplexe in der Rheumatologie eine Rolle. Bei der Behandlung des Morbus Wilson, einer Kupferspeicherkrankheit, verwendet man D-Penicillamin als

Komplexbildner. Auch bei Schwermetallvergiftungen gibt man Komplexbildner (z. B. Penicillamin bei Bleivergiftung).

**Check-up**

- ✓ **Machen Sie sich nochmals die grundlegenden Begriffe der Komplexchemie klar: Ligand, Zentralatom, Koordinationszahl, Zähnigkeit, Chelatkomplex, Komplexbildungskonstante und Ligandenaustauschreaktion.**
- ✓ **Wiederholen Sie einige Beispiele für ein- und mehrzählige Liganden.**

## 2.7 Die Oxidation und die Reduktion



### Lerncoach

Das Periodensystem bietet Ihnen wichtige Informationen zum Oxidations- und Reduktionsverhalten der Elemente. Man kann daraus ablesen, welche Elemente leicht Elektronen aufnehmen (= Reduktion) und welche leicht Elektronen abgeben (= Oxidation).

### 2.7.1 Der Überblick

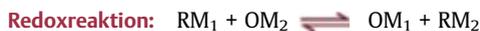
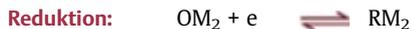
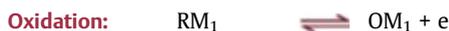
Redoxreaktionen, also Oxidationen und Reduktionen, laufen ständig in unserer Umwelt und unserem Körper ab. Sie sind ein wichtiger Bestandteil lebenserhaltender Prozesse (z. B. Atmung, Energiegewinnung durch Verbrennen fossiler Materialien, Photosynthese). Neben der Definition von Redoxvorgängen sind im folgenden Kapitel die Spannungsreihe und die Nernst-Gleichung erläutert.

### 2.7.2 Die Theorie von Oxidation und Reduktion

#### 2.7.2.1 Die Definitionen

Redoxvorgänge sind **Elektronenübertragungs-** oder **Elektronentransferreaktionen**. Früher betrachtete man sie ausschließlich als Prozesse der Sauerstoffaufnahme und -abgabe. Eine **Oxidation** ist eine Reaktion, die durch **Elektronenabgabe** charakterisiert ist. Unter **Reduktion** versteht man eine Reaktion, die mit **Elektronenaufnahme** verbunden ist. Das Teilchen, das Elektronen abgibt, bezeichnet man als Reduktionsmittel (RM). Das Oxidationsmittel (OM) nimmt Elektronen auf.

Wie man anhand der beiden nachfolgend aufgeführten Reaktionen sehen kann, bildet sich aus einem Reduktionsmittel immer ein Oxidationsmittel bzw. umgekehrt. Diese Paare bezeichnet man als **korrespondierende Redoxpaare**. Eine Oxidation ist immer mit einer Reduktion verbunden, da es sonst zu einer „Elektronenproduktion“ käme. Die beiden Teilreaktionen fasst man zu einer Gesamtreaktion zusammen (**Redoxreaktion**). An ihr sind immer zwei Redoxpaare beteiligt.



#### 2.7.2.2 Die Oxidationszahl

Die **Oxidationszahl** (OZ) ist ein Hilfsmittel zur Beschreibung der Elektronenabgabe bzw. -aufnahme und ersetzt die alten, mehrdeutigen Begriffe Wertigkeit oder Valenz eines Elements. Es handelt sich bei der Oxidationszahl um gedankliche Ladungszahlen, d. h., sie geben die Ladung an, die das einzelne Atom als Ion in einer entsprechenden Verbindung hätte.

Beim **Festlegen der Oxidationszahl** gelten folgende Regeln:

1. Ein einzelnes Atom oder ein Atom in einer Elementsubstanz hat die OZ 0.
2. In einem einatomigen Ion ist die OZ gleich der Ladungszahl des Ions.
3. In mehratomigen Ionen und in Verbindungen gilt: Die Bindungselektronen werden entsprechend ihrer Elektronegativität den beteiligten Atomen zugeordnet. Daraus folgt:
  - a. Metalle erhalten stets eine positive OZ.
  - b. Fluor hat immer die OZ -1.
  - c. Wasserstoff erhält in der Regel die OZ +1 (Ausnahme: Hydride. Hydride sind Element-Wasserstoff-Verbindungen [z. B. NaH]. Wasserstoff hat hier die OZ -1).
  - d. Sauerstoff erhält in der Regel die OZ -2 (Ausnahme ist z. B. Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).
  - e. Halogene erhalten die OZ -1, wenn sie nicht mit O-Atomen verbunden sind.
4. In Molekülen und Formeleinheiten muss die Summe aller OZ Null sein.
5. In mehratomigen Ionen ist die Summe der OZ gleich der Ionenladung.
6. Einem Element können in verschiedenen Verbindungen unterschiedliche Oxidationszahlen zukommen. Die höchstmögliche Oxidationszahl eines Elements darf nicht größer als die Gruppennummer im Periodensystem (alte Zählweise) sein (s. S. 17).

**MERKE**

Oxidationszahlen sind nicht mit Formalladungen identisch. Bei der Zuweisung von Formalladungen werden die Bindungselektronen zu gleichen Teilen zwischen den beteiligten Atomen aufgeteilt. Bei der Bestimmung der Oxidationszahl werden die Bindungselektronen dem elektronegativeren Partner zugewiesen.

2

Die Oxidationszahl ermöglicht die folgende Definition von Oxidation und Reduktion:

- Die Oxidation ist ein Vorgang, der durch eine Erhöhung der Oxidationszahl eines Elements charakterisiert ist.
- Die Reduktion ist mit einer Erniedrigung der Oxidationszahl verbunden.

Nachfolgend sind einige Beispiele zum Bestimmen der Oxidationszahl aufgeführt (Tab. 2.11).

**Tabelle 2.11**

Beispiele zur Bestimmung der Oxidationszahl (OZ)		
	OZ	Begründung
N <sub>2</sub>	N: 0	Regel 1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	O: -2, P: 5	Regel 3 d und 5
KClO <sub>4</sub>	K: +1, O: -2, Cl: +7	Regel 3 a, 3 d, 4, 6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H: +1, O: -1	Regel 3 c, 3 d, 4

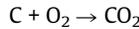


**Das Bestimmen von Oxidationszahlen ist eine wichtige Voraussetzung für das erfolgreiche Aufstellen von Redoxgleichungen. Um dies zu üben, können Sie die in Tab. 2.11 aufgeführten Beispiele nachvollziehen.**

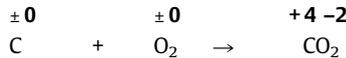
2.7.2.3 Das Aufstellen von Redoxgleichungen  
 Reaktionsgleichungen zur Beschreibung von Redoxvorgängen sind meist schwierig zu formulieren. Es kommt darauf an, die Zahl der abgegebenen und der aufgenommenen Elektronen auszugleichen und natürlich auch dafür zu sorgen, dass die Anzahl und die Art der Atome sowie die Summe der Ionenladungen auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich groß sind. Für das Aufstellen der Redoxgleichungen gibt es verschiedene Möglichkeiten, eine davon wird hier vorgestellt:

**Beispiel:** Bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff reagieren Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlendioxid.

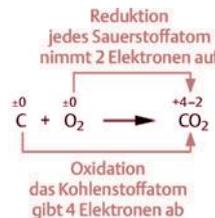
1. **Aufschreiben** der Formeln:



2. **Festlegen** der OZ:



3. **Kennzeichnen** der Oxidation und der Reduktion und Angabe der aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen (Abb. 2.16):



**Abb. 2.16** Kennzeichnen der Oxidation und Reduktion

4. **Ausgleichen** der Elektronenbilanz:

Das Kohlenstoffatom liefert 4 Elektronen. Jedes Sauerstoffatom nimmt 2 Elektronen auf. Die Bilanz sieht folgendermaßen aus:

Abgabe: 4 Elektronen    Aufnahme: 2 × 2 Elektronen  
 Die Bilanz ist bereits ausgeglichen.

5. **Prüfen**, ob auf der linken und rechten Seite der Gleichung die **Anzahl der einzelnen Atome** übereinstimmt:

links	rechts
1 C	1 C
2 O	2 O

6. **Prüfen**, ob die **Anzahl der Ladungen** auf beiden Seiten der Gleichung identisch ist:

links	rechts
Ladungssumme: 0	Ladungssumme: 0

Meistens ist die Lösung aber nicht so einfach, da die Elektronenbilanz nicht sofort ausgeglichen ist (siehe nächstes Beispiel). Außerdem muss man berücksichtigen, dass viele Reaktionen auch vom pH-Wert abhängen, dann treten Protonen in der Reaktionsgleichung

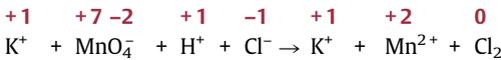
chung auf. Dass Protonen in Lösung nicht frei vorkommen, wissen Sie bereits. Um das Aufstellen der Redoxgleichungen zu vereinfachen, wird hier nur mit  $H^+$  gearbeitet. Protonen treten z.B. bei folgender Reaktion in der Gleichung auf. Im Labor kann man Chlor darstellen, indem man Salzsäure zu Kaliumpermanganat gibt. Es entstehen neben Chlor  $Mn^{2+}$ -Ionen.

1. **Aufschreiben** der Formeln:

Da man in wässrigem Milieu arbeitet, kann man gleich die Ionenschreibweise benutzen.



2. **Festlegen** der OZ:



Beachten Sie, dass sich die Oxidationszahl immer auf das einzelne Atom bezieht. Vielleicht wollten Sie über Sauerstoff im Permanganation  $MnO_4^-$  ja -8 schreiben. Das ist falsch! Es ist aber die Schreibweise  $4 \cdot (-2)$  möglich.

3. **Kennzeichnen** der Oxidation und der Reduktion (Abb. 2.17) und Angabe der aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen (Abb. 2.18):

Bevor wir die Teilschritte der Oxidation und der Reduktion kennzeichnen, sollten wir bereits hier be-

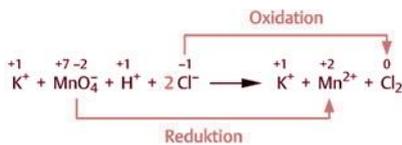


Abb. 2.17 Kennzeichnen der Oxidation und der Reduktion

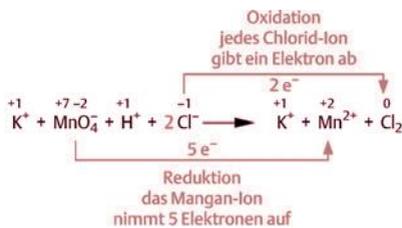


Abb. 2.18 Angabe der aufgenommenen und abgegebenen Elektronen.

rücksichtigen, dass **molekulares** Chlor nur dann entstehen kann, wenn wir auch **zwei** Chloridionen in der Reaktionsgleichung berücksichtigen.

4. **Ausgleichen** der Elektronenbilanz:

Abgabe: 2 Elektronen      Aufnahme: 5 Elektronen

Die Bilanz ist nicht ausgeglichen! Deshalb bildet man das kleinste gemeinsame Vielfache aus den Elektronenanzahlen. Die Teilgleichung der Oxidation ist mit 5, die Teilgleichung der Reduktion mit 2 zu multi-

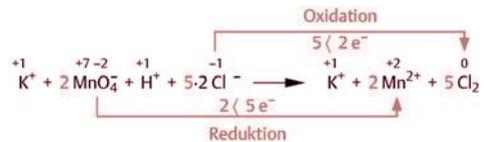


Abb. 2.19 Ausgleichen der Elektronenbilanz

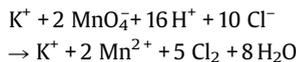
plizieren (Abb. 2.19).

Es werden jetzt insgesamt 10 Elektronen aufgenommen und abgegeben.

5. Prüfen, ob auf der linken und rechten Seite der Gleichung die **Anzahl der einzelnen Atome** übereinstimmt:

links	rechts
1 K	1 K
2 Mn	2 Mn
8 O	kein O
1 H	kein H
10 Cl	10 Cl

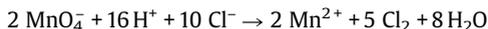
Sie sehen, dass bei den o.g. Redoxpaaren ( $Mn[+7]/Mn[+2]$  und  $2 Cl[-1]/Cl_2[0]$ ) die Bilanz stimmt. Hier dürfen Sie jetzt keine Änderungen mehr vornehmen! Auf der rechten Seite der in Abb. 2.19 aufgeführten Gleichung müssen Sie acht Sauerstoffatome mit der **OZ -2** ergänzen. Deshalb ergänzen Sie 8 Moleküle Wasser (damit stimmt die Sauerstoffbilanz). Anschließend werden auf der linken Seite  $16 H^+$  hinzugefügt (dann stimmt auch die Protonenbilanz).



6. Prüfen, ob die **Anzahl der Ladungen** auf beiden Seiten der Gleichung identisch ist.

links	rechts
Ladungssumme: +5	Ladungssumme: +5

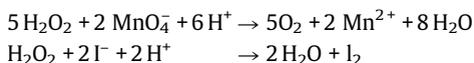
Vielleicht ist Ihnen aufgefallen, dass das Kaliumion gar keine Rolle in der Redoxreaktion spielte. Ionen, die nicht am Redoxgeschehen beteiligt sind, muss man beim Aufstellen der Gleichung nicht unbedingt berücksichtigen. Sie können also schreiben:



**Die größte Schwierigkeit bereitet gewöhnlich die Formulierung der Ausgangs- und Endprodukte einer Redoxreaktion. Diese werden Ihnen in den meisten Fällen vorgegeben. Wenn Sie dann die Oxidationszahlen richtig festlegen und die Elektronen richtig bilanzieren, sollte Ihnen das Aufstellen von Redoxgleichungen keine Probleme bereiten.**

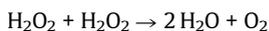
#### 2.7.2.4 Die Redoxamphoterie

Einige Verbindungen können als Oxidationsmittel und als Reduktionsmittel reagieren. So kann Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) reduzieren, es kann aber auch Kaliumiodid KI zu Iod  $\text{I}_2$  oxidieren.



Beide Reaktionen können experimentell gut verfolgt werden, da Farbveränderungen auftreten und bei der ersten Reaktion der entstehende Sauerstoff durch die Spanprobe nachgewiesen werden kann. Bei der Spanprobe wird ein glühender Span benutzt. Bei Anwesenheit von Sauerstoff flammt er auf.

Wasserstoffperoxid ist also sowohl Reduktionsmittel als auch Oxidationsmittel, es ist **redoxamphoter**. Wasserstoffperoxid kann sogar in einer Reaktion Reduktions- und Oxidationsmittel sein.



Wenn man die Oxidationszahlen von Sauerstoff in Wasserstoffperoxid und in Wasser sowie im molekularen Sauerstoff vergleicht, stellt man fest, dass die

Sauerstoffatome von einer mittleren Oxidationszahl (-1 in  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in eine höhere ( $\pm 0$  in molekularem Sauerstoff) und eine tiefere (-2 in Wasser) übergehen. Einen solchen Redoxvorgang bezeichnet man als **Disproportionierung**.

#### 2.7.2.5 Die Knallgasreaktion

Redoxreaktionen begegnen Ihnen ständig. Sie sind auch die Ursache für Korrosionsvorgänge, die große Schäden anrichten. Die nach externer Zündung explosionsartig ablaufende Reaktion zwischen gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff im Volumenverhältnis 2:1 ist als **Knallgasreaktion** bekannt:



Die Reaktion ist stark exotherm. In Gegenwart von Katalysatoren (z. B. in Brennstoffzellen) kann auch eine langsame Verbrennung zu Wasser erfolgen.

Auch bei allen Lebewesen, die zur Energieerzeugung Sauerstoff benötigen, wird die Energie formal aus der Knallgasreaktion gewonnen. Es handelt sich um eine als **Atmungskette** bezeichnete Folge von gekoppelten, durch spezifische Enzyme katalysierte Redoxreaktionen, in deren Verlauf unter Mitwirkung von NADH Wasserstoff zu Wasser oxidiert wird. Die Elektronen durchlaufen ein Potenzialdifferenz von 1,14 V, wir werden sehen, dass das einer freien (biochemische) Standardreaktionsenergie von -220 kJ/mol entspricht. Ein Teil dieser Energie wird in Form von ATP gespeichert; für die Synthese von 1 mol ATP muss die Energie  $\Delta G^0 = +30,5 \text{ kJ/mol}$  aufgebracht werden.

### 2.7.3 Die quantitative Beschreibung von Redoxvorgängen

#### 2.7.3.1 Die Potenziale an Halbzellen

Ob eine Elektronenübertragung stattfinden kann, hängt von der Stärke der jeweils beteiligten Redoxpaare ab (vgl. die Reaktionen „Oxidation“ und „Reduktion“ auf S. 69).

#### MERKE

Ein sehr starkes Oxidationsmittel korrespondiert immer mit einem sehr schwachen Reduktionsmittel und umgekehrt.

Um die Stärke des Oxidationsmittels bzw. Reduktionsmittels zu beschreiben, verwenden wir folgende

Anordnung (Abb. 2.20, rechter Teil): ein Kupferstab (das Metall ist das Reduktionsmittel und wird als Elektrode bezeichnet [electro + hodos griech. Weg]) taucht in eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen sind das korrespondierende Oxidationsmittel. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen  $\text{Cu}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  ein. Diese Anordnung bezeichnet man als **Halbzelle**, in der es zur Ausbildung eines elektrischen Potentials kommt. Dieses Potential kann aber nicht direkt, sondern nur durch Kopplung mit einer zweiten Halbzelle gemessen werden, mit der die erste Halbzelle elektrisch leitend verbunden wird. So ist eine Kopplung mit einem Zinkstab möglich, der in eine  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung taucht (Abb. 2.20 links). Auch zwischen  $\text{Zn}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  stellt sich ein Gleichgewicht und damit ein elektrisches Potential ein. Wenn beide Halbzellen elektrisch leitend verbunden werden, fließen Elektronen von einer Halbzelle zur anderen. Die Fließrichtung hängt von den Potentialen ab.

In unserem Beispiel erfolgt der Elektronenfluss vom Zink zum Kupfer. Diese Anordnung wird als **Daniell-Element** bezeichnet. Wird diese Kombination als Stromquelle verwendet, spricht man auch von einer **galvanischen Zelle** oder einem galvanischen Element. Das elektrische Potential einer solchen Zelle nennt man **elektromotorische Kraft (EMK)**. Sie ist ein Ausdruck für das Arbeitsvermögen. Die **Standard-EMK  $E^0$**  bezieht sich auf die elektromotorische Kraft einer Zelle, in der alle Reaktanten und Produkte in ihren Standardzuständen vorliegen.

Man kann die Spannung (= Potentialdifferenz) eines einzelnen Redoxpaares nicht experimentell bestimmen. Exakt messbar ist nur die Potentialdifferenz zweier Redoxpaare. Um allgemein verwendbare Daten zu erhalten, muss man sich auf eine **standardisierte Vergleichsgröße** beziehen. Zu diesem Zweck wurde das korrespondierende Redoxpaar  $\text{H}_2/2\text{H}_3\text{O}^+$  unter Standardbedingungen ausgewählt. Experimentell handelt es sich um eine Salzsäurelösung,  $c_{\text{HCl}} = 1\text{ mol/l}$ , in die eine Platinelektrode taucht, die von Wasserstoff mit dem Druck  $p_{\text{H}_2} = 1013\text{ hPa}$  bei  $T = 298\text{ K}$  umspült wird (Abb. 2.21).

Folgender potenzialbildender Vorgang findet statt:

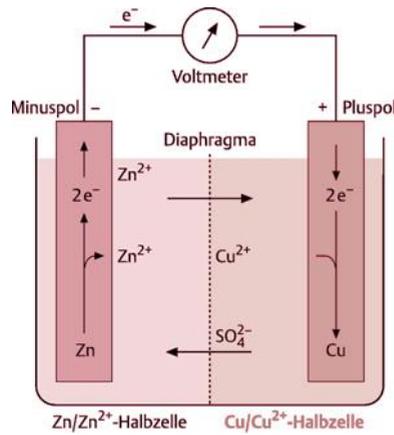


Abb. 2.20 Der schematische Aufbau des Daniell-Elements

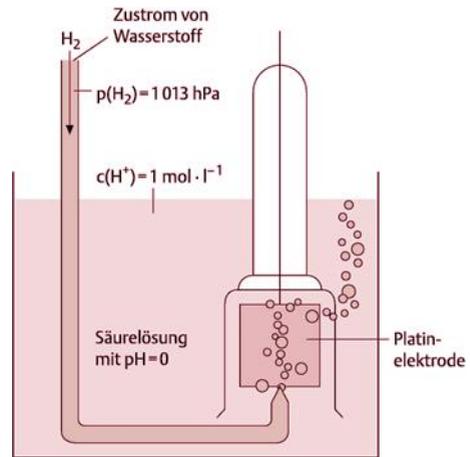


Abb. 2.21 Der Aufbau der Standardwasserstoffelektrode

den man vereinfacht auch oft so schreibt:



Das sich in dieser Halbzelle aufbauende Potential wird gleich Null gesetzt.

Nun können alle beliebigen Redoxpaare gegen diese **Standardwasserstoffelektrode** geschaltet und die **Standardpotenziale** gemessen werden.

Tabelle 2.12

## Die elektrochemische Spannungsreihe (25 °C, 101,3 kPa)

Redoxpaar		E <sup>0</sup> in V
„Red-Form“	„Ox-Form“	
Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,71
Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,40
Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,76
S <sup>2-</sup>	S + 2e <sup>-</sup>	-0,51
(COOH) <sub>2</sub>	2CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,47
Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,44
H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0
Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup>	+0,17
Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,35
2I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+0,58
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,68
Hydrochinon	Chinon + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,70
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup>	+0,75
Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+0,80
2Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+1,07
2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup>	+1,33
2Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	+1,36
Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup>	+1,51
2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1,78

2

## MERKE

Die Standardpotenziale beziehen sich auf die Halbzellen. Die elektromotorische Kraft beschreibt die Kopplung zweier Halbzellen.

2.7.3.2 Die elektrochemische Spannungsreihe  
Die Standardpotenziale werden als elektrochemische Spannungsreihe (Tab. 2.12) angeordnet. Die **reduzierte Form** (also das Reduktionsmittel) steht dabei immer **auf der linken Seite**, die **oxidierte Form** (also das Oxidationsmittel) **auf der rechten Seite**. Die Tendenz der Elektronenabgabe und damit auch die reduzierende Wirkung nimmt auf der linken Seite (reduzierte Form) von unten nach oben zu. Die Tendenz der Elektronenaufnahme und die oxidierende Wirkung nehmen auf der rechten Seite (oxidierte Form) von oben nach unten zu.

Metalle, die in der Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffs stehen, können Elektronen an H<sup>+</sup> abgeben. Das bedeutet, dass sie sich in Säuren unter Wasserstoffentwicklung lösen. Sie haben eine große Reduktionskraft, man bezeichnet sie als **unedle** Metalle.

Tabelle 2.13

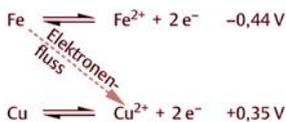
## Verhalten von Metallen gegenüber Säuren

Unedle Metalle					Halbedelmetalle			Edelmetalle	
Na	Mg	Zn	Fe	H	Cu	Ag	Hg	Au	Pt
Oxidation des Metalls unter H <sub>2</sub> -Entwicklung					keine Oxidation des Metalls durch Protonen				

Metalle, die unterhalb des Wasserstoffs stehen, haben eine geringe Reduktionskraft, ihre Kationen sind gute Oxidationsmittel. Sie werden als **Halbedel-** oder als **Edelmetalle** bezeichnet (Tab. 2.13). Diese Metalle kommen in der Natur auch gediegen vor, d. h. sie kommen als Elementsubstanzen vor (z. B. Gold). Aber Eisen findet man nicht gediegen, Eisenerz enthält oxidierte Formen von Eisen. Für die Eisenherstellung muss man das Oxid also reduzieren (Hochofenprozess).

Mit Hilfe der Spannungsreihe können Sie bereits qualitativ abschätzen, ob eine Reaktion ablaufen kann oder nicht. Wenn Sie die Redoxpaare immer so anordnen wie in der Spannungsreihe, dann wird eine Reaktion ablaufen, wenn ein Elektronenfluss „von links oben nach rechts unten“ erfolgt.

Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden: Wir wollen überlegen, ob man einen Eisennagel verkupfern kann. Es muss also entschieden werden, ob zwischen Eisen und Kupferionen eine Redoxreaktion ablaufen kann. Die Redoxpaare  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  müssen hierzu entsprechend ihres Standardpotenzials angeordnet werden. **Tab. 2.12** zeigt, dass das Potenzial von  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  kleiner als das von  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  ist (**Abb. 2.22**). Die Elektronen können also vom Eisen zum Kupferion „fließen“, wodurch dieses reduziert und das Eisen oxidiert wird. Wenn Sie dieses Experiment durchführen, werden Sie bald einen kupferfarbenen Belag auf dem Eisennagel feststellen. In der Lösung können Sie  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen nachweisen.



**Abb. 2.22** Elektronenfluss von Eisen zu Kupfer (II)-Ionen

### Klinischer Bezug

Berührt man mit einem Aluminiumlöffel versehentlich ein Goldinlay, führen die unterschiedlichen Potenziale zu einem Stromfluss, der von empfindlichen Menschen wahrgenommen werden kann. Auch eine elektrisch leitende Verbindung zwischen Gold- und Amalgamfüllungen kann zum Problem werden. Amalgame sind Legierungen, die neben Quecksilber Silber, Kupfer und Zinn enthalten. Nach Legen der Füllung wird der unedelste Bestandteil oxidiert. Die dabei entstehende Zinnoxid-Schicht isoliert nach einigen Tagen die Füllung vollständig. Wenn es aber zum Kontakt zwischen Gold und Amalgam kommt, wird die Oxidation der unedlen Metalle Zinn und Quecksilber beschleunigt. Die Elektronen wandern zum Gold und reagieren dort an der (feuchten) Oberfläche mit Sauerstoff zu Hydroxidionen. Es besteht die Gefahr, dass Quecksilber ebenfalls oxidiert wird, da es ein geringeres Potenzial als Gold besitzt. So können Quecksilberionen in sehr geringen Mengen in den Organismus gelangen.

**Quantitativ** geht man folgendermaßen vor: Die Differenz der Potenziale beider Redoxpaare  $\Delta E^0$  (EMK) steht in folgender Beziehung mit der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E^0$$

( $z$  = Zahl der übertragenen Elektronen,

$F = 96485 \text{ C/mol} = 96485 \text{ J/V} \cdot \text{mol}$  [Faraday-Konstante])

Auf S. 43 hatten wir besprochen, dass eine Reaktion nur freiwillig abläuft, wenn  $\Delta G$  kleiner als Null ist. Folglich muss die Potenzialdifferenz  $\Delta E^0$  immer größer als Null sein. Beachten Sie bitte, dass diese Differenz wie folgt gebildet werden muss:

*Standardpotenzial der Halbzelle mit dem Oxidationsmittel minus Standardpotenzial der Halbzelle des Reduktionsmittels.*

Zwei Beispiele sollen dies vertiefen:

**Beispiel 1:** Kann zwischen Chlor und Iodidionen eine Reaktion zu Chloridionen und Iod ablaufen?

Chlor wird zu Chlorid reduziert, es ist das Oxidationsmittel. Sein Potenzial beträgt  $E^0 = +1,36 \text{ V}$ . Iodid wird zu Iod oxidiert, es ist das Reduktionsmittel mit einem Potenzial  $E^0 = +0,58 \text{ V}$ .

Die Potenzialdifferenz  $\Delta E^0$  beträgt also

$$\Delta E^0 = E^0(\text{OM}) - E^0(\text{RM}) = 1,36 \text{ V} - 0,58 \text{ V} = 0,78 \text{ V}.$$

Wenn wir diesen Wert in o.g. Gleichung einsetzen, erhalten wir für  $\Delta G$  einen negativen Wert. Auf eine exakte Berechnung können wir verzichten, da man anhand der Vorzeichen sofort sieht, dass ein positiver Wert von  $\Delta E^0$  auf eine exergone Reaktion hinweist.

**Beispiel 2:** Löst sich Silber in Säure unter Wasserstoffentwicklung auf?

Formal müsste Silber also oxidiert werden, es wäre das Reduktionsmittel. Die Protonen wären das Oxidationsmittel. Anhand von **Tab. 2.12** können wir die Werte für die Standardpotenziale ablesen und die Potenzialdifferenz berechnen:

$\Delta E^0 = E^0(\text{OM}) - E^0(\text{RM}) = 0 \text{ V} - 0,80 \text{ V} = -0,80 \text{ V}$ . Aus dem negativen Wert von  $\Delta E^0$  folgt sofort, dass  $\Delta G$  positiv ist. Diese Reaktion kann also nicht freiwillig ablaufen.

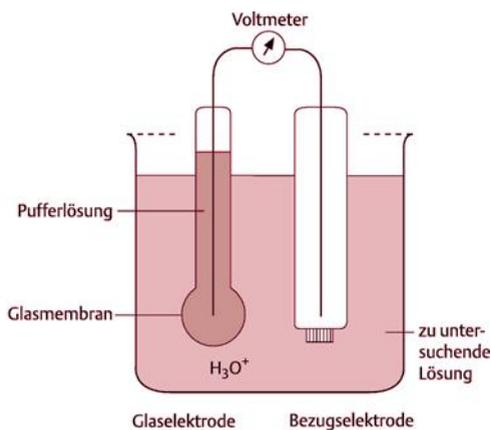


Abb. 2.23 Die schematische Anordnung zur Messung des pH-Wertes mit einer Glaselektrode

### 2.7.3.3 Die Nernst-Gleichung

Häufig liegen keine Standardbedingungen vor, so weicht z.B. unter physiologischen Bedingungen die Temperatur vom Standardwert 298 K ab und die Konzentration vom Standardwert  $c = 1 \text{ mol/l}$ . Die **Veränderung des Potentials** bei Abweichen von diesen Bedingungen kann mit der Nernst-Gleichung berechnet werden:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

( $c_{\text{ox}}$  = Konzentration der oxidierten Form,  $c_{\text{red}}$  = Konzentration der reduzierten Form,  $z$  = Anzahl der überführten Elektronen,  $F$  = Faraday-Konstante,  $R$  = Gaskonstante)

Die Nernst-Gleichung kann vereinfacht werden, wenn man die Werte für  $R$  und  $F$  einsetzt, für die Temperatur 298 K annimmt und den natürlichen in den dekadischen Logarithmus (s. S. 205) umwandelt.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Das ist dann sinnvoll, wenn die Konzentration von den Standardbedingungen abweicht. Wenn aber der Einfluss der Temperatur untersucht wird, muss man die ursprüngliche Form der Nernst-Gleichung nutzen.

Die **Konzentration einer reinen Phase** (Gas oder Festkörper) beträgt 1. Eigentlich müssten anstelle der

Konzentrationen die Aktivitäten berücksichtigt werden, für unsere Zwecke sind jedoch auch hier Konzentrationsangaben ausreichend.

Auch das Potenzial an der Wasserstoffelektrode ändert sich beim Abweichen von den Standardbedingungen. Dazu schreiben wir die Nernst-Gleichung für den an der Wasserstoffelektrode ablaufenden Vorgang auf. Stöchiometrische Faktoren sind hierbei zu beachten.

$$E_{\text{H}_2;\text{H}^+} = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{c_{\text{H}_2}}$$

Das Standardpotential ist vereinbarungsgemäß 0. Bei Standarddruck ist die Konzentration von Wasserstoff 1. Die Anzahl der überführten Elektronen beträgt 2. Unter Berücksichtigung der Regeln logarithmischen Rechnens und der Definition des pH-Wertes (s. S. 57) können wir diese Gleichung vereinfachen:

$$E_{\text{H}_2;\text{H}^+} = 0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{1} = 0,059 \cdot \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = -0,059 \text{ pH}$$

Die **pH-Abhängigkeit der Redoxpotenziale** kann man zur Messung von pH-Werten nutzen. Im einfachsten Fall wird eine Standardwasserstoffelektrode gegen eine Halbzelle gleicher Anordnung, jedoch unbekannter Konzentration gemessen, was aber nicht sehr praktikabel ist. Denken Sie an den Aufbau der Standardwasserstoffelektrode (s. S. 73).

Heute werden überwiegend **Glaselektroden zur pH-Messung** eingesetzt. Hier nutzt man nicht ein pH-abhängiges Redoxpaar aus, sondern die Tatsache, dass an dünnen Membranen spezieller Glassorten ebenfalls Potenziale entstehen, wenn die Membran innen und außen von Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert benetzt wird. Wenn der pH-Wert innen konstant ist und eine Ableitelektrode in Membrannähe gebracht wird, kann man mit Hilfe einer äußeren Bezugslektrode, die in die Messlösung eintaucht und deren Potenzial nicht pH-abhängig ist, das Potenzial an der Glasmembran ermitteln. Die innere Ableitelektrode reagiert also auf die pH-Änderung an der äußeren Membranseite und leitet das Potenzial weiter. Nach Eichung ist das Potenzial dem pH-Wert der Lösung proportional (Abb. 2.23). Die heute verwendeten Einstabmessketten enthalten die Glas- und die Bezugslektrode in einem Element. Mit der Nernst-Gleichung kann man z.B. auch die Änderung des Potentials einer  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ -Lösung

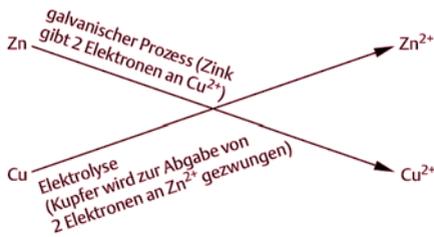


Abb. 2.24 Der galvanische Prozess und die Elektrolyse im Daniell-Element

berechnen. Denken Sie daran, in der Nernst-Gleichung die Konzentration der Hydroniumionen zu berücksichtigen, denn der potenzialbildende Vorgang ist:



Die Nernst-Gleichung lautet:

$$E_{\text{Mn}^{2+}; \text{MnO}_4^-} = +1,51\text{V} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Wenn wir annehmen, dass die Konzentration der Permanganat- und der Mangan(2+)ionen jeweils 1 mol/l beträgt, ändert sich das Potenzial nur in Abhängigkeit von der Hydroniumionenkonzentration. Für  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \text{ mol/l}$  ( $\text{pH} = 0$ ) liegen natürlich Standardbedingungen vor, das Potenzial beträgt 1,51 V. Die Permanganationen haben ein großes Oxidationsvermögen. Mit Verringerung der Hydroniumionenkonzentration auf  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,1 \text{ mol/l}$  ( $\text{pH} = 1$ ) lautet die Gleichung:

$$E_{\text{Mn}^{2+}; \text{MnO}_4^-} = +1,51\text{V} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{1 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,42\text{V}$$

Das Oxidationsvermögen verringert sich. Bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 2$  beträgt es nur noch 1,32 V.

#### 2.7.3.4 Die Elektrolyse

In galvanischen Elementen laufen Redoxprozesse freiwillig ab, deshalb können galvanische Elemente Arbeit leisten. Redoxprozesse, die nicht freiwillig ablaufen, können jedoch durch Zuführung elektrischer Arbeit erzwungen werden. Dies geschieht bei der **Elektrolyse**. So kann man z. B. durch das Anlegen einer Gleichspannung die Umkehrung der im Daniell-Element freiwillig ablaufenden Reaktion er-

zwingen. Damit eine Elektrolyse stattfinden kann, muss die angelegte Gleichspannung mindestens so groß sein wie die Spannung, die das galvanische Element liefert (Abb. 2.24).



#### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie die Definitionen der Begriffe **Oxidation, Reduktion, Oxidationsmittel und Reduktionsmittel** sowie die Regeln zum Aufstellen von Oxidationszahlen.
- ✓ Rekapitulieren Sie, wie man **Redoxgleichungen aufstellt und ausgleicht** (Beispiele s. o.).
- ✓ Verdeutlichen Sie sich nochmal, wie anhand vorgegebener **Standardpotenziale Aussagen über den Ablauf einer Redoxreaktion gemacht** und wie **Potenzialdifferenzen mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechnet** werden können.

2

## 2.8 Die heterogenen Gleichgewichte



#### Lerncoach

Für das Verständnis dieses Kapitels ist es erforderlich zu wissen, was man unter einem **heterogenen bzw. einem homogenen System und einer Phase** versteht. Lesen Sie ggf. noch einmal auf S. 5 nach.

### 2.8.1 Der Überblick

Heterogene Gleichgewichte sind von biochemischer und physiologischer Bedeutung. Sie sind die Ursache für den osmotischen Druck und das Donnan-Gleichgewicht (s. u.) und werden auch zur Stofftrennung genutzt (s. S. 112).

### 2.8.2 Die Einteilung

Folgende Möglichkeiten heterogener Gleichgewichte werden unterschieden:

#### Es liegt nur eine Komponente vor:

Stoff A selbst liegt in 2 Aggregatzuständen (Phasen) vor. Es stellt sich ein heterogenes Gleichgewicht zwischen der festen und der flüssigen Phase, der flüssigen und der gasförmigen Phase oder auch der festen und der gasförmigen Phase des Stoffes A ein.

#### Es liegen zwei oder mehr Komponenten vor:

Stoff A kann zwischen 2 Phasen verteilt werden, die nicht immer mit dem Stoff A identisch sein müssen.

So kann A in einem Lösungsmittel gelöst, auf zwei verschiedene Stoffe verteilt oder an einer Oberfläche adsorbiert werden.

### 2.8.3 Die Löslichkeit eines Feststoffes

#### 2.8.3.1 Die Löslichkeit von Ionenkristallen

2

Die Löslichkeit von Ionenkristallen wurde bereits auf S. 55 besprochen. Der Auflösungsprozess wird grundsätzlich durch Lösungsmittel begünstigt, die sich gut zwischen die geladenen Teilchen des Ionenkristalls „schieben“ können. Dadurch wird die Trennung der Kationen und Anionen erleichtert. Gut geeignet für diesen Zweck sind Lösungsmittel, die selbst sehr polar sind. Die Polarität wird oft über das Dipolmoment  $\mu$  der Verbindungen angegeben. Es zeigt an, dass die Ladungsschwerpunkte nicht zusammenfallen. Auch aus der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  erhält man Hinweise auf die Polarität. Die Dielektrizitätskonstante ist eine stoffspezifische Größe, die einen Indikator für die Polarisierung der Moleküle darstellt.

Polare Lösungsmittel besitzen hohe Dielektrizitätskonstanten (z. B. Wasser, Ethanol, Ammoniak, Blausäure). Uns interessiert vor allem das Wasser.

Die Löslichkeit von Ionenkristallen ist eine sehr komplexe Eigenschaft. Sie hängt von der Gitterstruktur, der Gitterenergie des Ionenkristalls, der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, dem Solvationsvermögen des Lösungsmittels (bei Wasser: Hydratationsvermögen) und von möglichen Folgereaktionen ab.

Wir konnten feststellen, dass die Löslichkeit von anorganischen Salzen relativ gut untersucht ist. Durch die tabellierten Werte der Löslichkeitsprodukte (s. **Tab. 2.3**, S. 56) erhält man quantitative Aussagen über die Löslichkeit.

#### 2.8.3.2 Die Löslichkeit von Molekülkristallen

Im Gegensatz zu Ionenkristallen sind die Wechselwirkungen zwischen den Gitterbausteinen des Molekülgitters klein. Stoffe, deren Moleküle ein solches Gitter aufbauen, haben relativ niedrige Schmelzpunkte. Bei der Auflösung des Kristalls muss sich das Lösungsmittel wiederum zwischen die Gitterkomponenten schieben. Dies funktioniert umso leichter, je ähnlicher das Lösungsmittel und die Gitterkomponenten sind.

#### MERKE

Ähnliches löst sich in Ähnlichem.

Ist der zu lösende Stoff polar, verwendet man ein polares Lösungsmittel, ist er unpolar, ein unpolares Lösungsmittel. **Polare Stoffe** lösen sich gut in Wasser, sie werden deshalb auch als **hydrophile** (hydro griech. Wasser, phileo griech. ich liebe) **Substanzen** bezeichnet. **Unpolare Stoffe** sind **hydrophob** (phobeo griech. ich vertreibe, ich jage in die Flucht), sie lösen sich schlecht in Wasser.

### 2.8.4 Die Verteilung einer Substanz zwischen zwei Flüssigkeiten

Voraussetzung für die Entstehung eines heterogenen Gleichgewichts ist, dass sich die beiden Flüssigkeiten wenig oder gar nicht ineinander lösen. Gießen Sie zum Beispiel Öl und Wasser in ein Gefäß, dann erhalten Sie zwei Phasen: eine Wasser- und eine Ölphase. Wenn jetzt ein Stoff in dieses heterogene Gemisch gegeben wird, der in beiden Komponenten unterschiedlich gut löslich ist, wandern die Moleküle zwischen beiden Phasen hin und her, bis in beiden Phasen die durch die jeweilige Löslichkeit bedingte Konzentration erreicht ist: Es herrscht ein Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht ist nicht statisch, da ständig Phasenübergänge mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen. Es handelt sich also um ein dynamisches Verteilungsgleichgewicht, für das folgende Beziehung gilt (**Nernst-Verteilungssatz**).

$$K = \frac{c_{\text{Oberphase}}}{c_{\text{Unterphase}}}$$

Ein hoher Wert von K bedeutet eine hohe Konzentration von A in der Oberphase nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichts. Der zu verteilende Stoff hat also eine höhere Löslichkeit in der oberen Phase. Bei  $K = 1$  verteilt sich der Stoff in beiden Phasen gleich gut.

Wenn wir bei unserem Beispiel eines Wasser-Öl-Systems bleiben, dann wird das Öl mit der geringeren Dichte die Oberphase bilden. Wenn wir dann in das System eine Substanz geben, die gut fettlöslich oder lipophil ist (z. B. den Farbstoff Sudanrot), reichert sich diese in der Oberphase an. Diese Tatsache nutzt man für den Fettnachweis in der Histologie aus, denn Sudanrot löst sich bevorzugt in der Fettphase der

Zelle. Diese Bestandteile färben sich dann intensiv rot, die fettfreien Bestandteile bleiben hingegen farblos.

#### Klinischer Bezug

**Narkotika:** Verteilungsgleichgewichte von Stoffen zwischen zwei Flüssigkeiten spielen beim Transport von Substanzen im Organismus eine große Rolle. Wenn Medikamente z. B. erst im Nervengewebe wirksam werden sollen, müssen sie eine gute Löslichkeit in lipophilen Phasen aufweisen, damit sie aus der wässrigen Phase (Blut) in das fettreiche Nervengewebe übertreten können. Je höher die Fettlöslichkeit eines Anästhetikums ist, desto höher ist seine narkotische Wirkung und umso geringer ist die benötigte Dosis.

### 2.8.5 Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit

Das Verteilungsgleichgewicht einer gasförmigen Substanz zwischen der Gasphase und einer Flüssigkeit beschreibt das **Henry-Dalton-Gesetz**: Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit hängt von der Konzentration oder besser dem Druck des Gases ab. Das Verhältnis der Konzentrationen bzw. des Partialdrucks des Gases und der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit ist wieder konstant.

$$K_c = \frac{c_{\text{Gas}}}{c_{\text{Flüssigkeit}}} \quad K_p = \frac{p_{\text{Gas}}}{c_{\text{Flüssigkeit}}}$$

Wenn der Druck des Gases erhöht wird, löst sich dem Prinzip des kleinsten Zwangs (s. S. 46) folgend mehr Gas in der Flüssigkeit, denn  $K$  muss konstant bleiben. Die Verteilungskonstante ist wie alle Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur abhängig. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Löslichkeit des Gases in einer Flüssigkeit.



**Diese Zusammenhänge kann man sich gut an einer Flasche mit kohlensäurehaltigem Mineralwasser klar machen. Beim Öffnen der Flasche ist ein Sprudeln zu beobachten, da der Druck im Innern abnimmt, die Löslichkeit des Kohlendioxids dadurch herabgesetzt wird und das Gas sofort in Form von kleinen Blasen entweicht. Je höher die Temperatur und je abrupter eine Flasche geöffnet wird,**

**desto heftiger entweicht das Gas und bringt damit z. B. auch Sektkorken zum Knallen. Wenn die Sonne auf die bereits geöffnete Flasche scheint, nimmt die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit zunehmend ab. Warmes Mineralwasser schmeckt deshalb abgestanden.**

#### Klinischer Bezug

**Atmung:** Das Henry-Dalton-Gesetz hat für alle atemphysiologischen Vorgänge Bedeutung. Wenn der Sauerstoff-Partialdruck in der Einatemluft größer wird, steigt in der flüssigen Phase, also dem Blut, der Sauerstoffgehalt. Diese Tatsache wird bei einer Sauerstoff-Überdrucktherapie ausgenutzt.

Der Partialdruck des Sauerstoffs sinkt mit steigender Höhe (z. B. Aufenthalt im Hochgebirge), d. h., die Sauerstoffkonzentration im Blut und die körperliche Leistungsfähigkeit nehmen ebenfalls ab. Der Organismus passt sich den veränderten Bedingungen nur langsam an.

Stickstoff löst sich unter hohem Druck sehr gut in Blut. Wenn dieser Druck plötzlich nachlässt, sinkt die Löslichkeit schlagartig. Der Stickstoff bildet Gasblasen (wie Sie es beim Öffnen einer Mineralwasserflasche beobachten), diese Gasblasen verlegen kleine Blutgefäße (Gasembolie). Deshalb müssen Taucher nach dem Aufenthalt in größeren Tiefen einen allmählichen Druckausgleich vornehmen, oder die Luft in den mitgeführten Flaschen darf keinen Stickstoff enthalten. Dieser wird durch Helium ersetzt, das sich in Blut praktisch nicht löst und dadurch keine Blasen bilden kann.

### 2.8.6 Die Adsorption

Viele Festkörper können Moleküle an ihrer Oberfläche binden (**Adsorption**). Es kommt zu einer Gleichgewichtskonzentration adsorbierter Teilchen. Wenn die Wechselwirkungsenergie kleiner als 40 kJ/mol ist, spricht man von einer physikalischen Adsorption. Ist sie deutlich größer, handelt es sich um eine Chemisorption. Physikalisch adsorbierte Stoffe werden bei höherer Temperatur wieder abgegeben (**Desorption**). Bei kleinem Partialdruck steigt die adsorbierte Menge fast linear an. Dann nähert sie sich einem Sättigungswert. Dieser entspricht einer zusammen-

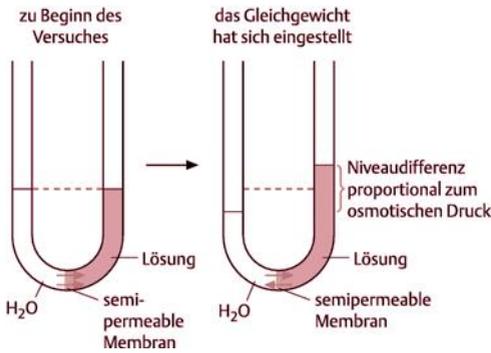


Abb. 2.25 Die schematische Versuchsanordnung zur Osmose

hängenden, monomolekularen Schicht des zu adsorbierenden Stoffes (Adsorptiv). Außerdem ist die Adsorption abhängig von

- der Art des Substrats
- seiner Konzentration
- vom Lösungsmittel
- der Art und Größe der Oberfläche
- der Temperatur.

Die Adsorption von Gasen an Oberflächen von Festkörpern nutzt man z. B. in Atemfiltern. Adsorptionsvorgänge spielen neben Verteilungsgleichgewichten in der Chromatographie eine große Rolle (s.S.112). Aktivkohle benutzt man als Adsorbens zur Aufnahme von Giften aus dem Darm.

### 2.8.7 Gleichgewichte an Membranen

Alle Teilchen sind in ständiger Bewegung. Sind die Teilchen nicht gleichmäßig verteilt, dann wandern sie, um diesen Konzentrationsunterschied auszugleichen. Die Unordnung wird so erhöht. Den Ausgleich des Konzentrationsgefälles bezeichnet man als **Diffusion** (diffundere lat. ausbreiten, sich zerstreuen). Er ist durch eine Zunahme der Entropie (s.S.43) gekennzeichnet und läuft spontan ab. Membranen können die Diffusion beeinflussen (membrana lat. Haut, Pergament).

Die Diffusion ermöglicht z. B. den Gasaustausch in der Lunge und in den Geweben. Die sauerstoffhaltige Luft gelangt in den Alveolarraum der Lungenbläschen, die aus einer hauchdünnen Gewebeschicht bestehen, durch die der Sauerstoff in das Blut diffundiert. Dort erfolgt eine Bindung an die Erythrozyten

des Hämoglobins. In den Gewebekapillaren diffundiert der Sauerstoff in die Zellen und in die Mitochondrien, wo er in der Atmungskette verbraucht wird.

#### 2.8.7.1 Die Osmose

Stellen Sie sich folgende Versuchsanordnung vor: Eine Kammer enthält ein Lösungsmittel, eine zweite die Lösung eines Stoffes in dem gleichen Lösungsmittel. Beide Kammern sind durch eine Membran getrennt, die das Lösungsmittel, aber nicht den gelösten Stoff hindurchlässt. Man spricht von einer halbdurchlässigen oder **semipermeablen** Membran. Der vorhandene Konzentrationsunterschied soll ausgeglichen werden. Da die gelösten Teilchen nicht durch die Membran passen, kann nur das Lösungsmittel diffundieren. Nach einiger Zeit kann in der Kammer mit der Lösung eine Volumenvergrößerung beobachtet werden. Das Volumen steigt so lange, bis der hydrostatische Druck  $p$  den weiteren Eintritt von Lösungsmittelmolekülen verhindert. Es herrscht Gleichgewicht, die Lösungsmittelmoleküle wandern gleich schnell in beide Richtungen durch die Membran. Diesen Vorgang bezeichnet man als Osmose (osmos griech. Schieben, Stoßen) (Abb. 2.25). Der hydrostatische Druck entspricht dem **osmotischen Druck**  $p_{\text{osm}}$ , unter dem man sich die Kraft vorstellen kann, mit der die Lösungsmittelmoleküle pro Flächeneinheit in die Lösung eindringen wollen.

Der Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck  $p_{\text{osm}}$  und der Stoffmenge gelöster Teilchen  $n$  in einem bestimmten Volumen  $V$  wird durch das **van't-Hoffsche Gesetz** beschrieben. Der osmotische Druck steigt mit der Temperatur, bei konstanter Temperatur nimmt er mit Zunahme der Teilchenkonzentration zu. Deshalb nahm van't Hoff an, dass sich gelöste Teilchen in hochverdünnten Lösungen wie ideale Gase verhalten und verwendete die allgemeine Gasgleichung zur Beschreibung des osmotischen Drucks ( $p_{\text{osm}}$ ):

Allgemeine Gasgleichung:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

van't-Hoff'sches Gesetz:  $p_{\text{osm}} = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T$

( $R$  = Gaskonstante,  $T$  = Temperatur in K)

Dieses Gesetz gilt für stark verdünnte Lösungen, bei hohen Konzentrationen muss mit Aktivitäten (s. S. 55) gearbeitet werden.

**MERKE**

Der osmotische Druck ist von der Natur des gelösten Stoffes völlig unabhängig. Er wird durch die Stoffmenge  $n$  bzw. die Konzentration gelöster Teilchen  $c$  bestimmt.

Wenn 1 mol eines Nichtelektrolyten (z. B. Glucose) in 24,8 l Wasser gelöst ist, beträgt der osmotische Druck der Lösung bei 25 °C 100 kPa. Wenn jedoch 1 mol Natriumchlorid gelöst wird, liegen in der Lösung 1 mol Natriumionen und 1 mol Chloridionen vor. Die Stoffmenge und die Konzentration gelöster Teilchen ist doppelt so groß. Deshalb ist auch der osmotische Druck doppelt so groß ( $p_{\text{osm}} = 200 \text{ kPa}$ ). Die Dissoziation muss unbedingt berücksichtigt werden. In der Physiologie wird anstelle des Mols manchmal mit dem **Osmol** gearbeitet. 1 Osmol ist die Stoffmenge, in der  $6,02 \cdot 10^{23}$  osmotisch wirksame Teilchen enthalten sind.

Die **Osmolarität** ist die Konzentration, die sich aus dem Quotienten der Stoffmenge osmotisch wirksamer Teilchen und dem **Volumen** der Lösung ergibt. Die **Osmolalität** ist das Verhältnis aus der Stoffmenge osmotisch wirksamer Teilchen und der **Masse an reinem Lösungsmittel**. Eine **Glucoselösung  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  (0,1 molar) ist auch 0,1 osmolar, eine Natriumchloridlösung  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  ist aber 0,2 osmolar.**

- Lösungen mit gleichem osmotischen Druck sind **isotonisch** oder isoosmotisch.
- Ist der osmotische Druck einer Lösung größer als der einer Vergleichslösung, ist sie **hypertonisch** (hyper griech. oberhalb, mehr als; tonos griech. Saite, Spannung).
- Eine **hypotonische** Lösung hat einen geringeren osmotischen Druck (hypo griech. unterhalb, unter).

Da der osmotische Druck nur von der Anzahl der gelösten Teilchen abhängt, spricht man von einer **kolligativen Eigenschaft** (colligare lat. zusammenbinden, sammeln).

Auch die Dampfdruck-, die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung einer Lösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel sind kolligative Ei-

genschaften. Sie spielen physiologisch eine eher untergeordnete Rolle. Meist wird aber bei Lösungen nicht der osmotische Druck, sondern die Gefrierpunktserniedrigung gemessen, aus der dann  $p_{\text{osm}}$  berechnet werden kann. So sinkt der Gefrierpunkt von normalem Blutserum im Vergleich zu Wasser auf  $-0,558 \text{ °C}$ , von verdünntem Urin auf  $-0,372 \text{ °C}$  und von konzentriertem Urin auf  $-2,6 \text{ °C}$ . Durch osmotische Vorgänge wird der Wasserhaushalt der Pflanze reguliert, denn der Zelldruck in Pflanzen wird durch einen bestimmten, osmotisch geregelten intrazellulären Wassergehalt hervorgerufen. Legt man Pflanzenzellen in eine hypertonische Lösung, wird den Zellen Wasser entzogen, es kommt zur Schrumpfung. Ist die umgebende Lösung hypotonisch, blähen sich die Zellen auf.

Auf diese Weise lässt sich auch erklären, warum Kirschen im Regen platzen und beim Zuckern von Früchten sehr viel Saft freigesetzt wird. Die gleiche Beobachtung gilt für menschliche Zellen. Erythrozyten behalten ihre Gestalt in physiologischer Kochsalzlösung (0,9% NaCl). In konzentrierten Lösungen schrumpfen sie, in verdünnten Lösungen quellen und platzen sie.

**Klinischer Bezug**

**Diabetes mellitus:** Die osmotische Diurese ist ein charakteristisches Merkmal beim Diabetes mellitus. Normalerweise wird Glucose in der Niere vollständig resorbiert, sodass praktisch keine Glucose im Harn nachweisbar ist. Beim Diabetes mellitus ist die Glucosemenge jedoch so groß, dass die Resorptionskapazität der Nierentubuli überfordert wird. Die Restglucose behindert die Resorption von Wasser, das folglich ausgeschieden werden muss.

## 2.8.7.2 Die Dialyse

Unter dem Begriff **Dialyse** versteht man die Stofftrennung an einer Membran nach der Teilchengröße (**Abb. 2.26**). Diese Membran ist für kleine Moleküle und Ionen, aber nicht für Makromoleküle oder Kolloide durchlässig.

Das Dialyse-Verfahren kommt vor allem in der Nephrologie zur Blutreinigung zum Einsatz. Damit sich kein Gleichgewicht einstellt, wird die Membran ständig von frischem Lösungsmittel umspült. So können

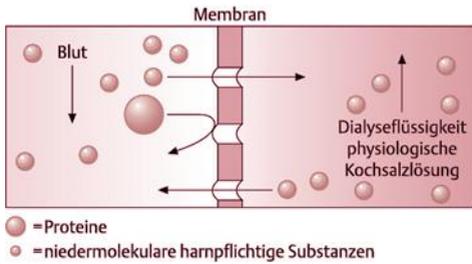


Abb. 2.26 Die schematische Darstellung einer Dialyse

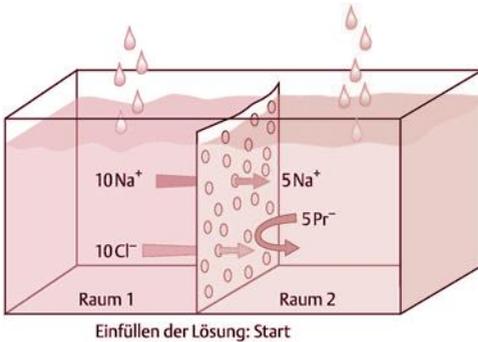


Abb. 2.27 Vor der Ausbildung des Gibbs-Donnan-Gleichgewichts ( $\text{Pr}^-$  = Proteinat)

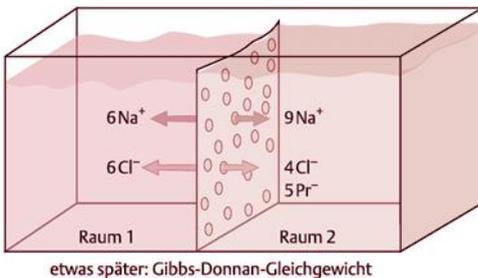


Abb. 2.28 Das Gibbs-Donnan-Gleichgewicht hat sich eingestellt

niedermolekulare Schlackenstoffe des Organismus (z. B. Harnstoff) laufend entfernt werden.

### 2.8.7.3 Die Gibbs-Donnan-Gleichgewichte

Gibbs und Donnan untersuchten Gleichgewichte an Membranen, die für große Ionen eine Barriere darstellen, kleine Ionen aber passieren lassen.

Stellen Sie sich ein Gefäß vor, das links eine Natriumchloridlösung (Raum 1 in Abb. 2.27) und rechts eine Natriumproteinatlösung (Raum 2 in Abb. 2.27) enthält (physiologisch liegen Proteine als Anionen vor). Beide Bereiche sind durch eine semipermeable Membran getrennt, die die Natrium- und Chloridionen, aber nicht die Proteinanionen hindurchlässt.

Die Chloridionen wandern entsprechend des Konzentrationsgefälles in Raum 2 und nehmen wegen der Elektroneutralität Natriumionen mit. In zunehmendem Maß setzt eine Rückdiffusion ein, bis sich ein Gleichgewicht (Abb. 2.28) einstellt. Für dieses gilt:

$$c_{\text{Na}^+ (1)} \cdot c_{\text{Cl}^- (1)} = c_{\text{Na}^+ (2)} \cdot c_{\text{Cl}^- (2)}$$

Der Gleichgewichtszustand ist auch dadurch charakterisiert, dass in beiden Räumen Elektroneutralität herrscht, die Ionenarten sind aber ungleich verteilt und auch die Teilchenkonzentration ist unterschiedlich. Deshalb ist der osmotische Druck in Raum 2 höher. Das ist eine physiologisch eindrucksvolle Situation, denn Raum 1 ist nichts anderes als der Extrazellular-, Raum 2 der Intrazellularraum. Wasser würde also ständig in das Zellinnere drängen. Deshalb besitzt jede Zelle des menschlichen Organismus ein Ionentransportsystem, die Natrium-Kalium-Pumpe, die unter Umwandlung von Stoffwechselenergie Natriumionen zurück in den Extrazellularraum transportiert und Kaliumionen in die Zelle hineinschafft. Die Kaliumionen folgen dann aber wieder dem Konzentrationsgefälle und diffundieren aus der Zelle heraus. Es entsteht ein Membranpotenzial. Im Inneren der Zelle überwiegt die negative Ladung, als Folge treten auch Chloridionen aus. Letztendlich wird so der Eintritt von Wasser in die Zelle verhindert.

Die Potenzialdifferenz an einer Zellmembran beträgt im Ruhezustand etwa  $-87 \text{ mV}$ , wobei die Kaliumionenkonzentration im Intrazellularraum 30-mal höher als im Extrazellularraum ist.



### Check-up

- ✓ Machen Sie sich anhand einiger Beispiele den Zusammenhang zwischen der Polarität einer Verbindung und der Polarität eines geeigneten Lösungsmittels noch einmal klar. Beachten Sie auch, wie sich eine Substanz zwischen zwei Flüssigkeiten verteilt und wie sich ein Gas in einer Flüssigkeit löst.
- ✓ Wiederholen Sie die Begriffe Osmose, Dialyse und Donnan-Gleichgewicht.



# Kapitel 3



## Grundlagen der organischen Chemie

- 3.1 Die Bindungsverhältnisse am Kohlenstoffatom 87
- 3.2 Die Einteilung und die Nomenklatur organischer Verbindungen 92
- 3.3 Die Stereochemie organischer Verbindungen 100
- 3.4 Die Strukturaufklärung organischer Verbindungen 112
- 3.5 Die Reaktionstypen organischer Verbindungen 116

### 3 Grundlagen der organischen Chemie

Der Begriff organische Chemie bezeichnet die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Einige Kohlenstoffverbindungen werden jedoch der anorganischen Chemie zugeordnet (z. B. Kohlenstoffoxide, Kohlensäure und ihre Salze, Cyanwasserstoff und seine Salze). Heute sind etwa 15 Millionen Kohlenstoffverbindungen bekannt. Produkte der organischen Chemie, wie Kunststoffe, synthetische Fasern, Kautschukprodukte und Kraftstoffe, spielen eine große Rolle im Alltag. Reaktionen organischer Verbindungen bilden die Grundlage aller Lebensvorgänge und sind deshalb für den angehenden Mediziner von großer Bedeutung.

#### 3.1 Die Bindungsverhältnisse am Kohlenstoffatom



##### Lerncoach

Für dieses Kapitel benötigen Sie Ihre Kenntnisse der aus dem Periodensystem der Elemente ableitbaren Gesetzmäßigkeiten. Überlegen Sie sich vorab, welche Eigenschaften man für das Kohlenstoffatom erwarten kann. Es kann hilfreich sein, wenn Sie sich dazu die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms aufschreiben.

##### 3.1.1 Der Überblick

Wir wollen nun anhand eines Modells die Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms sowie das Auftreten von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen erklären. Auch die besondere Stabilität einiger Systeme mit mehreren Doppelbindungen wird besprochen.

##### 3.1.2 Die Eigenschaften des Elements Kohlenstoff

Kohlenstoff ist vierbindig, hat die Ordnungszahl 6 und steht in der 14. Gruppe (4. Hauptgruppe) des Periodensystems (s. S. 17). Es zeigt keine Tendenz zur Ionenbildung. Für die Chemie des Kohlenstoffs sind **Atombindungen** charakteristisch, wobei diese nicht nur mit Atomen anderer Elemente, sondern auch mit weiteren C-Atomen ausgebildet werden.

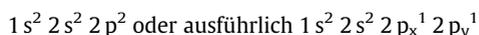
##### MERKE

Kohlenstoff hat die größte Tendenz unter allen Elementen, mit sich selbst Bindungen einzugehen.

Dabei können kettenförmige unverzweigte oder verzweigte, aber auch ringförmige Strukturen entstehen. Die Bindungsstärke zwischen den Kohlenstoffatomen ist außerdem verschieden. Es können sich sog. **Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen** ausbilden.

##### 3.1.3 Das Hybridisierungsmodell

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms lautet:



Kohlenstoff verfügt also über **4 Valenzelektronen**. Gemäß den quantenchemischen Bindungsmodellen ist es energetisch sinnvoll, wenn Orbitale überlappen, die mit einem Elektron besetzt sind. (s. S. 29). Das sind in diesem Fall die beiden p-Orbitale ( $p_x$ - und  $p_y$ -Orbital).

Dieses Modell erklärt die Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms jedoch nicht, denn so könnten nur zwei Atombindungen und eventuell noch eine koordinative Bindung ausgebildet werden. Die experimentellen Befunde belegen aber vier völlig gleichwertige Bindungen! Deshalb wurde das **Hybridisierungsmodell** entwickelt, das ebenfalls auf quantenchemischen Grundlagen basiert. Auf die genaue Herleitung wird hier verzichtet, es sei nur daran erinnert, dass ein Orbital nichts anderes als eine mathematische Funktion ist, die man zur Beschreibung des Elektrons nutzt, das sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften aufweist (s. S. 12). Mathematische Funktionen kann man unter bestimmten Bedingungen transformieren – das gleiche gilt also auch für die Orbitale.

##### 3.1.3.1 Die $sp^3$ -Hybridisierung

Das Modell beinhaltet eine Transformation des kugelsymmetrischen s- und der drei hantelförmigen, zueinander rechtwinklig stehenden p-Orbitale des Kohlenstoffatoms. Aus den vier Orbitalen des Kohlenstoffatoms (kugelsymmetrisches s- und drei hantelförmige, zueinander rechtwinklig stehende p-Or-

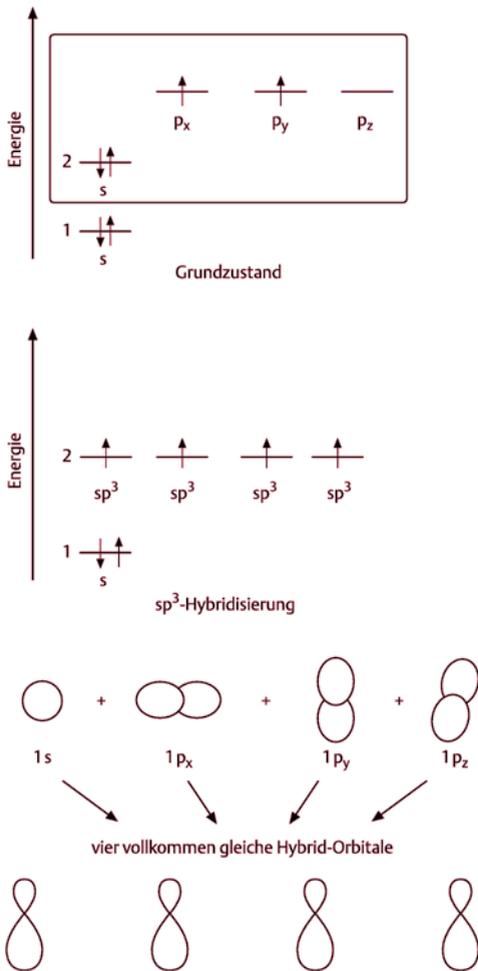


Abb. 3.1 Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms vor und nach der Hybridisierung und die räumliche Darstellung der Orbitale

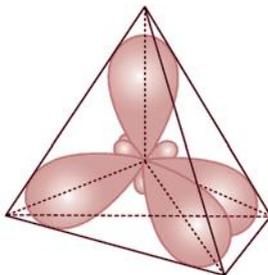


Abb. 3.2 Optimale Anordnung der  $sp^3$ -Hybridorbitale

bitale) werden vier neue, energetisch gleichwertige Orbitale erzeugt. Man bezeichnet sie als  **$sp^3$ -Hybridorbitale** (hibrida lat. Mischling). Die Form der Hybridorbitale stellt eine Kombination aus s- und p-Orbitalen dar in Form einer asymmetrischen Hantel (Abb. 3.1).

Da die vier Orbitale mit je einem Elektron „besetzt“ werden, orientieren sie sich so, dass der Abstand der Orbitale zueinander so groß wie möglich ist. Das ist dann der Fall, wenn sie in die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders zeigen. Im Schwerpunkt befindet sich der Atomkern. Der Winkel zwischen den Achsen der Orbitale beträgt  $109,5^\circ$  (Abb. 3.2) und wird als Tetraederwinkel bezeichnet. Jedes der vier Orbitale kann jetzt mit einem anderen Orbital überlappen und eine Atombindung bilden.

### 3.1.3.2 Die $sp^2$ - und $sp$ -Hybridisierung

Man kann bei der mathematischen Transformation auch weniger Orbitale berücksichtigen.

Werden nur das s-Orbital und zwei p-Orbitale transformiert, erhält man **drei  $sp^2$ -Hybridorbitale**. Ein p-Orbital bleibt unverändert. Die drei energetisch gleichwertigen  $sp^2$ -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und bilden einen Winkel von  $120^\circ$  zueinander. Dann ist die Abstoßung der Orbitale am geringsten. Das nicht hybridisierte p-Orbital steht senkrecht zu dieser Ebene (Abb. 3.3).

**Zwei  $sp$ -Hybridorbitale** entstehen aus einem s- und einem p-Orbital, zwei p-Orbitale werden nicht hybridisiert. Die  $sp$ -Hybridorbitale bilden einen Winkel von  $180^\circ$  zueinander. Die beiden p-Orbitale stehen senkrecht zueinander und zu den  $sp$ -Orbitalen (Abb. 3.3).

#### MERKE

Die Anzahl der Hybridorbitale muss mit der Anzahl der transformierten Orbitale übereinstimmen.

### 3.1.4 Das Modell der $\sigma$ - und der $\pi$ -Bindung

Die aufgeführten Hybridisierungsmodelle ermöglichen das Verständnis der Bindungen, die das Kohlenstoffatom eingehen kann.

Die einfachste organische Verbindung ist das **Methan** ( $CH_4$ ). Vier Wasserstoffatome gehen mit einem  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom eine Bindung ein. Die räumliche Darstellung ergibt sich aus der tetraedri-

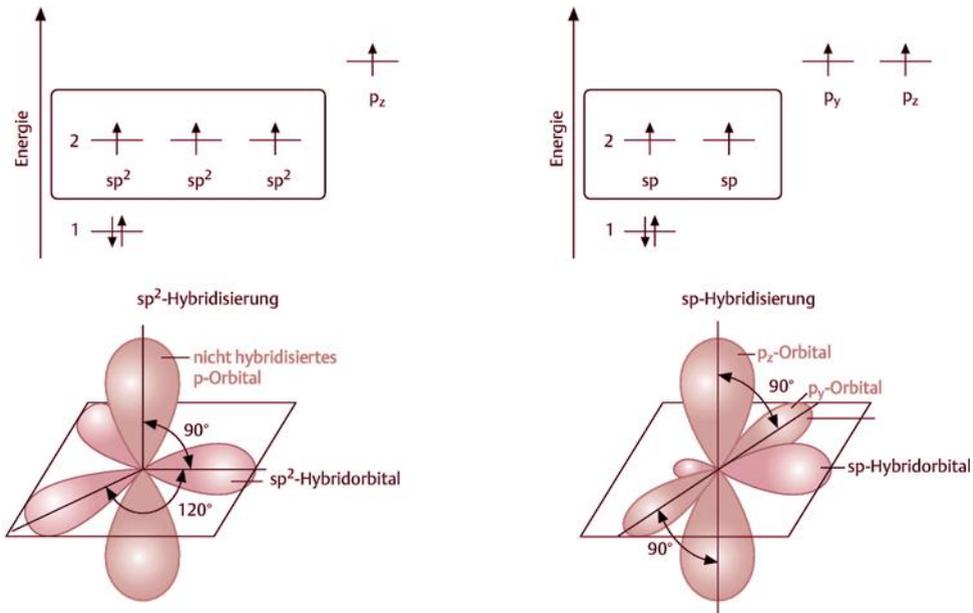


Abb. 3.3 Die Elektronenkonfiguration für die  $sp^2$ - und  $sp$ -Hybridisierung sowie die räumliche Darstellung der Orbitale

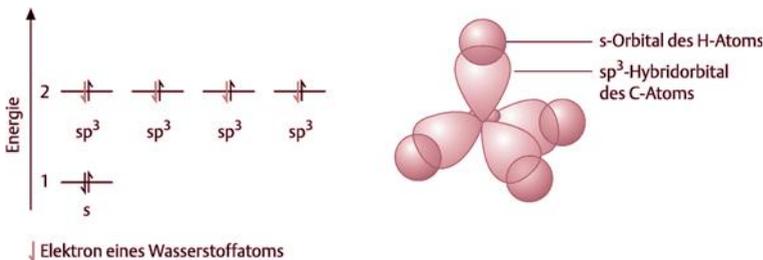


Abb. 3.4 Das Energieniveauschema und die Orbitaldarstellung für Methan

schen Anordnung der  **$sp^3$ -Hybridorbitale**. Diese „überlappen“ jeweils mit dem s-Orbital von einem der vier Wasserstoffatome (Abb. 3.4).

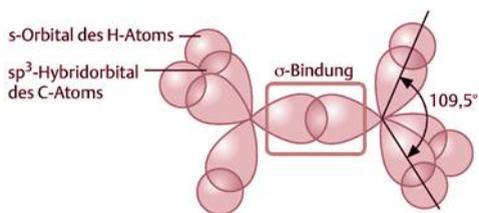
Auch die **Bindung zwischen zwei  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen** lässt sich so verstehen. Es kommt zu einer Überlappung zwischen je einem  $sp^3$ -Orbital beider Kohlenstoffatome. Die einfachste Verbindung dieser Art wäre das **Ethan**  $C_2H_6$ . Die verbleibenden Hybridorbitale überlappen mit den s-Orbitalen der sechs Wasserstoffatome (Abb. 3.5).

Der Winkel zwischen einer CH- und der CC-Bindung beträgt  $109,5^\circ$ . Die von uns im Folgenden häufig verwendete vereinfachte Darstellung für das Ethan

ist also nur die Projektion in die Papierebene. Es handelt sich dabei um nichts anderes als die auf S.26 besprochenen Lewis-Formeln. Zur richtigen räumlichen Wiedergabe kann z.B. die Keilstrichprojektion (s. S.96) benutzt werden.

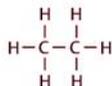


**Sie haben sicher gemerkt, dass Ihr räumliches Vorstellungsvermögen gefordert ist. Zum besseren Verständnis können Sie sich auch Modelle aus Knetmasse und Streichhölzern selbst herstellen.**



3

einfache Strukturformel



Keilstrich-Projektion

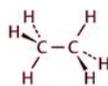


Abb. 3.5 Darstellung der Orbitale im Ethan im Vergleich mit der Struktur in einfacher und Keilstrich-Darstellung (s. S. 96)

Wenn man sich die Überlappung der s-Orbitale des Wasserstoffatoms und der Hybridorbitale der Kohlenstoffatome oder auch die Überlappung zwischen den sp<sup>3</sup>-Hybridorbitalen anschaut, stellt man fest, dass die Wechselwirkung auf der Kernverbindungsline am größten ist. Diese starke Wechselwirkung erkennt man an einer hohen Elektronendichte zwischen den Kohlenstoffatomen, sie ist rotationssymmetrisch. In diesem Fall spricht man von einer **σ-Bindung**. Da die Elektronegativität von Kohlenstoff und Wasserstoff annähernd gleich ist, befindet sich der Bereich höchster Elektronendichte etwa in der Mitte zwischen beiden Kernen.

**MERKE**

Die σ-Bindung ist rotationssymmetrisch, die stärkste Überlappung erfolgt zwischen den Atomkernen, dort ist die Elektronendichte am größten.

Das Modell der **sp<sup>2</sup>-Hybridisierung** muss man heranziehen, um die Verhältnisse im **Ethen** (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) zu verstehen. Es kommt zu einer Überlappung von je einem Hybridorbital beider Kohlenstoffatome. Außerdem überlappen je zwei Hybridorbitale mit den s-Orbitalen der Wasserstoffatome. Es treten alle Merkmale einer σ-Bindung auf. Deshalb spricht man auch von einem **σ-Bindungsgerüst**, das eine Ebene aufspannt (Abb. 3.6).

Die **nicht in die Hybridisierung einbezogenen p-Orbitale** der Kohlenstoffatome stehen **senkrecht** zu die-

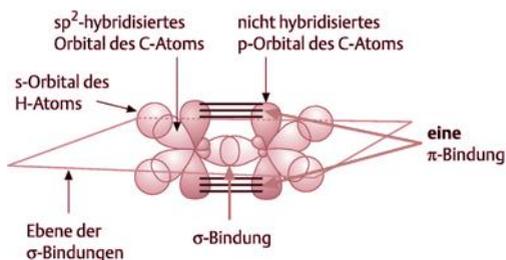


Abb. 3.6 Orbitaldarstellung im Ethen

ser Ebene. Bei der Wechselwirkung der sp<sup>2</sup>-Orbitale der Kohlenstoffatome kommt es zwangsläufig auch zu einer Wechselwirkung der p-Orbitale ober- und unterhalb der Ebene, die aber schwächer ausfällt. Das Ausmaß der Überlappung ist geringer, folglich auch die Stärke dieser Bindung (**π-Bindung**). Tritt neben einer σ-Bindung eine π-Bindung auf, spricht man von einer Doppelbindung.

**MERKE**

Eine π-Bindung entsteht durch die Überlappung zweier p-Orbitale und ist nicht frei drehbar. Sie kann gewöhnlich nicht allein, sondern nur in Kombination mit einer σ-Bindung auftreten!

Bei **sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen** überlappen je zwei der nicht hybridisierten p-Orbitale, und zwar die räumlich zueinander passenden. Dann kommt es neben der σ-Bindung zur Ausbildung von zwei π-Bindungen (**Dreifachbindung**).

Die Elektronendichte zwischen den Kohlenstoffatomen nimmt also von der Einfach- über die Doppel- zur Dreifachbindung zu. Damit verbunden ist eine Steigerung der Reaktivität. Die Bindungsenergie nimmt in dieser Reihenfolge selbstverständlich zu, wobei der Anteil der σ-Bindung an der Bindungsenergie prozentual am größten ist. Aufgrund der stärkeren Wechselwirkung nimmt in dieser Reihenfolge die Bindungslänge ab (Tab. 3.1).

**3.1.5 Die konjugierten Doppelbindungen**

Bei Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen ist folgendes zu beachten:

- Sobald mehr als eine Einfachbindung und somit ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes C-Atom zwischen den sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen liegt, die für die Ausbil-

Tabelle 3.1

Bindungsenergie und Bindungslänge zwischen C-Atomen		
Bindungstyp	Bindungsenergie kJ/mol	Bindungslänge pm
C–C: $\sigma$ -Bindung	346	153
C=C: $\sigma$ -Bindung + $\pi$ -Bindung	602	134
C $\equiv$ C: $\sigma$ -Bindung + 2 $\pi$ -Bindungen	836	121

dung der Doppelbindung verantwortlich sind, spricht man von **isolierten** Doppelbindungen.

- Wenn von einem C-Atom zwei Doppelbindungen ausgehen, werden diese als **kumuliert** (cumulare lat. anhäufen) bezeichnet (Abb. 3.7). Das Kohlenstoffatom ist also in diesem Fall  $sp$ -hybridisiert.
- Treten Doppel- und Einfachbindungen alternierend auf, handelt es sich um **konjugierte** (coniugare lat. verbinden) Doppelbindungen (s. Abb. 3.7). Bei konjugierten Doppelbindungen treten qualitativ neue Eigenschaften auf, die man aber mit dem Hybridisierungsmodell verstehen kann.

Im Buta-1,3-dien sind alle C-Atome  $sp^2$ -hybridisiert. Es kommt zu einer Überlappung der  $sp^2$ -Orbitale zwischen den C-Atomen und zu einer Überlappung der  $sp^2$ - und der s-Orbitale der Wasserstoffatome in Form von  $\sigma$ -Bindungen. Das bedeutet, dass die Kernverbindungslinien zwischen den 4 C-Atomen und zwischen den C-Atomen und den jeweiligen H-Atomen in einer Ebene liegen (Abb. 3.8).

Alle vier nicht hybridisierten p-Orbitale stehen senkrecht zu dieser Ebene und treten im Sinn einer  $\pi$ -Bindung in Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung erfolgt nun nicht nur zwischen den p-Orbitalen des 1. und 2. C-Atoms und des 3. und 4. C-Atoms. Auch zwischen dem p-Orbital des 2. und 3. C-Atoms findet eine Überlappung statt. Die  $\pi$ -Bindung ist also nicht genau zwischen dem 1. und 2. sowie dem 3. und 4. C-Atom lokalisiert, die Doppelbindungen sind **delokalisiert**. Die C2–C3-Bindung ist mit 146 pm etwas kürzer als eine Einfach-, aber doch länger als eine Doppelbindung (vgl. Tab. 3.1).

Das fiktive Buta-1,3-dien mit lokalisierten, also zwischen C1 und C2 bzw. C3 und C4 genau fixierten Doppelbindungen ist instabiler als das real vorhandene.

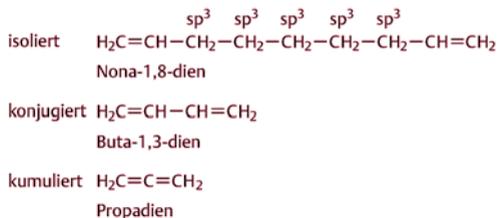


Abb. 3.7 Isolierte, konjugierte und kumulierte Doppelbindungen

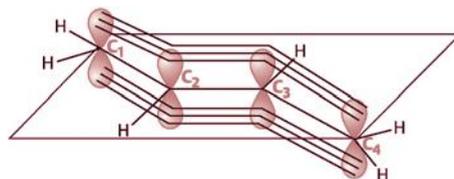


Abb. 3.8 Darstellung der nicht hybridisierten p-Orbitale und deren Wechselwirkung im Buta-1,3-dien

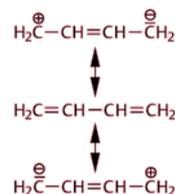


Abb. 3.9 Mesomere Grenzstrukturen von Buta-1,3-dien

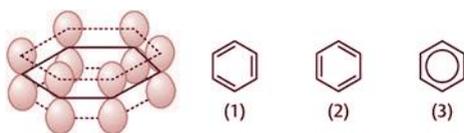
#### MERKE

Die Delokalisierung bedeutet einen Energiegewinn im Vergleich zur hypothetischen Struktur mit lokalisierten Doppelbindungen. Man spricht von Delokalisierungs- oder Resonanzenergie.

Die Delokalisation der Doppelbindung kann man durch mesomere Grenzstrukturen (s. S. 27) darstellen (Abb. 3.9).

#### 3.1.5.1 Die Bindungsverhältnisse im Benzen

Auch im **Benzen** ( $C_6H_6$ ) sind alle Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert (der noch häufig benutzte Trivialname „Benzol“ wird hier nicht mehr verwendet, sondern der in der IUPAC-Nomenklatur festgelegte systematische Name). Bei Überlappung der  $sp^2$ -Orbitale der C-Atome ergibt sich ein regelmäßiges Sechseck. Senkrecht zu dieser Ebene stehen sechs nicht hybri-



**Abb. 3.10** Die nicht hybridisierten p-Orbitale und deren Wechselwirkung sowie die verschiedenen Formelschreibweisen für Benzen

## 3

dierte p-Orbitale, deren Wechselwirkung eine Elektronenwolke ergibt. Diese Wolke ist völlig gleichmäßig oberhalb und unterhalb der Ebene verteilt. Dieser Zustand ist energetisch wiederum günstiger als der fiktive mit drei lokalisierten Doppelbindungen. Die Differenz zwischen der Energie des fiktiven Benzols mit drei lokalisierten Bindungen und der Energie des Benzols mit delokalisierten Bindungen (Delokalierungsenergie) ist deutlich größer als im Butadien, da in den mesomeren Strukturen des Benzols (Abb. 3.10) keine Formalladungen auftreten, wie es aber bei Butadien (Abb. 3.9) der Fall ist. Weder Formel 1 noch Formel 2 in Abb. 3.10 beschreiben die Struktur des Benzols richtig. Dazu sind beide Formeln nötig, die durch den Mesomeriepfeil verknüpft werden müssen. Man kann aber auch Formel 3 verwenden. Die Bindung zu den Wasserstoffatomen wird oft nicht mit angegeben, aus der Vierbindigkeit des C-Atoms geht aber zwangsläufig hervor, dass bei dieser vereinfachten Darstellung die Wasserstoffatome gedanklich zu ergänzen sind.

Auch experimentell wurde bestätigt, dass alle Bindungen im Benzen gleich sind, ihre Bindungslänge liegt mit 139 pm zwischen der Einfach- und der Doppelbindung. Die Bindungsverhältnisse im Benzen werden oft als **aromatischer Zustand** bezeichnet. Dieser tritt in **planaren cyclischen konjugierten Systemen mit  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen** auf und führt zu einem eigenständigen Reaktionsverhalten (s. S. 130).



### Check-up

- ✓ **Wiederholen Sie den Zusammenhang zwischen den einzelnen Hybridisierungsmodellen und den jeweils zwischen den Hybridorbitalen auftretenden Winkeln. Beachten Sie dabei, dass diese Winkel häufig bei der Darstellung der Verbindungen nicht berücksichtigt wer-**

**den – für das räumliche Verständnis sind diese Winkel aber Voraussetzung.**

- ✓ **Verdeutlichen Sie sich noch einmal den Unterschied zwischen einer  $\delta$ - und einer  $\pi$ -Bindung.**
- ✓ **Zum Üben können Sie die Hybridisierung aller C-Atome in folgenden Verbindungen angeben (Abb. 3.11) (Lösung s. S. 202):**



**Abb. 3.11** Beispiele zur Hybridisierung

## 3.2 Die Einteilung und die Nomenklatur organischer Verbindungen



### Lerncoach

- **In diesem Kapitel begegnen Sie einer Vielzahl verschiedener Stoffklassen und Formeln. Konzentrieren Sie sich beim Lernen auf das Erkennen der wichtigsten Stoffklassen anhand funktioneller Gruppen. Lernen Sie keinesfalls Summenformeln, da diese keine Hinweise auf die charakteristischen Gruppen der Verbindung zulassen.**
- **Chemie versteht man nur über die Strukturen. Einige einfache Strukturformeln sollten Sie für die jeweilige Stoffklasse parat haben. Legen Sie sich beispielsweise einen Zettel neben das Buch und notieren Sie die Strukturformel und den Namen. Später können Sie sich damit kontrollieren.**

### 3.2.1 Der Überblick

Die Vielfalt organischer Verbindungen zwingt förmlich dazu, ein Einteilungssystem zu finden. Meist reicht es aus, eine Zusammenfassung nach den Eigenschaften vorzunehmen (z. B. zu Farbstoffen, oberflächenaktiven Stoffen, makromolekularen Verbindungen). Aber um tiefer in die organische Chemie einzudringen, muss man die Struktur der Verbindung – also die Anordnung der Atome – als Klassifizierungsmerkmal berücksichtigen. Außerdem müs-



Abb. 3.12 Klassifizierung der Kohlenwasserstoffe

sen die Verbindungen eindeutig durch einen Namen charakterisiert werden.

### 3.2.2 Die Klassifizierung organischer Verbindungen

#### 3.2.2.1 Die Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 125)

Zur Gruppe der Kohlenwasserstoffe gehören alle **Verbindungen**, die **ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen** bestehen. Dabei kann es sich um kettenförmige oder ringförmige Strukturen handeln, folglich unterscheidet man:

- **kettförmige** oder **aliphatische** Verbindungen
  - **verzweigte** und
  - **unverzweigte** Verbindungen
- **ringförmige** oder **cyclische** Verbindungen
  - **aromatische** und
  - **alicyclische** Verbindungen.

Die kettenförmigen und die alicyclischen Kohlenwasserstoffe unterteilt man außerdem in **gesättigte** (es treten nur Einfachbindungen auf) und **ungesättigte** Verbindungen. (Abb. 3.12, Tab. 3.2).

Eine Klassifizierung kann nur bei einfachen Verbindungen leicht vorgenommen werden, bei großen Molekülen, die gerade für die Biochemie wichtig sind, werden häufig Teilstrukturen klassifiziert.

#### 3.2.2.2 Die Kohlenwasserstoffe mit Heteroatomen

Viele organische Verbindungen enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff weitere Elemente (sog. **Heteroatome**). Die wichtigsten Heteroatome sind die

Halogene, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel.

Diese von den Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Derivate werden durch die allgemeine Formel **R-X**, gelegentlich auch **R-X-R** beschrieben.

- **X** ist die das Heteroatom enthaltende **funktionelle Gruppe** (die funktionellen Gruppen führen zu speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die für die ganze Verbindungsklasse charakteristisch sind).
- **R** beschreibt den nur aus C und H bestehenden organischen Rest, den man als **Alkylrest** bezeichnet. Wenn dieser Rest von einem Benzenring abgeleitet ist, heißt er **Arylrest**. Gelegentlich werden Sie auch die Bezeichnung „Acyrest“ finden. Dabei handelt es sich um eine Sammelbezeichnung für die Gruppe R-C=O, wobei R ein Alkyl- oder Arylrest ist.

Tab. 3.3 zeigt die wichtigsten Stoffklassen mit der charakteristischen funktionellen Gruppe.



**Es ist wichtig, dass Sie in komplexen Molekülen einzelne funktionelle Gruppen erkennen können. Das gehört zu den Topthemen des Physikums. Ein Beispiel ist in Abb. 3.19 auf S. 99 dargestellt.**

Neben kettenförmigen und ringförmigen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten bilden die **heterocyclischen Verbindungen** die dritte große Gruppe organischer Substanzen. Es handelt sich auch hier um cyclische Verbindungen, die aber neben den Kohlenstoffatomen Heteroatome wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten (Tab. 3.4).

### 3.2.3 Die Strukturdarstellung

In der organischen Chemie ist es üblich, die **Strukturformel** der Verbindung anzugeben. Die **Summenformeln** sind nur im Zusammenhang mit analytischen Untersuchungen interessant, sie erlauben keine automatischen Rückschlüsse auf mögliche Reaktionen und sind außerdem nicht eindeutig.

Die Verwendung der Summenformel  $C_2H_6O$  gibt also nur einen Hinweis auf die elementare Zusammensetzung. Ob es sich um Ethanol  $C_2H_5OH$  oder um Dimethylether  $CH_3OCH_3$  handelt, erfährt man aus-

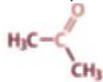
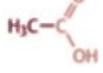
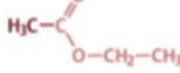
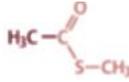
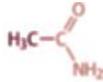
Tabelle 3.2

Beispiele für Kohlenwasserstoffe		
Stoffklasse	Strukturbeispiel	Name und Vorkommen bzw. Bedeutung
unverzweigter gesättigter Kohlenwasserstoff		Butan wird aus Erdöl gewonnen, ist wichtiges Heizgas
verzweigter gesättigter Kohlenwasserstoff		2,2-Dimethyl-propan/ Neopentan, in geringen Mengen im Erdöl vorhanden
unverzweigter ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Ethen/Ethylen größtes organisches Massenprodukt der chemischen Industrie, natürliches Vorkommen in Pflanzen als Hormon
verzweigter ungesättigter Kohlenwasserstoff mit Doppelbindungen		2-Methyl-buta-1,3-dien/Isopren Baustein des Naturkautschuks
unverzweigter ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Dreifachbindung	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ethin/Acetylen tritt bei der trockenen Destillation von Steinkohle auf, wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese
alicyclische gesättigte Verbindung		Cyclohexan Grundkörper für viele Naturstoffe, aber auch Grundlage für die Produktion von Nylon und Perlon
alicyclische ungesättigte Verbindung mit einer Doppelbindung		Cyclohexen Grundkörper der in Pflanzen einer japanischen Anisart vorkommenden Shikimisäure
aromatische Verbindung		Benzen wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Farbstoffen, Insektiziden oder Pharmaka

Tabelle 3.3

Beispiele für funktionelle Gruppen			
Stoffklasse	allgemeine Formel	Bezeichnung der funktionellen Gruppe	Beispiel
Halogenkohlenwasserstoffe	R-X mit X = F, Cl, Br oder I	Halogengruppe	1-Brom-1-chlor-2,2,2-trifluor-ethan/ Halothan (Inhalationsnarkotikum) 
Alkohole	$\text{R}-\text{OH}$	Hydroxygruppe	Ethan-1,2-diol/Ethylenglykol (Frostschutzmittel) 
Phenole	$\text{R}-\text{OH}$ (R = aromatischer Ring/ Arylrest)	Hydroxygruppe	Phenol (wichtiges Syntheseausgangsprodukt) 
Ether	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	Alkoxygruppe	Ethoxyethan/Diethylether (Lösungsmittel, Narkotikum) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Tabelle 3.3 (Fortsetzung)

Beispiele für funktionelle Gruppen			
Stoffklasse	allgemeine Formel	Bezeichnung der funktionellen Gruppe	Beispiel
Aldehyde		Carbonyl- (Formyl-)gruppe	Ethanal/Acetaldehyd (wichtiges Zwischenprodukt beim biochemischen Zuckerabbau) 
Ketone		Carbonyl- (oxo-)gruppe	Propanon/Aceton (tritt bei Diabetes mellitus als anomales Stoffwechselprodukt auf) 
Carbonsäuren		Carboxylgruppe	Ethansäure/Essigsäure (wichtigste, schon seit dem Altertum bekannte Carbonsäure) 
Carbonsäureester		Estergruppe	Ethansäure-/ Essigsäureethylester/ Ethylacetat (Lösungsmittel) 
Carbonsäurethioester		Thioestergruppe	Ethanthiosäuremethylester/Thioessigsäuremethylester (Verwendung in der analytischen Chemie) 
Carbonsäureamide		Amidgruppe	Ethansäureamid/Acetamid (Lösungsmittelzusatz) 
Thiole	$R-SH$	Mercapto-/Sulfanylgruppe	Methanthiol/Sulfanylmethan/Methylmercaptan (verursacht den Geruch von gekochtem Kohl) $H_3C-SH$
Sulfane/Thioether (Sulfide)	$R-S-R$	Alkylthiogruppe	Bis(2-chlorethyl)-sulfid/sulfan (Lost oder Senfgas, stark kanzerogen wirkender Kampfstoff) $Cl-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-Cl$
Sulfonsäuren	$R-SO_3H$	Sulfogruppe	Methansulfonsäure (Alkylsulfonsäuren sind gute Netzmittel, deshalb in Spül- und Reinigungsmitteln) $H_3C-SO_3H$
Amine	$R-NH_2$	Aminogruppe	1,4-Diaminobutan/Tetramethylethylendiamin/Putrescin (Duftbestandteil der Blüten einiger Aronstabgewächse) $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
Nitroverbindungen	$R-NO_2$	Nitrogruppe	Nitromethan (wichtiger Ausgangsstoff für Synthesen) $H_3C-NO_2$

**Tabelle 3.4**

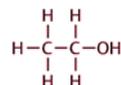
Beispiele für Heterocyclus (s. a. S. 158)		
Heterocyclus	Name	Naturstoff, der diese Struktur enthält
	Imidazol	Histidin
	Pyridin	NAD, Nicotin
	Pyrimidin	Pyrimidinbasen der Nucleinsäuren
	Indol	Tryptophan
	Purin	Purinbasen der Nucleinsäuren
	Tetrahydropyran	Pyranosen
	Tetrahydrofuran	Furanosen
	Furan	als hydrierte Form in den Furanosen
	Pyrrol	Porphin
	Thiophen	in hydrierter Form in Biotin

schließlich aus der Strukturformel, für die wieder verschiedene Varianten gebräuchlich sind (**Abb. 3.13**): Die Struktur kann vereinfacht als Projektion in die Papierebene angegeben werden. In Abhängigkeit von der Fragestellung werden die einzelnen Bindungen genau aufgezeichnet oder man fasst Gruppen zu Teilformeln zusammen. Entweder werden alle Atome angegeben oder man verzichtet weitestgehend auf die Angabe der Wasserstoffatome. Wegen der Vierbindigkeit des C-Atoms kann man wieder die fehlenden H-Atome gedanklich ergänzen. Sie sehen in **Abb. 3.13** (Variante über Keil-Strich-Darstellung), dass man mit Strichen arbeitet und nur die funktionelle Gruppe deutlich angibt. In dieser Darstellung

Summenformel

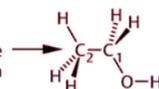
 $C_2H_6O$ 

Varianten für Strukturformeln

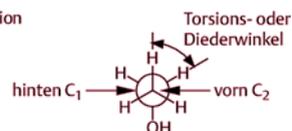
 $C_2H_5OH$  $H_3C-CH_2-OH$ 

Keil-Strich-Darstellung

Blickrichtung für die Newman-Projektion



Newman-Projektion

**Abb. 3.13** Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für Ethanol

bedeutet eine Ecke eine  $CH_2$ -Gruppe, das Ende eines Strichs eine  $CH_3$ -Gruppe. Dieses Vorgehen ist vor allem bei größeren Molekülen angebracht.

Soll die räumliche Struktur erkennbar sein, hilft die **Keil-Strich-Projektion**. In einigen Fällen ist es außerdem notwendig zu zeigen, wie z. B. im Ethanol die  $C_2$ -H-Bindung zur  $C_1$ -OH-Bindung steht, d. h. wie groß also der Torsions- oder Diederwinkel ist (s. S. 102). Dazu bedient man sich der **Newman-Projektion**, bei der man im vorliegenden Beispiel auf die  $C_2$ - $C_1$ -Bindung schaut. Das  $C_2$ -Atom liegt im Schnittpunkt der  $C_2$ -H-Bindungen und wird nicht weiter angedeutet. Das  $C_1$ -Atom liegt hinten und wird durch einen Kreis symbolisiert.

**MERKE**

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, eine chemische Struktur darzustellen. Die Art der Darstellung muss im Zusammenhang mit der Fragestellung gewählt werden. Wenn sterische Verhältnisse wichtig sind, sollte man eine räumliche Darstellung bevorzugen.

### 3.2.4 Die Nomenklatur

Die Vielzahl organischer Verbindungen wird nach dem Regelsystem der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) eingeteilt.

#### 3.2.4.1 Die substitutive Nomenklatur

Die substitutive Nomenklatur führt die Verbindung auf den sog. **Verbindungsstamm** zurück, bei dem es sich um unverzweigte Kohlenwasserstoffe oder Heterocyclen handelt.

#### MERKE

Der Stamm muss die größtmögliche Anzahl C-Atome enthalten.

Falls keine Entscheidung möglich ist, richtet man sich nach der größtmöglichen Anzahl Mehrfachbindungen, dann nach der Anzahl der Doppelbindungen, schließlich nach der Anzahl der Substituenten.

- Am Suffix erkennt man, ob es sich um einen
- gesättigten Kohlenwasserstoff (Suffix „an“),
  - Kohlenwasserstoff mit Doppelbindungen (Suffix „en“) oder
  - Kohlenwasserstoff mit Dreifachbindungen (Suffix „in“) handelt.

Dreifachbindungen haben vor Doppelbindungen und diese wiederum vor Einfachbindungen die höhere Priorität. In dieser Reihenfolge wird also der Name der Verbindungsklasse festgelegt, wenn keine funktionellen Gruppen enthalten sind. Die Lage dieser Mehrfachbindungen wird genauer durch die Nennung des Kohlenstoffatoms, von dem die Bindung ausgeht, charakterisiert. Dazu beziffert man das Stammsystem so, dass Mehrfachbindungen bzw. Substituenten möglichst niedrige Zahlen (**Lokanten**) erhalten.

Die Bezeichnung des Stammes richtet sich nach der Anzahl der Kohlenstoffatome (Tab. 3.5)

Liegt ein **verzweigter Kohlenwasserstoff** vor, muss man auch die Verzweigungen charakterisieren. Dabei bezieht man sich wiederum auf die Länge des Restes und benutzt die in Tab. 3.6 angegebenen Stammnamen, nun aber ergänzt durch das Suffix „yl“. Die **Substituenten** werden **in alphabetischer Reihenfolge** angeordnet. Für einige Reste sind auch Trivialnamen zugelassen.

Tabelle 3.5

Die Stammnamen			
Anzahl C-Atome	Stammname	Anzahl C-Atome	Stammname
1	Meth	7	Hept
2	Eth	8	Oct
3	Prop	9	Non
4	But	10	Dec
5	Pent	12	Dodec
6	Hex	15	Pentadec

Tabelle 3.6

Die Trivialnamen für einige Alkylreste		
Substituent	systematische Bezeichnung	Trivialname
	1-Methyl-ethyl	Isopropyl
	2-Methyl-propyl	Isobutyl
	1-Methyl-propyl	sec-Butyl
	1,1-Dimethyl-ethyl	tert-Butyl
	Ethenyl	Vinyl

Für die beiden folgenden Strukturen wurde der systematische Name angegeben. Vollziehen Sie die Namensgebung sorgfältig nach (Abb. 3.14).

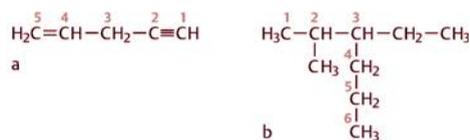


Abb. 3.14 (a) Pent-4-en-1-in, (b) 3-Ethyl-2-methyl-hexan

#### MERKE

Die funktionellen Gruppen finden im Namen als Prä- oder Suffixe Berücksichtigung. Die Gruppe mit der höchsten Priorität wird als Suffix benutzt, damit wird auch die Klassenbezeichnung festgelegt.

Verbindungen, die eine Hydroxy- und eine Amino-Gruppe enthalten, werden als Aminoalkohole und nicht als Hydroxyamine bezeichnet. Das Suffix der Hauptgruppe wird mit dem Stammnamen verbunden, alle übrigen Substituenten werden durch Präfixe charakterisiert und in alphabetischer Reihenfolge vor dem Stammnamen angeordnet (Tab. 3.7). Bei mehreren gleichen einfachen Substituenten sind die Multiplikativzahlwörter Di-, Tri-, Tetra- usw., bei komplexen Substituenten Bis-, Tris-, Tetrakis- hinzuzufügen. Die Multiplikativwörter ändern die alphabetische Reihenfolge der Substituenten nicht! Die jeweilige Position der Substituenten wird durch die Lokanten angegeben (s. o.), wobei die Hauptgruppe eine möglichst niedrige Ziffer erhalten muss.

3



**Lernen Sie die Informationen zur Nomenklatur bitte nicht auswendig, sondern versuchen Sie, die Namensgebung anhand der systematischen Nomenklatur zu verstehen.**

#### Beispiel 1: 3-Hydroxy-butansäure (Abb. 3.15)

- Stamm mit 4 C-Atomen, nur C–C-Einfachbindungen → **-butan**
- funktionelle Gruppe höchster Priorität-(C)OOH → **-säure**
- weitere funktionelle Gruppe am 3. C-Atom: –OH → **3-Hydroxy-**

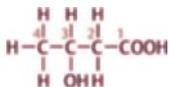


Abb. 3.15 3-Hydroxy-butansäure

#### Beispiel 2: 5-Methyl-hex-1-en-3-on (Abb. 3.16)

- Stamm mit 6 C-Atomen, eine Doppelbindung zwischen dem 1. und 2. C-Atom → **-hex-1-en**
- funktionelle Gruppe am 3. C-Atom –(C)=O als Suffix (da automatisch Hauptgruppe wegen Abwesenheit weiterer funktioneller Gruppen) → **-3-on**
- Alkylrest am 5. C-Atom → **5-Methyl-**

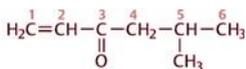


Abb. 3.16 5-Methyl-hex-1-en-3-on

Tabelle 3.7

**Substantive Nomenklatur einiger wichtiger funktioneller Gruppen (Anordnung der Gruppen nach fallender Priorität)**

funktionelle Gruppe	Präfix	Suffix
-COOH	Carboxy-	-carbonsäure
-(C)OOH <sup>1</sup>	-	-säure
-CN	Cyan-	-carbonitril
-(C)N <sup>1</sup>	-	-nitril
-SO <sub>3</sub> H	Sulfo-	-sulfonsäure
-CHO	Formyl-	-carbaldehyd
-(C)HO <sup>1</sup>	Oxo-	-al
>(C)=O <sup>1</sup>	Oxo-	-on
-OH	Hydroxy-	-ol
-SH	Mercapto-/Sulfanyl	-thiol
-NH <sub>2</sub>	Amino-	-amin
-OR	Alkyloxy-	keine Bezeichnung durch Suffix
-SR	Alkylthio-	
-NO <sub>2</sub>	Nitro-	
-Cl	Chlor-	

<sup>1</sup> Das C wird zum Stamm und nicht zum Substituenten gezählt.

Auch für cyclische Kohlenwasserstoffe gibt es ganz genaue Nomenklaturregeln. Bei monocyclischen Systemen beginnt der Name mit dem Präfix **cyclo**. Der Namensstamm informiert über die Anzahl der C-Atome und am Suffix -an, -en, -in erkennt man Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung. Auch für die Nummerierung der Kohlenstoffatome gelten genaue Regeln. Wir wollen uns auf die Stellenangabe in Benzenderivaten beschränken. Die Nummerierung ist so zu wählen, dass die Substituenten die niedrigstmögliche Stellenangabe erhalten. Bei gleichartigen Disubstitutionsprodukten ist auch folgende Bezeichnung erlaubt (Abb. 3.17):

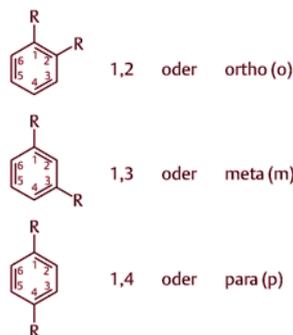


Abb. 3.17 Stellung der Substituenten bei cyclischen Kohlenwasserstoffen

## 3.2.4.2 Die Trivialnamen

Trivialnamen werden immer noch verwendet und werden Ihnen in der Biochemie, aber auch im Alltag begegnen. Da ihnen keinerlei Systematik zugrunde liegt, muss man sie auswendig lernen. Die Namen beziehen sich auf die Herkunft der Verbindungen (z. B. Milchsäure → aus saurer Milch isoliert; Harnstoff → aus Harn isoliert; Guanin → aus Guano isoliert), auf charakteristische Eigenschaften der Verbindungen (z. B. Glycin und Glycerin → glykys griech. süß; Pikrinsäure → pikros griech. bitter) sowie auf ihre Darstellung (z. B. Phosgen phos griech. Licht, genan griech. erzeugen).

Ein Teil dieser Namen wurde fester Bestandteil der systematischen Nomenklatur wie Methan (methyein griech. ich bin berauscht), Ethan (aither griech. Äther, Himmel, obere Luftschicht), Propan (pro lat. Vorstufe, pios griech. Fett) oder Butan (butyron griech. Butter), ohne dass ein systematischer Name gebildet wurde. Andere Trivialnamen wie Phenol (phaeino griech. ich leuchte, ol von oleum) sind ebenfalls noch zugelassen, obwohl systematische Bezeichnungen existieren. In Trivialnamen werden die Kohlenstoffatome, an denen sich Substituenten befinden, oft mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Das  **$\alpha$ -C-Atom trägt die funktionelle Gruppe höchster Priorität**. Das unmittelbar benachbarte ist das  $\beta$ -C-Atom, dann folgt das  $\gamma$ -C-Atom (Abb. 3.18).

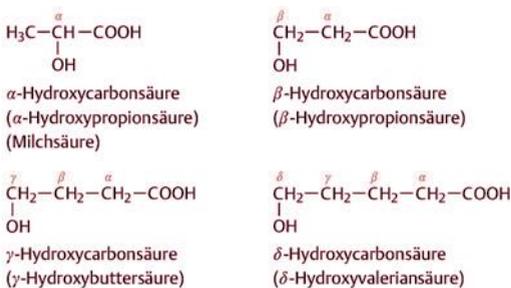


Abb. 3.18 Nummerierung der Kohlenstoffatome mit griechischen Buchstaben

## 3.2.4.3 Die primären, sekundären und tertiären C-Atome

Häufig charakterisiert man Kohlenstoffatome nach der Anzahl der mit ihnen verknüpften C-Atome:

- Ein **primäres** C-Atom steht am Ende der Kette und ist folglich nur mit einem weiteren C-Atom verknüpft (z. B. C-Atom 1 in allen Isomeren des Hexans, s. S. 100).
- Ein **sekundäres** C-Atom ist mit zwei weiteren C-Atomen verbunden (z. B. C-Atom 2 in Hexan).
- Ein **tertiäres** C-Atom ist mit drei weiteren C-Atomen verbunden (z. B. C-Atom 2 in 2,3-Dimethylbutan).
- Wenn ein C-Atom vier C-Atome zum unmittelbaren Nachbarn aufweist, spricht man von **quartären** C-Atomen (z. B. C-Atom 2 in 2,2-Dimethylbutan).

## Klinischer Bezug

Die Abb. 3.19 zeigt die Struktur des Salbutamols und darin vorhandene funktionelle Gruppen.

Salbutamol ist ein Medikament, das vor allem bei Asthma bronchiale zur Anwendung kommt. Es bindet überwiegend an die  $\beta_2$ -Rezeptoren des sympathischen Nervensystems und bewirkt dadurch eine Erschlaffung der Bronchialmuskulatur und als Folge eine Erweiterung der Atemwege. Ferner kommt es durch Salbutamol im Bereich der Atemwege zu einer gesteigerten Bewegung des Flimmerepithels und damit zu einer verbesserten Reinigung der Atemwege durch einen gesteigerten Abtransport von zähem Sekret. Die Substanz kann inhaliert werden oder systemisch, also im gesamten Körper, zur Anwendung kommen.



Abb. 3.19 Struktur von Salbutamol (Broncholytikum) und Zuordnung der vier funktionellen Gruppen



### Check-up

Üben Sie das Erkennen von funktionellen Gruppen und Ringsystemen, denn nur durch die charakteristischen Strukturelemente ist das Verhalten von Verbindungen richtig zu verstehen. Suchen Sie also entsprechende Gruppen im Nicotinamid-adenin-dinucleotid (NAD<sup>+</sup>, Abb. 3.20) (Lösung s. S. 203).

3

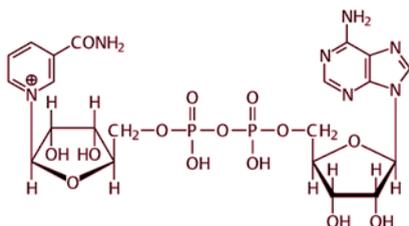


Abb. 3.20 Nicotinamid-adenin-dinucleotid (NAD<sup>+</sup>)

## 3.3 Die Stereochemie organischer Verbindungen



### Lerncoach

Für dieses Kapitel benötigen Sie ein gutes räumliches Vorstellungsvermögen. Wenn Sie damit jedoch Probleme haben, können Sie mit einem Molekülbaukasten oder mit aus Strohhalmen und Knetmasse selbstgebauten Modellen die einzelnen Schritte gedanklich nachvollziehen. Benutzen Sie dabei am besten konkrete Beispiele (z. B. D-Glucose, L-Glucose).

### 3.3.1 Der Überblick

Nur durch die detaillierte Kenntnis der Struktur der Moleküle und ihrer Raumgestaltung lassen sich ihre biologischen Funktionen und der oft überraschend große Einfluss kleiner Veränderungen im Molekül auf die biologische und pharmakologische Wirkung verstehen. Deshalb werden nun Fragen des sterischen (steros griech. fest, starr) Baus der Moleküle genauer besprochen und anhand von Beispielen die Begriffe Isomerie, Konstitutionsisomerie und Stereoisomerie eingeführt.

### 3.3.2 Die Isomerie

Die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten für die Verknüpfung der Atome und deren räumliche Anordnung in einem Molekül werden als **Isomerie** (isos griech. gleich, meros griech. Teilchen) bezeichnet. Dieser Begriff dient der Charakterisierung von Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Verknüpfung oder von Verbindungen mit gleicher Summenformel, gleicher Verknüpfung, aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung von Atomen und Atomgruppen. Die entsprechenden Verbindungen werden als **Isomere** bezeichnet und weisen Unterschiede in physikalischen und chemischen Eigenschaften auf.

### 3.3.3 Die Konstitutionsisomerie

Von **Konstitutionsisomeren** spricht man, wenn der Strukturunterschied zwischen zwei oder mehreren Verbindungen in einer **geänderten Aneinanderfolge der Atome innerhalb des Moleküls** besteht (constituere lat. aufstellen). Ein entsprechendes Beispiel wurde auf S.96 (Summenformel C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) erwähnt. Diese Summenformel kann sowohl für Ethanol als auch für Dimethylether stehen. Die beiden Isomere gehören jedoch zu völlig unterschiedlichen Stoffklassen.

Bereits in der Reihe der Kohlenwasserstoffe ist Konstitutionsisomerie möglich. So können für C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> fünf unterschiedliche Strukturen formuliert werden. Die Anzahl der Isomere nimmt mit der Anzahl der C-Atome weiter zu (Abb. 3.21).

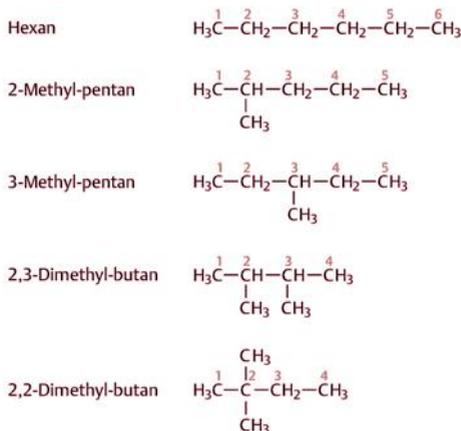
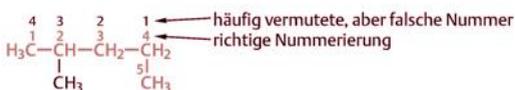
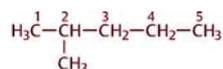


Abb. 3.21 Isomere mit der Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Die Nummerierung erfolgt immer so, dass Substituenten eine möglichst kleine Ziffer erhalten. Deshalb gibt es kein 4-Methyl-pentan, denn es muss als 2-Methyl-pentan bezeichnet werden. Viele Studierende denken, dass die in **Abb. 3.22** unten aufgeführte Struktur auch ein Isomeres ist. Sie sagen, dass die untere Verbindung 1,3-Dimethylbutan heißt. Dabei wird übersehen, dass die (markierte) längste Kohlenstoffkette 5 C-Atome enthält. Und wenn sie auch gewinkelt geschrieben ist, bleibt es die längste Kette. Die wirklichen Bindungswinkel betragen ohnehin nicht  $90^\circ$ , sondern  $109,5^\circ$ !



**Abb. 3.22** 2-Methyl-pentan (nicht 1,3-Dimethylbutan)

### 3.3.4 Die Stereoisomerie

Von **Stereoisomerie** spricht man, wenn zwei Moleküle in Summenformel und Verknüpfung übereinstimmen, die Moleküle sich aber in der räumlichen Anordnung der Atome oder Atomgruppen unterscheiden.

Stereoisomere können folgendermaßen eingeteilt werden:

- Vergleicht man beide Isomere im Hinblick auf ihre Symmetrie, kann man darüber entscheiden, ob es sich um **Enantiomere** oder **Diastereomere** handelt.
- Steht jedoch beim Vergleich der Isomere die Frage im Mittelpunkt, wie die Stereoisomeren ineinander umgewandelt werden können, kommt man zur Unterteilung in **Konfigurations- und Konformationsisomere**.

#### 3.3.4.1 Die Konfigurationsisomerie

Die Konfiguration (configurare lat. gleichgestalten, anpassen) eines Moleküls ist die räumliche Anordnung der Atome oder Atomgruppen ohne Berücksichtigung von Anordnungen, die durch Rotation um Einfachbindungen entstehen.

Konfigurationsisomere sind somit Stereoisomere mit unterschiedlicher Konfiguration, **sie können nicht durch Rotation ineinander überführt werden**. Zur Überführung eines Konfigurationsisomers in ein anderes müssen Bindungen aufgespalten und neu geknüpft werden. Das erfordert einen hohen Energiebetrag, der den Teilchen normalerweise nicht zur Verfügung steht. Deshalb sind Konfigurationsisomere bei Raumtemperatur stabil. Konfigurationsisomere treten im Bereich der Enantiomerie und Diastereomerie auf (s.S. 110).

Beim Vorliegen von  $\pi$ -Bindungen (s.S. 88) sind die Doppelbindungen nicht mehr frei drehbar. Tragen nun die beiden an der Doppelbindung beteiligten C-Atome verschiedene Substituenten, können zwei Stoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften vorliegen.

Für das Auftreten der Konfigurationsisomerie bei Doppelbindungen ( $\pi$ -Diastereomerie) muss also folgende Voraussetzung erfüllt sein (**Abb. 3.23**).

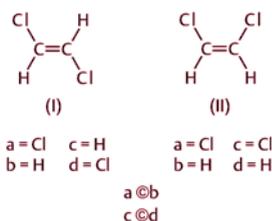
a kann aber mit c oder b mit d identisch sein!



**Abb. 3.23** Voraussetzung für das Auftreten von Konfigurationsisomeren bei Doppelbindungen

Diese Bedingung erfüllt 1,2-Dichlorethen, es existieren also zwei mögliche Verbindungen (**Abb. 3.24**). Verbindung I hat kein Dipolmoment, II hat ein Dipolmoment von  $\mu = 1,89 \text{ D}$ .

Diese unterschiedlichen Strukturen werden häufig noch als **cis-trans-Isomere** bezeichnet. Struktur I in **Abb. 3.24** zeigt das trans-Isomer, d.h., die Chloratome stehen auf verschiedenen Seiten der Doppelbindung. Struktur II (s. **Abb. 3.24**) weist das cis-Isomer auf, die



**Abb. 3.24** Isomere des 1,2-Dichlorethens



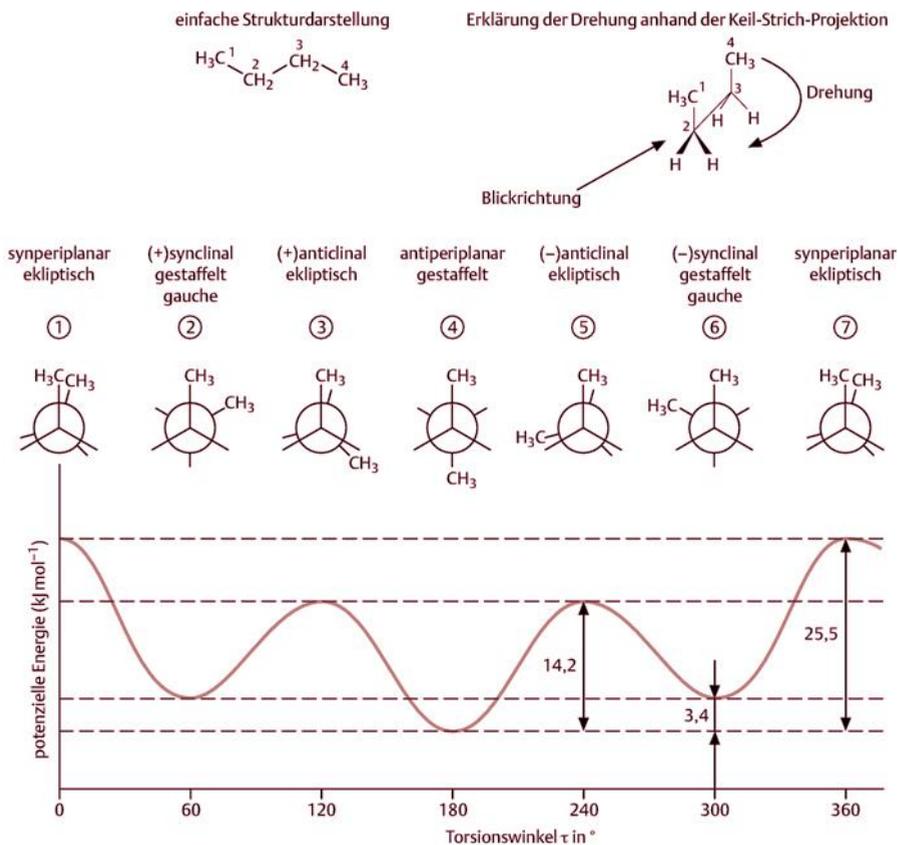


Abb. 3.26 Newman-Projektionen einiger Konformere des Butans und Veränderung der potenziellen Energie in Abhängigkeit von der Drehung um die C2-C3-Bindung

interessieren uns besonders die Konformeren IIb, III und IV (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen).

Mit etwas Phantasie erinnern die energieärmeren Strukturen II und IV tatsächlich an einen Sessel, die energiereichere Struktur III an eine Wanne oder ein Boot. Dazwischen gibt es zahlreiche Übergänge. In der Sesselform liegen alle benachbarten C-H-Bindungen in der gestaffelten Konformation vor. In der Wannenform tritt jedoch auch die energetisch ungünstige ekliptische Konformation auf (s. S. 102).

Struktur IIa zeigt, dass die Wasserstoffatome entweder senkrecht oder fast waagrecht angeordnet sein können, sie sind also **axial (a)** oder **äquatorial (e)** (equatorial engl. äquatorial). Wenn die eine Sesselform in die andere Sesselform übergeht, ändern alle Wasserstoffatome ihre Anordnung. Alle äquatorialen

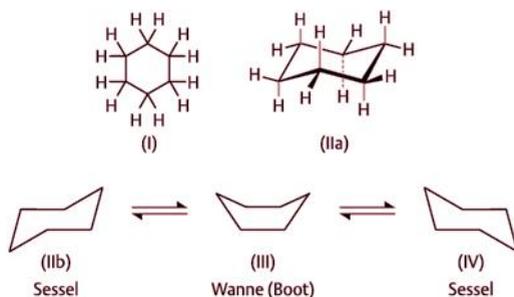


Abb. 3.27 Die Konformeren des Cyclohexans

H-Atome werden zu axialen bzw. alle axialen zu äquatorialen H-Atomen. Diese Ringinversion hat für das Cyclohexan keine Konsequenzen. Wenn aber eine OH-Gruppe am C-Atom substituiert ist, kann

sie einmal axial und ein anderes Mal äquatorial stehen. Dabei kommt es zu Energieunterschieden, wobei die äquatoriale Anordnung der OH-Gruppe energetisch bevorzugt ist. Dieser Trend setzt sich bei sehr großen Substituenten fort, die den Cyclohexanring praktisch sterisch „verankern“, weil ihre äquatoriale Anordnung energetisch viel günstiger ist. So wird ein Umlappen in die andere Sesselkonformation wenig wahrscheinlich (Abb. 3.28).

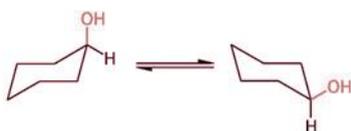


Abb. 3.28 Die alternativen Sesselformen des Cyclohexanols

Noch komplizierter wird die Situation bei Zweifachsubstitution. Hier gibt es drei Konstitutionsisomere: das Cyclohexan-1,2-diol, das Cyclohexan-1,3-diol und das Cyclohexan-1,4-diol (Abb. 3.29).

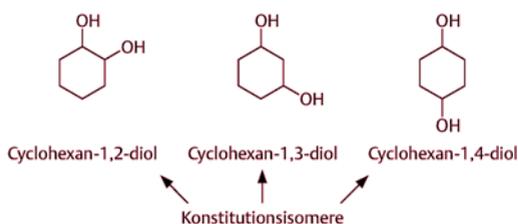


Abb. 3.29 Die konstitutionsisomeren Cyclohexandiole

Zu jedem Konstitutionsisomer existieren zwei Paare von Konformationsisomeren (Abb. 3.30):

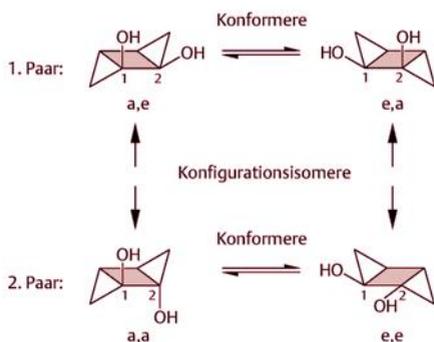


Abb. 3.30 Konformations- und Konfigurationsisomere des Cyclohexan-1,2-diole (a = axial, e = äquatorial)

- 1. Paar: bei beiden Sesselformen steht eine OH-Gruppe axial, die andere äquatorial
- 2. Paar: beide OH-Gruppen stehen axial, in der alternativen Sesselform stehen beide äquatorial.

Innerhalb dieser Paare ist eine Drehung um Einfachbindungen ausreichend, um von einer Struktur in die andere überzugehen. Vom 1. Paar zum 2. Paar ist aber nur ein Übergang unter Aufbrechung von Bindungen möglich. Es handelt sich also um Konfigurationsisomere.

Für die Bezeichnung dieser Konfigurationsisomere ist auch die **cis/trans-Nomenklatur** gebräuchlich. Wir wollen sie anhand der Konfigurationsisomere des Cyclohexan-1,2-diole besprechen. Liegen die OH-Gruppen auf der gleichen Seite der von C1, C2 und dem Schwerpunkt aufgespannten Fläche, spricht man von cis-Isomeren (1. Paar: ae und ea), liegen sie auf verschiedenen Seiten, handelt es sich um trans-Isomere (2. Paar: aa und ee). Diese Zuordnung gilt nur für die 1,2-Substitution.



#### Lerncoach

Sie können anhand der folgenden Aufgabe überprüfen, ob Sie das eben Gelesene verstanden haben: Stellen Sie fest, wann bei der 1,3- bzw. 1,4-Substitution am Cyclohexan cis- bzw. trans-Isomerie auftritt (Lösung s. S. 201).

#### 3.3.4.3 Die Enantiomerie

Die Enantiomerie beschäftigt sich mit der Frage nach der **Symmetrie der Moleküle**. Pasteur untersuchte als Student die Salze der Weinsäure (Tartrate) und stellte dabei fest, dass sie in zwei unterschiedlichen, spiegelbildlichen Formen auskristallisieren (Abb. 3.31). Diese Form der Isomerie bezeichnet man

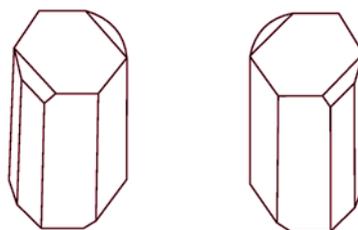
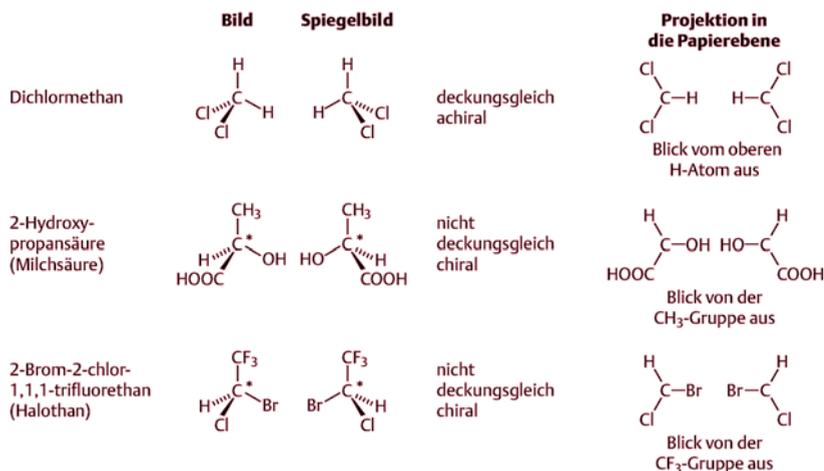


Abb. 3.31 Spiegelbildliche Kristalle der Natrium-Ammonium-Tartrate

Abb. 3.32 Achirale und chirale Moleküle



als **Spiegelbildisomerie, optische Isomerie oder Enantiomerie** (enantio griech. gegenüber stehend, entgegengesetzt).

Für manche Moleküle kann man ein Spiegelbild konstruieren, das mit dem Original nicht zur Deckung gebracht werden kann. Diese Eigenschaft wird als **Chiralität** bezeichnet (chiral griech. cheir Seite, Hand). Das Molekül ist also chiral, Bild und Spiegelbild stellen Enantiomere dar (Abb. 3.32).

Ein Molekül ist immer dann chiral, wenn es keine Symmetrieebene, kein Symmetriezentrum und keine Drehspiegelachse besitzt (Abb. 3.33). Eine durch das Molekül gelegte Ebene ist eine Symmetrieebene, wenn sie das Molekül in zwei spiegelbildliche Hälften teilt. Wenn jedem Atom bezüglich eines Punktes im Zentrum des Moleküls ein äquivalentes Atom so zugeordnet werden kann, dass beide Atome die Endpunkte einer Strecke bilden, die durch den Bezugspunkt halbiert wird, so ist dieser das **Symmetrie- oder Inversionszentrum**.

Führt die Drehung um eine durch das Molekül gelegte Achse und die anschließende Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse zu einer identischen Anordnung, handelt es sich um eine **Drehspiegelachse**.

Die Projektionen (Abb. 3.32) können Sie in der Papierebene drehen, Sie werden feststellen, dass sie bei chiralen Molekülen nicht zur Deckung gebracht werden können. Chiralität ist nicht auf Moleküle beschränkt. In der Natur gibt es viele Beispiele für nicht überlagerbare Spiegelbilder, wobei Hände und Füße

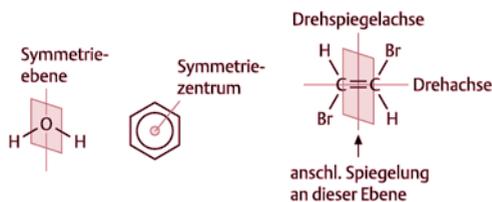
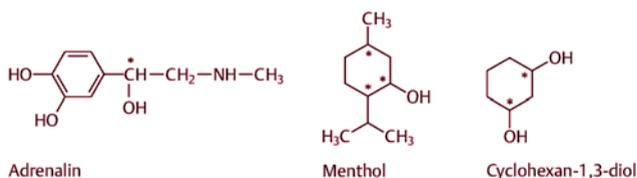


Abb. 3.33 Symmetrieebene, Symmetriezentrum und Drehspiegelachse

Abb. 3.34 Hände und Schlingpflanzen als chirale Objekte





**Abb. 3.35** Moleküle mit stereogenen Zentren (asymmetrisch substituierten C-Atomen), diese sind mit \* markiert

3

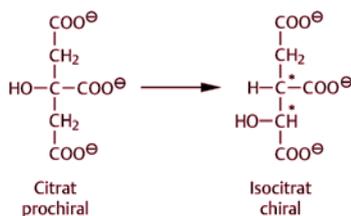
das naheliegendste Beispiel sind (Abb. 3.34). Aber auch ein Korkenzieher oder eine Wendeltreppe, Schneckenhäuser oder Schlingpflanzen sind chirale Objekte, denn die jeweiligen Spiegelbilder sind nicht deckungsgleich mit dem Originalbild.

Anhand einfacher Moleküle, wie in Abb. 3.32, kann man sehen, dass im chiralen Molekül das zentrale Kohlenstoffatom vier verschiedene Substituenten trägt. Dieses Kohlenstoffatom wird als **stereogenes Zentrum**, **Chiralitätszentrum** oder **asymmetrisch substituiertes C-Atom** bezeichnet und mit einem Stern gekennzeichnet (Abb. 3.35).

#### MERKE

Bei der Suche nach stereogenen Zentren muss immer der jeweilige Substituent als „Einheit“ betrachtet und nicht nur das unmittelbar verknüpfte Atom berücksichtigt werden!

Wenn achirale Moleküle durch einen chemischen Reaktionsschritt in chirale überführt werden können, werden diese als **prochiral** bezeichnet. Im Citronensäurezyklus entsteht z.B. in einer enzymatischen Reaktion aus dem prochiralen Citrat (deprotonierte Citronensäure) das chirale Isocitrat (Abb. 3.36). Ein Molekül kann aber auch ohne asymmetrisch substituierte C-Atome chiral sein. Das trifft z. B. auf helikale Strukturen zu (z. B. DNA, s. S. 194).



**Abb. 3.36** Prochiralität von Citrat

#### Optische Aktivität

**Enantiomere** besitzen gleiche physikalische und chemischen Eigenschaften, nur in ihren **Wechselwirkungen mit linear polarisiertem Licht** und anderen chiralen Reagenzien unterscheiden sie sich. Der Begriff **optische Aktivität** beschreibt also die Tatsache, dass Lösungen der entsprechenden Stoffe die Schwingungsebene eines durchfallenden linear polarisierten Lichtstrahls um einen Winkel  $\alpha$  drehen. Die **Drehwinkel eines Enantiomerenpaares** stimmen im Betrag überein, sie **unterscheiden sich nur im Vorzeichen**. Ein Enantiomer, das die Polarisationssebene nach rechts dreht, wird mit (+) bezeichnet, das andere Enantiomer dreht die Ebene um den gleichen Wert nach links und erhält das Vorzeichen (-).

Deshalb bezeichnet man Enantiomere auch als **optische Antipoden**. Diese Drehung des Lichtstrahls wird in einem Polarimeter in einer Küvette gemessen, sie ist abhängig von der Temperatur und dem Lösungsmittel.

#### Fischer-Projektion

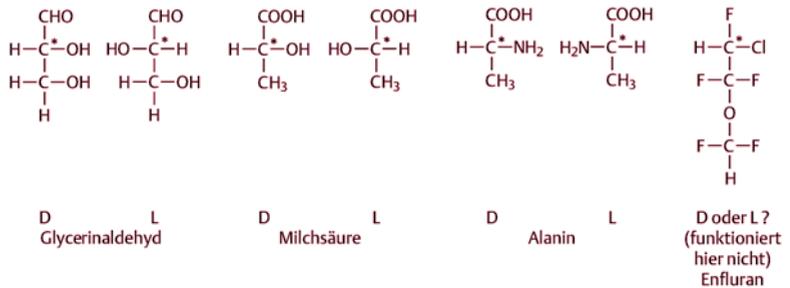
Um den so wichtigen räumlichen Bau der Moleküle eindeutig in der Papierebene darzustellen und sprachlich klar beschreiben zu können, benutzt man die **Fischer-Projektion** (Abb. 3.37):

- Die Hauptkette des Moleküls wird von oben nach unten geschrieben.
- Das C-Atom mit der kleinsten Ziffer, das meistens die funktionelle Gruppe höchster Priorität trägt, steht oben.
- Die in der Vertikalen stehenden Substituenten zeigen nach hinten in die Papierebene hinein.



**Abb. 3.37** Vergleich der Keil-Strich-Projektion mit der Fischer-Projektion am Beispiel der L-Milchsäure (2-(R)-2-Hydroxy-propansäure)

Abb. 3.38 Beispiele für die D/L-Nomenklatur



- Die in der Horizontalen stehenden Substituenten zeigen nach vorn aus der Papierebene auf den Betrachter hin.

Aufgrund dieser Festlegung darf man Strukturen in Fischer-Projektion nicht um  $90^\circ$  drehen, denn dadurch erzeugt man das Spiegelbild.

#### D/L-Nomenklatur

Auch zur Namensgebung der Enantiomeren hatte Fischer Vorschläge, die als **D/L-Nomenklatur** im Bereich der Kohlenhydratchemie und der Aminosäuren noch weit verbreitet sind. Diese Nomenklatur wird als relative Nomenklatur bezeichnet, weil man sich immer auf die Anordnung im Glycerinaldehyd bezieht (also „in Relation zum Glycerinaldehyd“). Wenn in der Fischer-Projektion des Glycerinaldehyds (Abb. 3.38) die OH-Gruppe auf der rechten Seite der Hauptkette steht, handelt es sich um das **D-Enantiomer** (dexter lat. rechts). Das **L-Enantiomer** (laevus lat. links) trägt die OH-Gruppe auf der linken Seite. Bei den Aminosäuren bezieht man sich auf die Stellung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe.

Enthält das Molekül mehrere stereogene Zentren, bereitet die D/L-Nomenklatur bereits Probleme (z. B. bei den Kohlenhydraten). Man hat vereinbart, die Festlegung der relativen Nomenklatur dann **anhand der OH-Gruppe vorzunehmen, die sich an dem asymmetrisch substituierten C-Atom befindet, das am weitesten von der am höchsten oxidierten Gruppe entfernt ist**. Das spielt bei der Nomenklatur der Monosaccharide eine große Rolle (s. S. 175). Die D/L-Nomenklatur ist jedoch ungeeignet, wenn keine OH- oder  $\text{NH}_2$ -Gruppen vorhanden sind (wie z. B. bei Enfluran, Abb. 3.38), oder bei komplizierten chiralen Naturstoffmolekülen.

#### R/S-Nomenklatur

Für die Angabe der **absoluten Konfiguration** bedient man sich der **R/S-Nomenklatur**, die von Robert Sidney Cahn, Sir Christopher Kelk Ingold und Vladimir Prelog entwickelt wurde (**CIP-System**). Dazu wird die Priorität der Substituenten folgendermaßen festgelegt:

- Die Substituenten sind in der Reihenfolge abnehmender Ordnungszahlen der direkt an das Chiralitätszentrum gebundenen Atome zu ordnen. Die höchste Priorität hat also das Atom mit der höchsten Ordnungszahl.
- Sind zwei oder mehrere der direkt an das Chiralitätszentrum gebundenen Atome identisch, dann werden die Ordnungszahlen der mit ihnen verbundenen „zweiten“ Atome, notfalls noch die der „dritten“ Atome usw. der Substituenten herangezogen. Dabei folgt man demjenigen Ast, der die Atome höchster Ordnungszahl enthält.
- Ist dabei ein Atom mit einem anderen durch eine Doppel- oder Dreifachbindung verknüpft, werden beide Atome quasi verdoppelt bzw. verdreifacht.

Zum Ermitteln der R/S-Konfiguration wird dann das Molekül im Raum so orientiert, dass der Substituent niedrigster Priorität vom Betrachter weg zeigt. Ist die Verbindung in Fischer-Projektion dargestellt, macht man sich zunächst die perspektivische Formel klar. Diese klappt man dann so um, dass der Substituent niedrigster Priorität und zwei weitere Substituenten auf einer Ebene liegen. Jetzt hält man gedanklich den über der Ebene liegenden Substituenten fest und dreht so lange um die Achse, die durch diesen Substituenten und den Schwerpunkt verläuft, bis der Substituent niedrigster Priorität tatsächlich nach hinten zeigt (Abb. 3.39 1. Beispiel). Wenn dann die Substituenten 1., 2. und 3. Priorität verbunden werden und man dabei **in Richtung des Uhrzeigersinns**

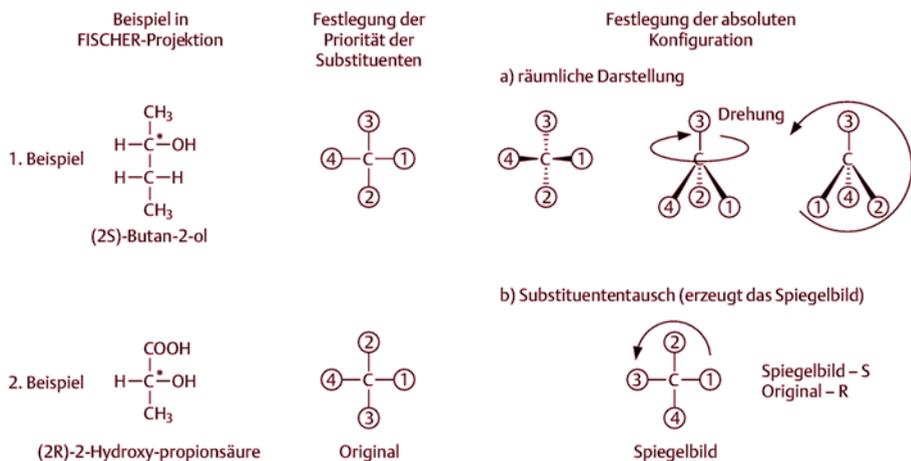


Abb. 3.39 Festlegung der Priorität der Substituenten und Bestimmung der absoluten Konfiguration

wandert, handelt es sich um die **R-Konfiguration** (rectus lat. richtig, auch rechts), muss man **gegen den Uhrzeigersinn** wandern, liegt **S-Konfiguration** (sinister lat. links) vor.

Man kann aber auch anders vorgehen: Sie tauschen in der Fischer-Projektion zwei Substituenten so miteinander, dass der Substituent mit der Priorität 4 nach unten zeigt. In **Abb. 3.39** (2. Beispiel) wurden 3 und 4 getauscht. 4 zeigt nun nicht mehr wie im Original in der Horizontalen aus der Ebene heraus auf Sie zu, sondern weist in der Senkrechten in die Papierebene hinein. Sie haben so erreicht, dass der Substituent niedrigster Priorität von Ihnen weg zeigt. Durch den Substituententausch haben Sie jedoch das Spiegelbild erzeugt! Daran müssen Sie zum Schluss denken. Nun entscheiden Sie erst einmal, ob Sie in diesem Spiegelbild im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn die Substituenten 1, 2 und 3 verbinden. In **Abb. 3.39** (2. Beispiel) hat das Spiegelbild S-Konfiguration, da man die Substituenten in der Prioritätsfolge 1–2–3 gegen den Uhrzeigersinn verbindet. Sie müssen aber auch die Folgen des Substituententauschs bedenken – also ist das Original R-konfiguriert. Wenn Sie immer noch Schwierigkeiten haben, dann betrachten Sie das Original von der Papierrückseite. Dann zeigt 4 wirklich nach hinten. 1, 2, 3 verbinden Sie im Uhrzeigersinn, also handelt es sich um eine R-Konfiguration.

#### MERKE

- Die Festlegung der R/S-Konfiguration anhand der Wanderungsrichtung von Substituent zu Substituent hat *nichts* mit dem Drehwinkel des linear polarisierten Lichts zu tun. Der Drehwinkel wird immer experimentell ermittelt, sein Betrag ist von den Versuchsbedingungen (z. B. Lösungsmittel) abhängig.
- Die Bezeichnung mit D und L lässt keinen direkten Schluss auf die R- und S-Nomenklatur zu.

Auch für helikale Strukturen gibt es einen Nomenklaturvorschlag: Wenn man auf die Spirale schaut und die Wendung im Uhrzeigersinn erfolgt, handelt es sich um das rechtsgängige Enantiomer (P-Helix), im anderen Fall ist die Spirale linksgängig (M-Helix). Achten Sie einmal darauf: Wendeltreppen sind meist linksgängig, die Stangenbohne schlingt sich rechtsgängig, Hopfen linksgängig um die Stangen.

Ein **1:1-Gemisch von Enantiomeren** bezeichnet man als **Racemat** (acidum racemicum lat. Traubensäure, s. u.). Diese Gemische sind **optisch inaktiv**, da die Enantiomerenpaare die Drehung des linear polarisierten Lichts gerade aufheben. Bei der Synthese entstehen gewöhnlich nicht reine Enantiomere, sondern häufig racemische Gemische, die dann enzymatisch, chemisch oder in seltenen Fällen mechanisch getrennt werden müssen. Das ist natürlich ökonomisch und ökologisch wenig attraktiv. Deshalb ist die Ent-

Abb. 3.40 Enantioselektive Hydrierung

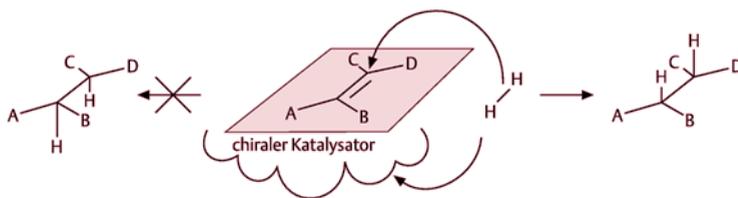
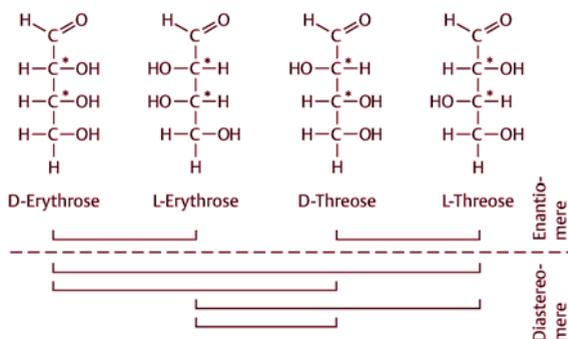


Abb. 3.41 Stereoisomere von 2,3,4-Trihydroxybutanal



wicklung von Synthesemethoden wichtig, die zu reinen Enantiomeren führen (enantioselektive Katalysatoren, Abb. 3.40). Enantioselektive Katalysatoren binden prochirale Moleküle so auf ihrer Oberfläche, dass z.B. die Addition von  $H_2$  nur von einer Seite erfolgen kann.

### 3.3.4.4 Die Diastereomerie

In großen Molekülen gibt es häufig mehrere stereogene Zentren. Für aliphatische Moleküle mit  $n$  stereogenen Zentren, die sich untereinander in mindestens zwei Substituenten unterscheiden, gilt, dass es  $2^n$  chirale Stereoisomere gibt. Abb. 3.41 zeigt ein Beispiel für 2 stereogene Zentren, die zu 4 Stereoisomeren führen. Am C4-Atom ist natürlich kein stereogenes Zentrum vorhanden.

Es fällt sofort ins Auge, dass sich zwei Bild-Spiegelbild-Kombinationen ergeben. Die anderen Kombinationen verhalten sich nicht wie Bild und Spiegelbild. Solche Stereoisomere bezeichnet man als **Diastereomere** (dia griech. auseinander, entzwei). Sie unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die vier Stereoisomeren bilden zwei Paare von Enantiomeren, diese Paare verhalten sich wiederum wie Diastereomer zueinander.

#### MERKE

Bei  $2^n$  Stereoisomeren existieren  $2^{n-1}$  diastereomere Enantiomerenpaare.

Ändert sich die Konfiguration an genau einem Chiralitätszentrum, dann wird die Umwandlung eines Diastereomers in ein anderes als **Epimerisierung** bezeichnet.



**Auch hier können Sie wieder überprüfen, ob Sie die Begriffe Enantiomere und Diastereomere verstanden haben. Kennzeichnen Sie dazu in der Formel von Glucose (Abb. 3.42) alle asymmetrisch substituierten C-Atome und überlegen Sie sich, wie viele Stereoisomere es mit der Konstitution der Glucose geben muss. Sortieren Sie diese jeweils in enantiomere Paare und markieren Sie die Strukturen, die sich jeweils diastereomer zueinander verhalten (s. S. 175).**

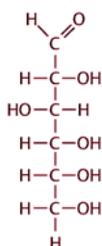


Abb. 3.42 Glucose

Auch Weinsäure (Abb. 3.43) besitzt zwei stereogene Zentren. Formal müsste man vier verschiedene chirale Strukturen erwarten. Die beiden rechts dargestellten Strukturen haben aber bei genauer Betrachtung eine innere Symmetrieebene. Damit können beide Strukturen zur Deckung gebracht werden. Es handelt sich um ein „inneres“ Racemat, das als **meso**-Weinsäure (mesos griech. Mittelpunkt, Zentrum) bezeichnet wird, und optisch inaktiv ist, da formal die eine Hälfte des Moleküls den Lichtstrahl nach links, die andere um den gleichen Betrag nach rechts auslenkt. Stereogene Zentren bedingen also nicht zwangsläufig Chiralität! Meso-Weinsäure ist diastereomer sowohl zu D-, als auch zu L-Weinsäure. Ein echtes Racemat enthält zu gleichen Teilen D- und L-Weinsäure. Diese Mischung bildet sich als Traubensäure in geringen Spuren bei der Weinherstellung und hat die Bezeichnung „Racemat“ bedingt.

Diastereomerie ist aber nicht an das Vorhandensein asymmetrisch substituierter C-Atome gebunden. Auch die oben besprochene E/Z-Isomerie bei Doppelbindungen ist eine Form der Diastereomerie. Deshalb unterscheidet man

- **$\sigma$ -diastereomere Konfigurationsisomere**, die durch Lösen und Knüpfen von  $\sigma$ -Bindungen entstehen
- **$\pi$ -diastereomere Konfigurationsisomere** ( $\pi$ -Diastereomere), die durch Lösen und Knüpfen von  $\pi$ -Bindungen entstehen

Die verschiedenen Möglichkeiten der Stereoisomeren sind in Tab. 3.8 noch einmal zusammengefasst.

#### Klinischer Bezug

Die Stereochemie der Moleküle spielt eine große Rolle in der Arzneimittelforschung. Wie der rechte Handschuh nur zur rechten Hand passt, verhalten sich Enantiomere gegenüber chiralen Reagenzien, wie z. B. körpereigenen Proteinen und Nukleinsäuren, unterschiedlich. Es ist deshalb zu erwarten, dass ein Enantiomer mit einem biologischen Rezeptor anders rea-

giert als der entsprechende Antipode, da die Rezeptoren gewöhnlich nur für ein Enantiomer passen. Diese Unterschiede können sich beispielsweise im Geschmack oder in der Duftnote auswirken. So schmeckt das aus L-Asparagin und L-Phenylalanin gebildete Dipeptid süß und ist als Süßstoff Aspartam im Handel. Das synthetisch erzeugte Spiegelbild schmeckt hingegen bitter. Im Kümmel kommt Carvon als Bestandteil ätherischer Öle vor. Ein Enantiomer schmeckt nach Karamel, das andere nach Pfefferminze.

Seit den schwerwiegenden Folgen durch die Verabreichung des Schlafmittels Contergan (Wirkstoff Thalidomid) (Abb. 3.44a), dessen S-Enantiomer nicht nur schlafanstoßend, sondern auch teratogen wirkt, ist jedoch klar, dass bei der Zulassung eines neuen chiralen Wirkstoffs beide Enantiomere möglichst gut untersucht werden müssen, und zwar auch dann, wenn später ein Racemat eingesetzt wird. Das pharmakologisch wirksamere Enantiomer wird als **Euto-**mer, das weniger wirksame als **Distomer** bezeichnet. Ein Großteil chiraler Wirkstoffe kommt noch als Racemat zum Einsatz. Mit der Untersuchung der pharmakologischen Wirkung der Antipoden und der Beherrschung enantioselektiver Synthesen werden aber verstärkt reine Enantiomere angeboten. Die erste stereoselektive industrielle Anwendung in Europa lieferte übrigens L-Dopa (Levodopa = L-3,4-Dihydroxyphenylalanin) (Abb. 3.44b), ein Medikament, das bei Morbus Parkinson verabreicht wird. Beim Morbus Parkinson kommt es zu einer Degeneration dopaminergener Neurone in der Substantia nigra mit der typischen Symptomtrias Rigor, Tremor und Akinese.

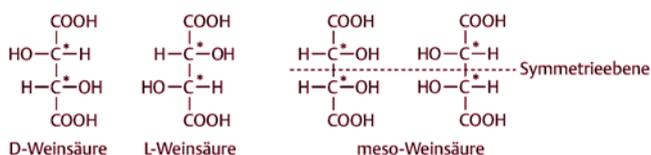
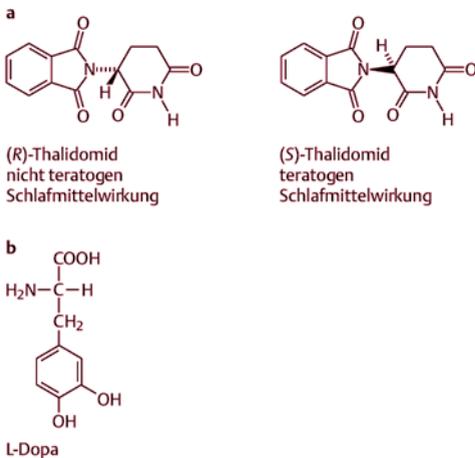


Abb. 3.43 Stereoisomere der Weinsäure

Tabelle 3.8

Stereoisomerie		Enantiomerie (stereoisomere Strukturen, bei denen Bild und Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können)		Diastereomerie (stereoisomere Strukturen, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten)		
Konfigurationsisomerie	<p>L-Serin</p>	<p>D-Serin</p>	π-Diastereomerie (Konfigurations- isomerie)	<p>cis-But-2-en (Z)-But-2-en</p>	<p>trans-But-2-en (E)-But-2-en</p>	
	<p>D-Glucose</p>	<p>L-Glucose</p>		σ-Diastereomerie (Konfigurations- isomerie)	<p>D-Galactose</p>	<p>D-Mannose</p>
	<p>trans-Cyclohexan-1,2-diole</p>	<p>cis-Cyclohexan-1,2-diole</p>			(Konformations- isomerie)	<p>gestaffelt</p>



### Check-up

Wiederholen Sie noch einmal einige der besprochenen Beispiele, denn anhand konkreter Moleküle können Sie sich viele Prinzipien der Stereochemie leichter merken. Fertigen Sie sich am besten eine Tabelle an, in der Sie für jede Isomerieart ein Beispiel notieren. Machen Sie sich dabei immer auch klar, warum es sich gerade um die jeweilige Isomerieart handelt. Bis jetzt haben Sie nur wenige Beispiele für isomere Verbindungen kennen gelernt, die aber für das Verständnis der Grundbegriffe ausreichen. Bei der Besprechung der Stoffklassen werden wir auf die Stereochemie wieder zurückkommen (z. B. s. S. 175).

Abb. 3.44 Thalidomid und L-Dopa

### 3.4 Die Strukturaufklärung organischer Verbindungen



#### Lerncoach

- Die in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren sind für Sie sicher manchmal etwas abstrakt. Einige Methoden lernen Sie aber im chemischen Praktikum kennen.
- Die Darstellung der spektroskopischen Methoden ist rein informativ, d. h. Sie brauchen diese Informationen nicht zu lernen.

#### 3.4.1 Die Reindarstellung einer Substanz

Bei chemischen Reaktionen fallen meistens Stoffgemische an, sodass der eigentlich gewünschte Stoff aus diesem Gemisch abgetrennt werden muss. Hierfür geeignete Methoden sind in Tab. 3.9 zusammengefasst.

##### 3.4.1.1 Die Chromatografie

Bei der Chromatografie werden Stoffgemische aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen der Einzelkomponenten mit einer nicht beweglichen, **stationären** Phase und einer beweglichen, **mobilen** Phase

getrennt. Die stationäre Phase kann fest oder flüssig sein. Die mobile Phase, die das zu trennende Gemisch enthält, ist entweder flüssig (Flüssigkeitschromatografie) oder gasförmig (Gaschromatografie).

##### Die Adsorptions- und Verteilungschromatografie

Die Bindung der Komponenten eines Stoffgemisches an der stationären Phase kann auf unterschiedlichen Effekten beruhen:

- **Adsorptionschromatografie:** Die stationäre Phase ist fest und die Substanzen werden an der Oberfläche adsorbiert. Zwischen fester stationärer und flüssiger mobiler Phase stellt sich für jede Verbindung ein Adsorptionsgleichgewicht ein.
- **Verteilungschromatografie:** Die stationäre Phase ist ein Flüssigkeitsfilm, der auf der Oberfläche eines festen Trägermaterials haftet. Zwischen flüssiger stationärer und flüssiger mobiler Phase stellt sich für jede Komponente ein Verteilungsgleichgewicht ein. Adsorption und Verteilung können auch gleichzeitig an der Trennung beteiligt sein.

Nach der Art der Chromatografieapparatur unterscheidet man weiterhin **Papier-**, **Dünnschicht-** und

**Tabelle 3.9**

Verfahren zur Stofftrennung		
Verfahren	Erklärung	Anwendungsbeispiel
Dekantieren	Trennung flüssiger von festen Bestandteilen (eines Bodenkörpers) durch Abgießen	Abgießen von Tee oder Kaffee ohne Hilfsmittel
Filtrieren	Trennung von Feststoffteilchen aus Flüssigkeiten oder Gasen mittels eines porösen Mediums (Filter oder Sieb)	Anwendung eines Kaffeefilters
Kristallisieren	Ausnutzung von Löslichkeitsunterschieden, unter Erwärmung wird der Stoff in einem Lösungsmittel gelöst, die am schwersten lösliche Substanz kristallisiert bei Abkühlung aus	Reinigung der aus Zuckerrohr oder Zuckerrüben gewonnenen Saccharose
Destillieren	Gemische flüchtiger Stoffe werden entsprechend ihres Siedepunktes getrennt, wobei sich derjenige mit dem niedrigeren Siedepunkt leichter verdampfen und abtrennen lässt. Das Verdampfen erfolgt im Destillierkolben, das Kondensat wird aufgefangen	Herstellung von destilliertem Wasser oder Brennen von Schnaps
Extrahieren	Herauslösen bestimmter Bestandteile aus flüssigen und festen Gemischen mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel	Gewinnung von Extrakten aus Heilpflanzen
Sublimieren	sublimierbare Feststoffe werden in der Hitze selektiv aus einem Stoffgemisch getrennt	Gewinnung von Koffein aus Kaffeepulver, schnelles Trocknen von Wäsche an kalten Wintertagen
Zentrifugieren	Trennung durch Ausnutzung der Fliehkraft	Trennung von Molekülen nach der Molmasse aus der Zellflüssigkeit
Gefriertrocknen	schonende (Struktur u. Eigenschaften erhaltende) Konservierung durch Einfrieren u. Entfernen des Wassers durch Sublimation im Vakuum	Entwässerung von Blutplasma

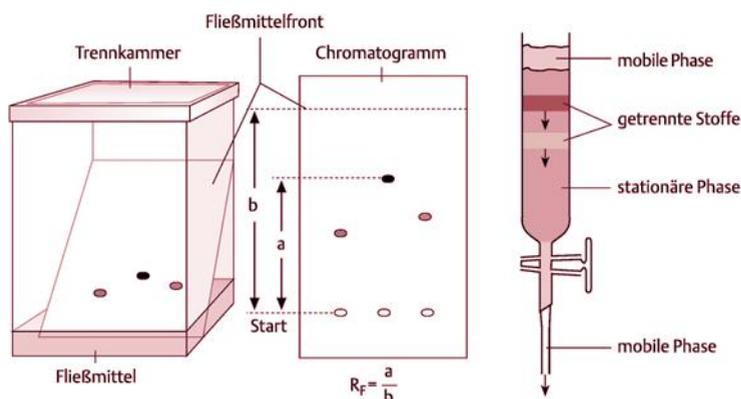


Abb. 3.45 Dünnschicht- und Säulenchromatografie

**Säulenchromatografie.** Bei der Papierchromatografie wird das gelöste Substanzgemisch auf Filterpapier aufgetragen und dann in ein geschlossenes, das Laufmittel enthaltende Gefäß gestellt. Die Trennung erfolgt überwiegend durch unterschiedliche Verteilung, aber auch Adsorptionsvorgänge spielen eine Rolle. Als stationäre Phase dient Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das am Filterpapier haftet.

Bei der Dünnschichtchromatografie werden Glas- oder Aluminiumplatten verwendet, die mit einer dünnen Schicht von z. B. Kieselgel oder Aluminiumoxid überzogen sind. Bei der Säulenchromatografie befinden sich diese zur Adsorption geeigneten Materialien in senkrecht stehenden langen, schmalen Glasrohren. Die Dünnschichtchromatogramme werden wie die Papierchromatogramme in geschlossenen Gefäßen entwickelt, die Säulen werden mit der mobilen Phase durchgespült (Abb. 3.45). Die Lage der Adsorptions- und Verteilungsgleichgewichte ist entscheidend für den Verlauf chromatografischer Trennungen.

#### MERKE

Durch die Wahl der stationären Phase und die Art des Laufmittels lassen sich die Trennungen beeinflussen.

Unter konstanten Bedingungen (gleiche stationäre Phase, gleiches Fließmittel, gleiche Temperatur) sind die Trennungen reproduzierbar. Wie weit eine Komponente relativ zur mobilen Phase wandert, ist damit eine Stoffkonstante. Der Quotient aus der Entfernung der Substanz vom Startpunkt und der Ent-

fernung der Laufmittelfront vom Startpunkt wird als  **$R_F$ -Wert** bezeichnet (retention factor).

Da die Chromatografie heute nicht mehr wie früher nur bei farbigen Substanzen angewendet wird, müssen die Substanzflecken auf Papier- oder Dünnschichtchromatogrammen noch sichtbar gemacht werden. Dies geschieht durch Erwärmung, Bestrahlung mit UV-Licht oder Besprühen mit speziellen Reagenzien. Bei automatisierten Verfahren stehen Detektoren zur Verfügung, die den Durchlauf der einzelnen Substanzen signalisieren und aufzeichnen. Hier wird die Zeit bestimmt, die eine Substanz für den Durchlauf benötigt, diese Retentionszeit wird gemessen. Die Signale lassen auch Rückschlüsse auf die Konzentration der Komponenten zu.

#### Weitere chromatografische Verfahren

**Ionenaustauscher- und Affinitätschromatografie** unterscheiden sich von den besprochenen Verfahren insofern, als die Trennung der Substanzen auf der Ausbildung von Bindungen basiert. Ionenaustauscher sind organische Polymere (s. S. 128). Sie tragen locker gebunden  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ -Ionen oder andere Ionen, die gegen Ionen gleicher Ladung reversibel ausgetauscht werden können. Bei der Affinitätschromatografie enthält die polymere stationäre Phase spezifische Liganden, um die gesuchten Stoffe zu binden. Anschließend werden diese Komponenten aus der stationären Phase herausgewaschen.

Die **Gelchromatografie** ist eine Sonderform, da es keine Wechselwirkung zwischen fester und mobiler Phase gibt. Die Trennung erfolgt durch die im Trägermaterial zur Verfügung stehende Porengröße und

findet vor allem Anwendung bei der Proteinreinigung und -trennung sowie bei der DNA- und RNA-Isolierung.

Da auch unterschiedliche Drücke zur Anwendung kommen, unterscheidet man Niederdruck-, Normaldruck- und Hochdruckchromatografie. Letztere zeichnet sich durch kurze Trennzeiten und hohe Trennleistung aus und kann vom ng- bis zum kg-Bereich erfolgreich eingesetzt werden.

3

### 3.4.2 Die Charakterisierung der reinen Substanz

Die reine Substanz kann durch eine Reihe physikalischer Eigenschaften charakterisiert werden. Dazu zählen

- der Schmelz- oder Zersetzungspunkt
- der Siedepunkt
- der Brechungsindex
- die Dichte
- der  $R_f$ -Wert
- die spezifische Drehung (bei optisch aktiven Verbindungen).

Durch chemische Reaktionen können die in der Substanz enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ analysiert werden. Häufig stehen dafür moderne Analyseautomaten zur Verfügung. Zahlreiche Methoden erlauben die Bestimmung der molaren Masse und den Nachweis funktioneller Gruppen. Vor allem werden zur Charakterisierung aber spektroskopische Verfahren genutzt.

#### 3.4.2.1 Die spektroskopischen Verfahren

Grundlage für alle spektroskopischen Verfahren ist die Wechselwirkung der Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung.

Durch elektromagnetische Strahlung werden Elektronen angeregt, Schwingungen und Rotationen von Atomen oder Atomgruppen im Molekül ausgelöst oder der Spin geändert. Diese Wechselwirkung ist stoffspezifisch. Einige spektroskopische Verfahren werden nachfolgend kurz vorgestellt.

##### Die UV/VIS-Spektroskopie

Moleküle absorbieren **ultraviolette** oder sichtbares (**visuelles**) Licht, indem Elektronen angeregt werden und in energetisch höher liegende Orbitale übergehen. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird Licht ausgestrahlt (Emission).

Die zur Anregung der Elektronen notwendige Energie ist substanzspezifisch und hängt von den Bindungsverhältnissen im Molekül ab. Liegt ein Teil der Absorption zwischen 400 und 800 nm (sichtbarer Bereich), erscheint die Verbindung farbig, man beobachtet die zur absorbierten Strahlung komplementäre Farbe.

Besonders leicht können delokalisierte  $\pi$ -Elektronen angeregt werden. Mit der Anzahl konjugierter Doppelbindungen vertieft sich die Farbe einer Verbindung. In vielen Fällen ist aber eine Anregung durch energiereichere UV-Strahlung erforderlich.

Wenn ein UV-Strahl definierter Wellenlänge durch eine Messlösung fällt, wird er durch Absorption abgeschwächt. Um Reflexions- und Streuverluste zu eliminieren, vergleicht man mit der Absorption des reinen Lösungsmittels. Die Lichtintensität  $I$  nach dem Durchtritt durch die Lösung wird dann mit der Lichtintensität  $I_0$  nach dem Durchtritt durch das reine Lösungsmittel verglichen (**Lambert-Beer-Gesetz**). Man kann die Extinktion  $E$  folgendermaßen berechnen:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

( $c$  = Konzentration in mol/l;  $d$  = Schichtdicke der Messlösung im Strahlengang in cm;  $\epsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient [Stoffkonstante])

Zur Charakterisierung einer Verbindung wird ein UV-Spektrum aufgenommen, indem man die Wellenlänge kontinuierlich variiert. So können Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten ermittelt werden.

Man kann aber auch bei fester Wellenlänge, bei der ein Absorptionsmaximum vorliegt, und bekannten  $\epsilon$ -Werten Konzentrationsbestimmungen vornehmen. Dieses analytische Verfahren bezeichnet man als **Photometrie**, die in der klinischen Chemie sehr vielfältig eingesetzt wird. So kann z.B. enzymatisch die Konzentration einer Alkohol-Lösung bestimmt werden. Man lässt Ethanol mit dem Redoxsystem  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  (s.S. 72) reagieren. Es entsteht Acetaldehyd (Ethanal) als Oxidationsprodukt des Ethanols und als Reduktionsprodukt NADH. Je ein Molekül Alkohol bildet ein Molekül NADH. Die Änderung der NADH-Konzentration kann bei 340 nm photometrisch gut

verfolgt werden, da bei dieser Wellenlänge  $\text{NAD}^+$  keine nennenswerte Absorption zeigt.

#### Die IR-Spektroskopie

Durch **Infra rot**-Strahlung werden in den Molekülen Schwingungen und Rotationen angeregt. Bestimmte Atomgruppierungen des Kohlenstoffgerüsts absorbieren weitgehend unabhängig von benachbarten Atomen immer Infrarot-Strahlung im gleichen Wellenlängenbereich. Auch funktionelle Gruppen haben charakteristische Absorptionsbanden. So kann aus der Lage der Absorptionsbanden auf die Struktur des Moleküls geschlossen werden.

#### Die NMR-Spektroskopie

Einige Atomkerne (z. B.  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$ ) verhalten sich in einem homogenen Magnetfeld wie kleine Stabmagnete, d. h. sie orientieren sich in Feldrichtung bzw. bei Energiezufuhr von außen in die entgegengesetzte Richtung. Die zugeführte Energie wird absorbiert, diese Erscheinung bezeichnet man als **kernmagnetische Resonanz** = nuclear magnetic resonance (Resonanzfrequenz zwischen 20 und 1000 MHz).

Die benötigte Resonanzenergie für die genannten Nuklide ist bei konstantem Magnetfeld sehr unterschiedlich. Bei gleichem Nuklid treten Unterschiede auf, die durch die unterschiedliche chemische Umgebung jedes einzelnen Atomkerns im Molekül verursacht sind. Diese Unterschiede misst man in ppm (parts per million) der eingestrahlten Frequenz und bezeichnet sie als **chemische Verschiebung**. Für ein tiefer gehendes Verständnis sollte auf entsprechende Fachliteratur zurückgegriffen werden.

#### Die Massenspektrometrie

Das Prinzip eines Massenspektrometers beruht auf der unterschiedlichen Bewegung geladener Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern. Bei diesem Verfahren kommt es zu keiner Absorption elektromagnetischer Strahlung, sondern eine Verbindung wird im Hochvakuum verdampft (z. B. durch Elektronenbeschuss ionisiert und in Bruchstücke zerschlagen). Die Molekül- und Fragmentionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und in einem Magnetfeld in Abhängigkeit von ihrer Ladung und ihrer Masse abgelenkt. Der Empfänger registriert ein den optischen Spektren vergleichbares „Massen-

spektrum“, das Informationen zur Molekülmasse und zur Summenformel liefert.

#### Klinischer Bezug

Die besprochenen Methoden finden heute breite Anwendung in den klinischen Laboratorien zur Diagnostik und für die Grundlagenforschung. Die als MRT-Spektroskopie (**Magnetresonanztomographie**) bezeichnete medizinische Anwendung der NMR-Spektroskopie wird inzwischen auch am Menschen angewendet, z. B. zur Verlaufskontrolle bei bestimmten neurologischen Erkrankungen.

Man untersucht das Verhalten von Protonen, die aufgrund ihrer Eigenbewegung ein magnetisches Feld erzeugen. Normalerweise sind diese Magnetfelder ungeordnet. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kommt es wie oben beschrieben zu einer parallelen oder antiparallelen Ausrichtung entlang der Feldlinien. Die Mehrzahl der Protonen nimmt die energetisch etwas günstigere Parallelposition ein. Da sich die Gewebe in ihrem Wasserstoffanteil unterscheiden, können verschiedene Gewebearten sehr gut dargestellt werden (**Abb. 3.46**).



#### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie noch einmal, wie die Stofftrennung bei der Chromatografie erfolgt.
- ✓ Machen Sie sich den Unterschied zwischen der Gas- und der Flüssigchromatografie klar.

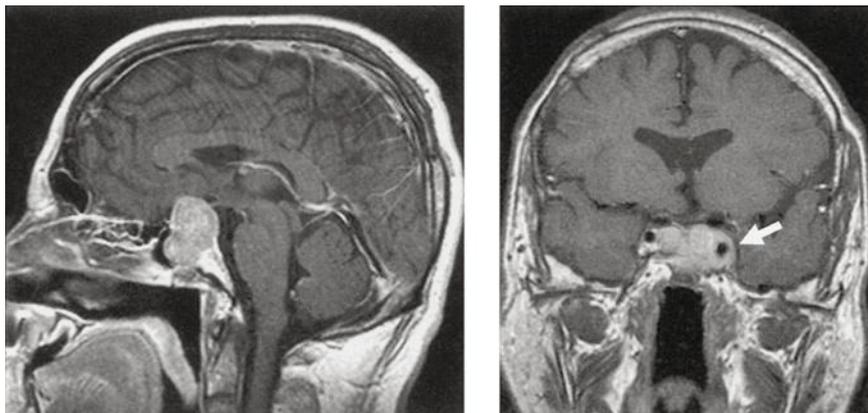


Abb. 3.46 MRT-Bilder eines Hypophysenadenoms (Pfeil)

### 3.5 Die Reaktionstypen organischer Verbindungen



#### Lerncoach

- Im folgenden Kapitel lernen Sie verschiedene Reaktionstypen organischer Verbindungen kennen. Um diese typischen Reaktionen zu verstehen, ist es wichtig, dass Sie zunächst die nachfolgend aufgeführte Systematisierung der organisch-chemischen Reaktionen beherrschen.
- Die Inhalte dieses Kapitels bauen auf den Grundbegriffen der Reaktionskinetik auf (z. B. Reaktionsordnung, geschwindigkeitsbestimmender Schritt). Schlagen Sie diese Informationen ggf. nochmal auf S. 48 nach.
- Eine weitere wichtige Grundlage für das Verständnis ist die Elektronegativität der Elemente in Atombindungen sowie die Unterscheidung von Ionen und Radikalen (s. S. 31).

#### 3.5.1 Die Systematisierung organisch-chemischer Reaktionen

##### 3.5.1.1 Die komplexen und die Elementarreaktionen

Auch in der organischen Chemie ist – makroskopisch betrachtet – eine chemische Reaktion eine Stoffumwandlung, die mit Energie- und Entropieänderungen verbunden ist. Auf molekularer Ebene interessieren die Änderung von Bindungen und Strukturen. Dabei unterscheidet man zwischen **Elementarreaktionen**,

die aus einem Elementarprozess bestehen, und **komplexen Reaktionen**, die aus zwei oder mehr Elementarreaktionen zusammengesetzt sind. Elementarprozesse werden eingeteilt in **monomolekulare** (Zerfall eines Teilchens), **bimolekulare** (Zusammenstoß zweier Teilchen) und **trimolekulare** (Zusammenstoß dreier Teilchen) Vorgänge.

##### 3.5.1.2 Die radikalischen und die polaren Reaktionen

Wenn eine Atombindung gespalten wird, können entweder zwei Radikale als elektrisch neutrale Bruchstücke mit einem ungepaarten Elektron oder je ein Kation und ein Anion entstehen. Für die Bildung von Radikalen sind relativ hohe Energien notwendig. Radikale sind sehr energiereich, reaktionsfreudig und die Voraussetzung für **radikalische Reaktionen** (Symbol: tiefgestelltes R).

Wenn Bindungselektronenpaare zu Radikalen entkoppelt werden, spricht man von **Homolyse**. Bei der **Heterolyse** wird das Bindungselektronenpaar vollständig auf einen Bindungspartner übertragen. Als Folge entstehen Ionen mit entgegengesetzten Ladungen (Abb. 3.47). Wie groß der Energieaufwand für die Heterolyse tatsächlich ist, hängt von der Struktur der Molekülteile und einer evtl. vorhandenen Polarisierung ab. Besonders günstig ist natürlich auch eine Stabilisierung der entstehenden Ionen durch Solvation (s. S. 54). Bei polaren Reaktionen muss nicht zwangsläufig eine vollständige Spaltung in Ionen erfolgen, es ist auch ein synchroner Ablauf möglich.

Homolyse:



Heterolyse



Abb. 3.47 Die Möglichkeiten der Bindungsspaltung

### 3.5.1.3 Die nucleophilen und die elektrophilen Teilchen

Bei polaren Reaktionen unterscheidet man die reaktiven Teilchen nach folgenden Kriterien (Tab. 3.10):

- Verfügen die reaktiven Teilchen über eine Stelle mit hoher Elektronendichte, tragen eine negative Ladung oder verfügen über freie Elektronenpaare, dann „suchen“ sie eine positive Ladung bzw. eine positivierte Stelle. Man bezeichnet sie als **Nucleophile**, weil der „nucleus“ ja eine positive Ladung trägt.
- Teilchen mit niedriger Elektronendichte, mit einer positiven Ladung oder einer Elektronenlücke „suchen“ nach elektrisch negativer Ladung, es sind **Elektrophile**.

Je nachdem, ob man polare Reaktionen aus der Sicht des Nucleophils oder Elektrophils betrachtet, spricht man von **nucleophilen Reaktionen** (Symbol: tiefgestelltes N) oder **elektrophilen Reaktionen** (Symbol: tiefgestelltes E).

### 3.5.1.4 Die Substituenteneffekte

Die elektronische Struktur der Verbindungen spielt also eine große Rolle beim Verlauf chemischer Reaktionen. Wenn diese durch Einführung von Substituenten verändert wird, hat das natürlich Folgen für den Reaktionsverlauf (sog. **Substituenteneffekte**). Substituenteneffekte beschreiben die elektronenschiebende und -ziehende Wirkung der Substituenten. Natürlich spielt auch die Größe der Substituenten im Reaktionsverlauf eine Rolle. Dieser sterische Effekt ergibt sich aus dem Raumbedarf der Substituenten. Er kann zur Abschirmung des Reaktionszentrums führen oder die Lage anderer Substituenten im Molekül verändern.

Tabelle 3.10

Nucleophile und elektrophile Teilchen	
Nucleophile	Elektrophile
Anionen: Carbanionen $R_3C^-, HO^-, RO^-, HS^-, RS^-, CN^-$ $I^-, Br^-, Cl^-$	Kationen: Carbeniumionen $R_3C^+, H^+, Al^{3+}$
neutrale Moleküle mit freien Elektronenpaaren: $NH_3, RNH_2, H_2O$	neutrale Moleküle mit Elektronenlücke: $BF_3, AlCl_3$
neutrale Moleküle mit $\pi$ -Bindungen, die eine erhöhte Elektronendichte aufweisen	neutrale Moleküle, die sich leicht heterolytisch spalten lassen: $Br_2, I_2$

### Der induktive Effekt

Der induktive Effekt tritt bei allen Substituenten auf und beschreibt die Veränderung der elektronischen Struktur durch unterschiedliche Partialladungen. **Elektronenziehende Substituenten**, die sich durch eine hohe Elektronegativität auszeichnen, haben einen **-I-Effekt**, **elektronenschiebende Substituenten** haben einen **+I-Effekt**. Beide Effekte bewirken eine Polarisierung des Moleküls (Abb. 3.48). Die unterschiedlichen Elektronegativitäten wirken sich also über Einfachbindungen im Molekül aus.

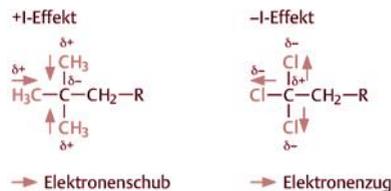


Abb. 3.48 Der induktive Effekt

### MERKE

Das Vorzeichen bezieht sich dabei immer auf die entstehende Partialladung des Substituenten.

Einen -I-Effekt weisen u. a. folgende Substituenten auf: -F, -Cl, -Br, -I, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -OH, -OR, >C=O, -COOH. Einen +I-Effekt haben z. B. die Alkylgruppen und anionische Substituenten wie -O<sup>-</sup> und -S<sup>-</sup>.

### Der mesomere Effekt

Mesomere Effekte sind an die Wechselwirkung des Substituenten mit einem p-Orbital eines sp<sup>2</sup>- oder sp-hybridisierten C-Atoms gebunden. Substituenten mit einer Elektronenlücke, die einen **Elektronenzug**

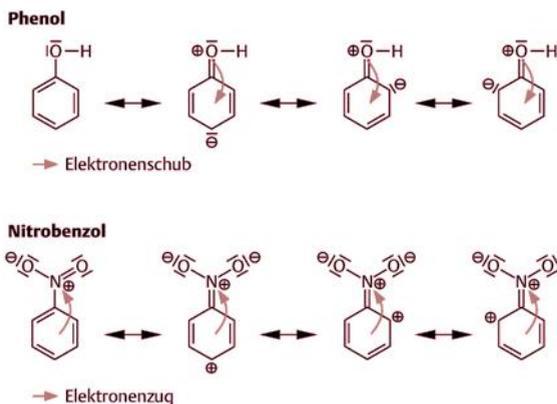


Abb. 3.49 Der mesomere Effekt

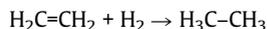
bewirken, haben einen **-M-Effekt** (z. B. Aldehydgruppe, Carbonylgruppe, Carboxylgruppe). Ein **+M-Effekt** tritt bei Substituenten auf, die über ein freies Elektronenpaar verfügen, das in Wechselwirkung mit  $\pi$ -Elektronen treten kann (z. B.  $\text{NH}_2$ -,  $\text{OH}$ -,  $\text{SH}$ -Gruppen, Halogenatome). In **Abb. 3.49** wird die Wechselwirkung der OH-Gruppe im Phenol bzw. der Nitrogruppe im Nitrobenzol mit der  $\pi$ -Elektronenwolke des aromatischen Rings beschrieben. Zur Beschreibung verwendet man wieder mesomere Grenzstrukturen, wobei nur deren Gesamtheit den echten Bindungszustand richtig beschreibt. Die Auswirkungen dieser Effekte auf das Reaktionsverhalten besprechen wir bei den einzelnen Stoffklassen.

### 3.5.2 Die Reaktionstypen

#### 3.5.2.1 Die Additionsreaktionen

Das Reagens lagert sich an ein Substrat mit Doppel- oder Dreifachbindungen oder freien Elektronenpaaren an.

Beispiel für eine Additionsreaktion (Addition von Wasserstoff an Ethen):



Hydrierung einer Doppelbindung

Übrigens ist die Einteilung Reagens und Substrat etwas willkürlich, gewöhnlich ist das Reagens das kleinere Molekül. Die Bildung der Additionsprodukte kann nach einem elektrophilen (Symbol  $A_E$ ), einem radikalischen (Symbol  $A_R$ ) oder einem nucleophilen (Symbol  $A_N$ ) Mechanismus ablaufen. Elektrophile

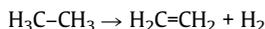
Additionen sind charakteristisch für ungesättigte Kohlenwasserstoffe (s. S. 127), nucleophile Additionen für Carbonylverbindungen (s. S. 174). Radikalische Additionen erfolgen auch an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die **Addition von Wasserstoff** bezeichnet man übrigens auch als **Hydrierung**, die von **Wasser** als **Hydratisierung**.

#### 3.5.2.2 Die Eliminierungsreaktionen

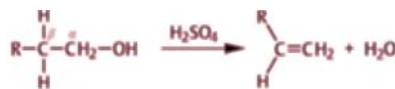
Die Eliminierung ist das Gegenteil der Addition. Es handelt sich um die intramolekulare Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen.

Beispiel für eine Eliminierungsreaktion:



Dehydrierung einer Einfachbindung

Es können u. a. Halogenwasserstoffe (Dehydrohalogenierung), Wasserstoff (Dehydrierung) und Wasser (Dehydratisierung) eliminiert werden. Häufig findet man im Namen des Reaktionstyps schon einen Hinweis darauf, an welchen C-Atomen eine Abspaltung erfolgt. In der Biochemie kommen  $\beta$ -Eliminierungen häufig vor, d. h., die Abspaltung erfolgt an den benachbarten C-Atomen  $\alpha$  und  $\beta$  (**Abb. 3.50**). Dabei wird die OH-Gruppe im Molekül durch eine Säure proto-

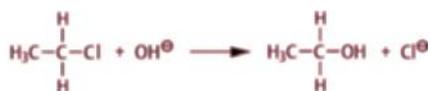


**Abb. 3.50** Die sauer katalysierte  $\beta$ -Eliminierung (vereinfachte Darstellung)

niert, das zieht eine Polarisierung im Molekül nach sich. In Gegenwart eines nucleophilen Reagens (Lewis-Base, s.S.59) kann die protonierte OH-Gruppe abgespalten werden. Dem folgt die Abspaltung eines Protons und die Ausbildung einer Doppelbindung.

### 3.5.2.3 Die Substitutionsreaktionen

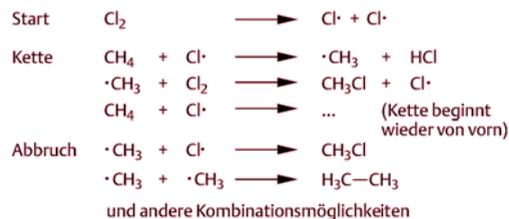
Substitutionen sind mit einem Ersatz von Atomen oder Atomgruppen verbunden. Diese können radikalisch ( $S_R$ ), elektrophil ( $S_E$ ) und nucleophil ( $S_N$ ) ablaufen. In **Abb. 3.51** ist eine nucleophile Substitution dargestellt.



**Abb. 3.51** Beispiel für eine Substitutionsreaktion

#### Die radikalischen Substitutionen

Radikalische Substitutionen ( $S_R$ ) sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reagens ein Radikal ist (s.S.26). Es entsteht durch homolytische Bindungsspaltung, z.B. durch Einwirkung von UV-Strahlung (**Abb. 3.52**, Startreaktion). Die Radikale greifen dann das Substrat (**Abb. 3.52**, Methan) an. Dabei entsteht wiederum ein Radikal. Es sind immer wieder Radikale vorhanden, die in die Reaktionen eintreten können (Kettenwachstum). Wenn die Radikale jedoch miteinander rekombinieren, kommt es zum Kettenabbruch. Radikalische Substitutionen sind für gesättigte Kohlenwasserstoffe charakteristisch (**Abb. 3.52**).



**Abb. 3.52** Der radikalische Kettenmechanismus

#### Die elektrophilen Substitutionen

Die elektrophile Substitution ( $S_E$ ) ist die wichtigste Reaktion der Aromaten (s.S.92). Die Aromaten sind durch die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen nucleophil

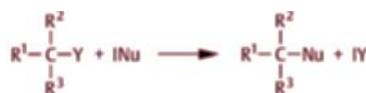
und reagieren deshalb bevorzugt mit Elektrophilen. Unter Abspaltung eines Protons entsteht ein substituerter Aromat (**Abb. 3.53**).



**Abb. 3.53** Elektrophile Substitution am Benzen (vereinfacht)

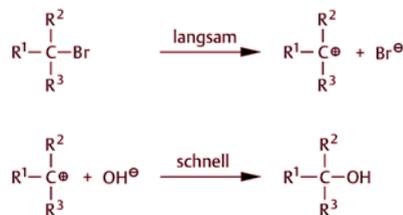
#### Die nucleophilen Substitutionen

Bei einer nucleophilen Substitution ( $S_N$ ) wird eine an ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes C-Atom gebundene Gruppe (Abgangsgruppe) mit ihren Bindungselektronen durch ein nucleophiles Reagens ersetzt (**Abb. 3.54**). Bei nucleophilen Substitutionen muss auch unterschieden werden, ob die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch den monomolekularen Zerfall des Substrats oder durch die bimolekulare Reaktion zwischen Substrat und nucleophilem Reagens bestimmt wird.



**Abb. 3.54** Der allgemeine Mechanismus der nucleophilen Substitution

Eine **monomolekulare** Reaktion ( $S_N^1$ ) läuft folgendermaßen ab (**Abb. 3.55**). Es erfolgt die Dissoziation in ein planares Carbeniumion und ein Bromidion, im zweiten Schritt erfolgt der Angriff des Hydroxidions.



**Abb. 3.55** Die nucleophile Substitution nach einem  $S_N^1$ -Mechanismus

Beim **bimolekularen** Verlauf ( $S_N^2$ ) greift das Nucleophil von der dem Bromatom entgegengesetzten Seite an. Parallel hierzu wird die Bindung zum  $\text{Br}^-$  schwächer (**Abb. 3.56**). Im Übergangszustand ha-

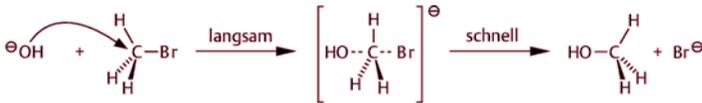


Abb. 3.56 Nucleophile Substitution nach einem  $S_N^2$ -Mechanismus

3

ben sowohl das  $\text{Br}^-$ -Ion als auch das  $\text{OH}^-$ -Ion Kontakt zum C-Atom, die drei anderen Substituenten spannen dann eine Ebene auf. Wenn sich das  $\text{Br}^-$ -Ion endgültig gelöst hat, klappen die anderen Substituenten wie ein Regenschirm um. Liegt das Substrat einer  $S_N$ -Reaktion als chirale Verbindung vor, so hängt die Struktur des Reaktionsproduktes entscheidend vom Mechanismus der Reaktion ab. Da bei einer  $S_N^2$ -Reaktion der Angriff der nucleophilen Gruppe von der „Rückseite“ (der Abgangsgruppe gegenüberliegenden Seite) erfolgt, ist sie mit einer Konfigurationsumkehr verbunden (**Walden-Umkehr**).

Bei einer  $S_N^1$ -Reaktion kann das gebildete Carbeniumion mit gleicher Wahrscheinlichkeit von beiden Seiten angegriffen werden. Es entsteht das **Racemat**.

Nach welchem Mechanismus die nucleophile Substitution tatsächlich abläuft, hängt von der Struktur des Substrats, der Basizität des nucleophilen Reagens und den Reaktionsbedingungen (besonders vom Lösungsmittel) ab. Tertiäre Alkylhalogenide reagieren fast ausschließlich nach einem  $S_N^1$ -Mechanismus, da die Alkylgruppen wegen ihres +I-Effektes die Carbeniumionen gut stabilisieren können, während primäre Alkylhalogenide fast immer einen  $S_N^2$ -Mechanismus bei der Substitution zeigen.

### 3.5.2.4 Die Isomerisierungen

Isomerisierungen sind Umlagerungsreaktionen, bei denen das Reaktionsprodukt ein Konstitutionsisomer oder ein Stereoisomer des Ausgangsstoffes ist (s.a.S.100). Eine wichtige Isomerisierungsreaktion für biochemische Prozesse ist die **Tautomerie** (s.S.148). Dabei stehen zwei Konstitutionsisomere im Gleichgewicht, die sich durch Protonenwanderung und gleichzeitige Verlagerung einer Doppelbindung ineinander umwandeln können (Abb. 3.57).

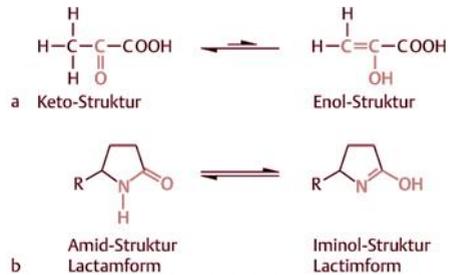


Abb. 3.57 Keto-Enol-Tautomerie bei Brenztraubensäure (a), Lactam-Lactim-Tautomerie bei einem ringförmigen Amid (b)

### Klinischer Bezug

Diese Tautomerie findet man auch bei Barbitursäure (Abb. 3.58). Von dieser Verbindung leiten sich eine Reihe von Stoffen ab, die als Sedativa, Antiepileptika, Narkotika und als Schlafmittel eine große Rolle gespielt haben. Barbitursäure ( $\text{pK}_s = 4,0$ ) ist eine stärkere Säure als die Essigsäure und wirkt nicht sedativ-hypnotisch. Die Tautomeriemöglichkeiten und damit die Möglichkeit zur Protonenabgabe werden durch Substitution am Kohlenstoffatom C5 und am Stickstoffatom N1 oder N3 eingeschränkt.

Die Barbitursäurederivate sind schwächere Säuren. Auch unter physiologischen Bedingungen ist der Anteil der nicht dissoziierten Form relativ groß. Damit ist die zum Passieren lipophiler Membranen notwendige Lipophilie gegeben.

Die Lipidlöslichkeit kann noch durch die Einführung aromatischer Reste an C5 oder durch die Verlängerung und Verzweigung aliphatischer Reste erhöht werden.

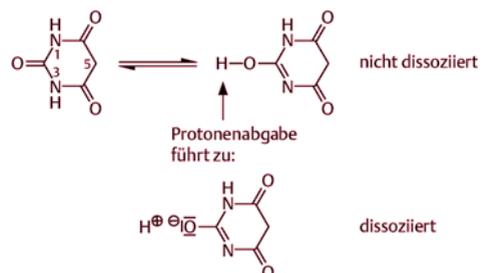


Abb. 3.58 Lactam-Lactim-Tautomerie bei der Barbitursäure

Die hier besprochenen Reaktionstypen wurden nach dem Bruttoumsatz klassifiziert. Das Ordnungsprinzip ist die Art des Gesamtumsatzes vom Edukt zum Produkt.

Weiterhin kann auch in der Organischen Chemie eine Einteilung in Säure-Base-Reaktionen oder in Redoxreaktionen vorgenommen werden (vgl. S. 57, 69), so ist beispielsweise eine Dehydrierung eine Oxidation, eine Hydrierung eine Reduktion.

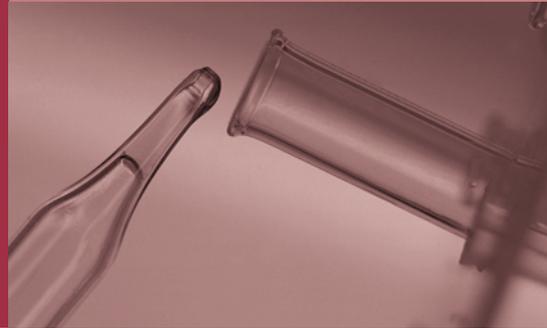


### Check-up

**Wiederholen Sie einige Beispiele für Addition, Substitution, Eliminierung und Isomerisierung. Zu jedem Beispiel sollten Sie eine Reaktionsgleichung aufschreiben können, wie z. B. in Abb. 3.51.**



# Kapitel 4



## Stoffklassen der organischen Chemie

- 4.1 Die Kohlenwasserstoffe 125
- 4.2 Die Alkohole, die Phenole und die Ether 132
- 4.3 Die Thiole und die Thioether 138
- 4.4 Die Amine 141
- 4.5 Die Aldehyde und die Ketone 144
- 4.6 Die Carbonsäuren und deren Derivate 150
- 4.7 Die Heterocyclen 158

## 4 Stoffklassen der organischen Chemie

### 4.1 Die Kohlenwasserstoffe



#### Lerncoach

Dieses Kapitel baut auf den Modellen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse von Kohlenstoffatomen mit Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen auf. Auch zwischenmolekulare Wechselwirkungen spielen eine Rolle, schlagen Sie bei Bedarf ggf. nochmals nach.

#### 4.1.1 Der Überblick

Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut sind. Sie bilden quasi das Rückgrat der organischen Chemie, da durch Substitution der Wasserstoffatome durch funktionelle Gruppen bzw. durch Austausch der Kohlenstoffatome gegen andere Atome die große Vielfalt der organischen Verbindungen entsteht. Man unterscheidet Kohlenwasserstoffe danach, ob sie ketten- oder ringförmig sind, ob sie neben Einfachbindungen auch Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten. Diese Klassen bilden **homologe Reihen**. Das sind Reihen von Verbindungen, die einem gesetzmäßigen Aufbau folgen, die sich durch eine allgemeine Formel beschreiben lassen und deren Eigenschaften sich relativ kontinuierlich ändern.

Tabelle 4.1

Ausgewählte Eigenschaften von Alkanen				
Name	Formel	Siedepunkt [°C]	Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	Zahl der Konstitutionsisomeren
Methan	CH <sub>4</sub>	-161	0,42	1
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-89	0,55	1
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-42	0,58	1
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0,5	0,60	2
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	36	0,63	3
Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	69	0,66	5
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98	0,68	9
Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	126	0,70	18
Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	151	0,72	35
Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	174	0,73	75
Dodecan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	216	0,75	355

#### 4.1.2 Die gesättigten Kohlenwasserstoffe

##### 4.1.2.1 Die Alkane

Alkane (oder Paraffine) sind Kohlenwasserstoffe, die nur Einfachbindungen aufweisen, alle C-Atome sind sp<sup>3</sup>-hybridisiert. Sie können allgemein durch die Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> beschrieben werden.

##### Die physikalischen Eigenschaften

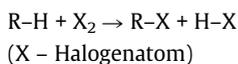
Die ersten vier Vertreter in der homologen Reihe der Alkane sind gasförmig, dann folgen flüssige und ab 17 Kohlenstoffatomen feste Alkane. Neben den geradkettigen Kohlenwasserstoffen gibt es verzweigte Ketten, bei denen die Anzahl der Konstitutionsisomeren mit der Anzahl der Kohlenstoffatome lawinenartig ansteigt.

Kohlenwasserstoffe sind **unpolar** und lösen sich deshalb nicht in Wasser, hingegen aber gut in Chloroform, Ether oder Benzen, d.h. sie sind hydrophob bzw. **lipophil**. Alle Alkane sind brennbar, die niederen Vertreter entflammen leicht. Sie haben eine geringere Dichte als Wasser (Tab. 4.1). Die Schmelzpunkte verändern sich nicht kontinuierlich, sondern stufenweise. Die Schmelzpunkte der Alkane mit gerader C-Zahl liegen relativ höher als die der Alkane mit ungerader C-Zahl.

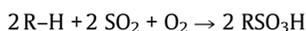
Offensichtlich können diese Ketten durch van-der-Waals-Kräfte (s.S.32) festere Aggregate bilden. Die Siedepunkte sind umso niedriger, je stärker die Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette ist.

##### Die chemischen Reaktionen

Gesättigte Kohlenwasserstoffe sind relativ reaktionsträge, daher sind zur Auslösung von Reaktionen der Angriff sehr reaktiver Teilchen und drastische Reaktionsbedingungen notwendig. Durch radikalische Substitution können die Halogenatome F, Cl und Br eingeführt werden, so entsteht die Stoffklasse der Halogenkohlenwasserstoffe (s.S.94).



Radikalisch verläuft auch die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoffen, Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> und Sauerstoff O<sub>2</sub>, die zu den Alkansulfonsäuren führt.



Ionische Reaktionen sind an Kohlenwasserstoffen mit tertiären C-Atomen möglich.

#### Einige wichtige Vertreter

Kettenförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe sind – neben Cycloalkanen, Benzen und organischen Schwefelverbindungen – im Erdöl enthalten und werden aus diesem gewonnen. Viele Alkane werden auch zu Heizzwecken verwendet.

Flüssige verzweigte Alkane kommen als Vergaserkraftstoff zum Einsatz, wobei deren vollständige Verbrennung ohne verfrühte Zündungen (sog. Klopfen) wesentlich ist. Als Maß für die Güte eines Benzins wurde die Octanzahl eingeführt, indem man willkürlich dem n-Heptan, das ganz besonders zum Klopfen neigt, die Octanzahl 0 und dem Isooctan (=2,2,4-Trimethylpentan), das sich erst bei höherer Kompression entzündet, die Zahl 100 zuteilte. Die Octanzahl eines Benzins entspricht dem Isooctangehalt der Vergleichsmischung aus Isooctan und n-Heptan mit der gleichen Klopfestigkeit.

**Methan** ist geruchlos, brennt mit blauer Flamme und entsteht z.B. beim anaeroben, bakteriellen Abbau von Zellulose in den Faulbehältern der Kläranlagen und in Sümpfen auf natürlichem Weg. Es ist auch Bestandteil der Darmgase und der Atemluft von Wiederkäuern, außerdem werden beträchtliche Mengen durch Termiten erzeugt. Etwa 90% des Erdgases besteht aus Methan. Methan und Luft bilden explosive Gemische und sind im Bergbau als sog. „schlagende Wetter“ sehr gefürchtet.

Auch **Propan** und **Butan** sind farb- und geruchlos, sie spielen als Heizgas, meist in verflüssigter Form, eine große Rolle und werden auch als Kältemittel sowie zunehmend als Treibgas in Spraydosen verwendet. Höhere Alkane findet man im medizinischen Bereich als Vaseline, Weich- oder Hartparaffin, als Salbengrundlage, aber auch als Mikroskopierhilfe. Paraffinum liquidum spielt als Laxans eine große Rolle. Bei jahrelanger Einwirkung von Rohparaffin kann es zur Entwicklung von Spinaliomen oder Plattenepithelkarzinomen kommen.

Mineralöle sind Gemische von gesättigten Kohlenwasserstoffen, die durch Destillation aus mineralischen Rohstoffen (Erdöl, Kohle, Holz, Torf) gewonnen werden.

#### 4.1.2.2 Die Cycloalkane

Gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden nicht nur Ketten, sondern auch „Ringe“ mit der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  (Abb. 4.1).



Abb. 4.1 Einfache Cycloalkane

Da es sich um gesättigte Verbindungen handelt, liegen  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome vor, die einen Bindungswinkel von  $109,5^\circ$  zur Folge haben. Aus dem Geometrieunterricht ist aber bekannt, dass die Winkel in gleichseitigen Vielecken folgende Werte haben müssen (Tab. 4.2):

Tabelle 4.2

Winkel in regelmäßigen Vielecken	
Vieleck	Winkel in
Dreieck	$60^\circ$
Viereck	$90^\circ$
Fünfeck	$108^\circ$
Sechseck	$120^\circ$
Siebeneck	$128^\circ 34'$

Unter der Annahme, dass alle  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, müssen daher erhebliche Spannungen auftreten. Diese wird als **Baeyer-Spannung** bezeichnet (Ringspannung bei alicyclischen Verbindungen).

Die Spannungsenergie kann man aus den bei der Verbrennung der Cycloalkane auftretenden Reaktionsenthalpien ermitteln. Für Cyclohexan wird sie Null gesetzt. Durch das Abweichen vom Tetraederwinkel beträgt die Spannungsenergie pro  $CH_2$ -Gruppe beim Cyclopentan 5,4 kJ/mol, beim Cyclobutan 27,2 kJ/mol und beim Cyclopropan 38,5 kJ/mol. Je stärker die Winkel im Ringsystem vom Tetraederwinkel abweichen, umso größer muss also auch die Reaktivität sein. Das stimmt mit den Beobachtungen überein: Cyclopropan und Cyclobutan sind äußerst reaktionsfreudig. Neuere Modelle gehen im Fall des Cyclopropan von einer anderen Hybridisierung des Kohlenstoffatoms und von einem gewinkelten Bau des Cyclobutans aus. Dass auch Cyclohexan nicht eben gebaut ist, wurde auf S. 103 besprochen. Cyclo-

pentan sollte aufgrund seiner geringen Spannung eigentlich eben sein, doch neuere Untersuchungen zeigten, dass ein C-Atom etwas aus der Ebene herausragt.

Die Stabilität der Ringsysteme wird überdies durch die Anordnung der Wasserstoffatome beeinflusst. Die CH-Bindungen stehen häufig **nicht** in der energetisch günstigeren gestaffelten Anordnung. Dadurch entstehen konformative Spannungen, die man als **Pitzer-Spannung** bezeichnet: Bei ekliptischer Anordnung stoßen sich die H-Atome ab, die Ringspannung nimmt zu (Abb. 4.2).



Abb. 4.2 Räumliche Darstellung von einfachen Cycloalkanen

Cyclopentane und -hexane kommen im Erdöl vor und bilden den Grundkörper vieler Naturstoffe. Drei- und Vierringsysteme findet man vor allem in der Gruppe der Isoprenoide (s.S.190). Aber auch

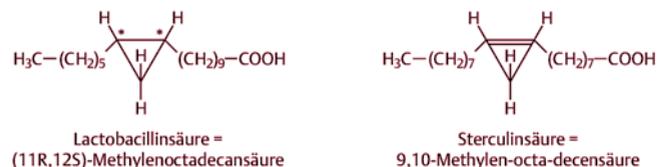


Abb. 4.3 Lactobacillinsäure und Sterculinsäure

Fettsäuren mit Ringstrukturen sind bekannt, so wurde z.B. in den Lipoidanteilen von *Lactobacillus arabinosus* und *Lactobacillus casei* die Lactobacillinsäure gefunden. In gesäuerten Milchprodukten liegt die Lactobacillinsäure gemeinsam mit der hydrierten Form der Sterculinsäure vor. Die Sterculinsäure selbst ist giftig (Abb. 4.3).

Es gibt auch Verbindungen, in denen die Ringe über ein gemeinsames Kohlenstoffatom verknüpft sind. Diese bezeichnet man als **Spirane** (spira griech. Windung).

**Kondensierte** oder **annelierte** Ringe besitzen zwei gemeinsame Kohlenstoffatome.

**Brückenringssysteme** haben mehr als zwei gemeinsame Ringatome (Tab. 4.3).

### 4.1.3 Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe

Auch Alkene und Alkine bilden homologe Reihen.

#### 4.1.3.1 Die Alkene

Alkene sind Kohlenwasserstoffe mit einer C=C-Doppelbindung und können allgemein durch die Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  beschrieben werden. Für Alkene ist häufig noch die Bezeichnung Olefine gebräuchlich, was mit dem öligen Charakter der Produkte zusammenhängt, die man bei einer Halogenaddition an gasför-

Tabelle 4.3

Einfache Ringsysteme			
Ringsystem	Beispiel	Name	Verwendung
Spirane		Griseofulvin	fungistatisches Antibiotikum (orale Behandlung von Pilzkrankungen)
Kondensierte Ringe		Decalin	Herstellung von Schuhpflegemitteln und Bohnerwachs
Brückenringssystem		Pinan oder 2,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan	kommt frei in der Natur nicht vorhanden, ist Grundkörper der „Pinane“, die im Holz und in den Blättern vieler Pflanzen vorkommen

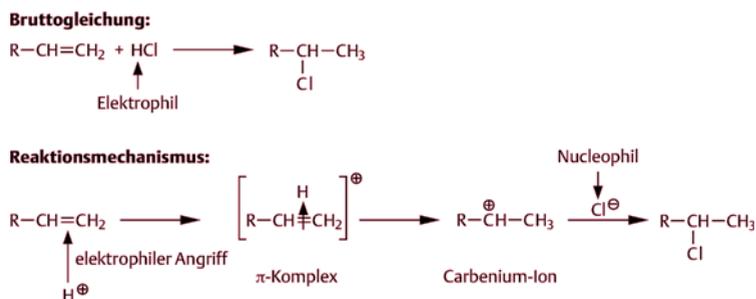


Abb. 4.4 Elektrophile Addition von Chlorwasserstoff an Alkene

4

mige Alkene erhält (gaz oléfiant frz. ölbildendes Gas). Das Suffix **-en** zeigt die Doppelbindung an. Bei mehreren Doppelbindungen steht die Anzahl der Doppelbindungen vor dem Suffix. **Dien** bedeutet also 2, **trien** 3 Doppelbindungen.

#### Die physikalischen Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Alkene sind mit denen der Alkane vergleichbar. Die Vertreter mit bis zu 4 C-Atomen sind gasförmig, die mit 5 bis 15 C-Atomen flüssig und die höheren Vertreter fest. Sie sind brennbar und mit Wasser nicht mischbar.

#### Die chemischen Reaktionen

Die chemischen Reaktionen der Alkene werden vorwiegend durch die  $\pi$ -Bindung bestimmt. Sie gehen leicht Additionsreaktionen ein, wobei gesättigte Verbindungen entstehen. Da die C = C-Doppelbindung nucleophilen Charakter hat, ist das angreifende Reagens elektrophil. Diese elektrophile Addition läuft in mehreren Stufen ab, zuerst tritt der elektrophile Partner mit den  $\pi$ -Elektronen in Wechselwirkung, es bildet sich ein  $\pi$ -Komplex, der sich in ein Carbeniumion umwandelt, das ein dreibindiges positiv geladenes Kohlenstoffatom aufweist. Das ist nun selbst ein elektrophiles Reagens und reagiert mit einem nucleophilen Teilchen (Abb. 4.4).



**Bitte lernen Sie solche Mechanismen nicht auswendig. Die Darstellung der Mechanismen soll es Ihnen einfacher machen zu verstehen, warum welcher Stoff wie reagiert. Versuchen Sie, den Mechanismus nachzuvollziehen. (Abb. 4.4).**

Der in Abb. 4.4 dargestellte Mechanismus ist auch auf die Addition von Wasser (Hydratisierung), Wasser-

stoff (Hydrierung) und Halogenen (Halogenierung) übertragbar. Hydratisierung und Hydrierung sind von großer Bedeutung für die Biochemie.

#### MERKE

Ein Kation ist umso stabiler, je besser seine positive Ladung durch Substituenten mit einem +I-Effekt ausgeglichen wird (s. S. 117)!

Das sekundäre Carbenium-Ion ist stabiler als das primäre Carbenium-Ion. Das Proton greift also immer das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom an (Markovnikov-Regel). Diesen ganz gezielten Angriff bezeichnet man als **regioselektiven Angriff**. Deshalb entsteht nur das in Abb. 4.4 dargestellte Carbeniumion.

#### Einige wichtige Vertreter

Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen spielen in der chemischen Industrie eine große Rolle, sie sind aber auch in der Natur weit verbreitet. Besonders vom **2-Methyl-buta-1,3-dien (Isopren)** leitet sich die große Gruppe der Isoprenoide ab (s. S. 190).

**Ethen (Ethylen)** ist ein brennbares Gas mit leicht süßlichem Geruch, in höheren Dosen wirkt es narkotisch. Ethen wird auch in reifenden Früchten gebildet und beschleunigt den Reifungsprozess. Es wird aus Erdöl gewonnen. Die Hälfte des hergestellten Ethens wird für die Polymerisation verwendet.

Alkene besitzen eine große industrielle Bedeutung, weil sie mit sich selbst zu Polymeren reagieren können (polys griech. viel, meros griech. Teil, Stück).

#### Die Polymerisation

Die Polymerisation ist ein Spezialfall der Addition. Sie lässt sich allgemein wie folgt formulieren (Abb. 4.5):

Tabelle 4.4

Übersicht wichtiger Polymere			
Monomer	Formel	Polymer	Beispiele für den Einsatz
Ethen (Ethylen)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polyethylen PE	Rohre, Folien, Apparaturen, Isoliermaterial, Spielzeug ohne Umweltbelastung verbrennbar
Propen (Propylen)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Polypropylen PP	stark beanspruchte technische Teile, Koffer, Schuhabsätze, Taue
Styrol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Polystyrol PS	Maschinen- und Apparatebau, Elektrotechnik, Gehäuse für Küchengeräte, Geschirr physiologisch unbedenklich
Buta-1,3-dien	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Polybutadien	Reifen, Förderbänder, Schuhsohlen
2-Methyl-buta-1,3-dien (Isopren)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Polysopren	Reifen, Schuhsohlen, Verpackungsmaterial
Chlorethen (Vinylchlorid)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Polyvinylchlorid PVC	Isoliermaterial, Rohrleitungen, Fensterprofile, Schallplatten, Vorhänge ökologisch umstritten
Acrylnitril	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array}$	Polyacrylnitril PAN	Faserstoff
Tetrafluorethen	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Polytetrafluorethylen (PTFE)	Oberflächenbeschichtung, für extreme Bedingungen geeignet

Der entscheidende Schritt ist die Aktivierung der Doppelbindung z.B. durch UV-Licht oder Ionen. Dann addieren sich schrittweise weitere Moleküle. Es entstehen langkettige Additionsprodukte wie z. B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (Polychlorethen, PVC) oder Polystyrol (Styropor, PS), die in **Tab. 4.4** gemeinsam mit den Grundbausteinen (Monomeren) gezeigt werden.

#### 4.1.3.2 Die Alkine

##### Einteilung

Alkine sind Kohlenwasserstoffe mit einer  $\text{C}=\text{C}$ -Dreifachbindung und können allgemein durch die Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  beschrieben werden. Das Suffix -in zeigt die Dreifachbindung an. Tritt mehr als eine Dreifachbindung auf, wird dies durch -di-, -tri angegeben.

##### Die physikalischen Eigenschaften und die chemischen Reaktionen

Alkine sind hinsichtlich der Schmelz- und Siedepunkte wieder gut mit den analogen Alkenen bzw. Alkanen vergleichbar.

Alkine sind aber weniger reaktiv als die Alkene, die Reaktivität steigt also nicht von der Einfach- über die Doppel- zur Dreifachbindung. Das am  $\text{sp}$ -hybridisierten Kohlenstoffatom noch vorhandene Wasserstoff-

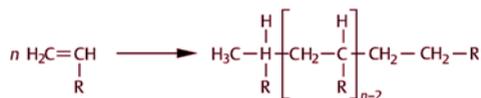


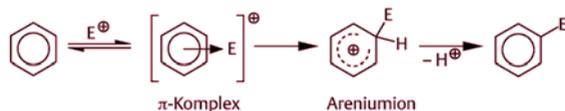
Abb. 4.5 Polymerisation

atom wird relativ leicht abgespalten. Man sagt deshalb, dass die Alkine  $\text{C}-\text{H}$ -acid sind und drückt damit aus, dass die  $\text{C}-\text{H}$ -Bindung im Sinne einer Säure-Base-Reaktion gespalten werden kann. Es können also z. B. mit Silberlösungen Salze entstehen (im trockenen Zustand häufig explosiv).

**Additionsreaktionen** sind typisch für Alkine, im ersten Schritt entstehen Alkene, diese können dann weiter zu Alkanen reagieren.

##### Ein wichtiger Vertreter

Das wichtigste Alkin ist Ethin (Acetylen), das mit hoher Temperatur im Sauerstoffstrom verbrennt und deshalb zum Schweißen benutzt wird. Ethin besitzt auch eine leicht narkotisierende Wirkung. Es ist neben Ethen eines der wichtigsten Ausgangsprodukte für die Herstellung organischer Verbindungen.



**Abb. 4.6** Mechanismus der elektrophilen Substitution an Benzen

#### 4.1.3.3 Die Cycloalkene und -alkine

Cycloalkene sind noch reaktionsfreudiger als die analogen offenkettigen Verbindungen. Alkylsubstituierte Ringe kommen in ätherischen Ölen und in Algen vor. Cycloalkine haben keine praktische Bedeutung. Ein Beispiel für ein Cycloalkan ist in **Abb. 4.3** aufgeführt (s. S. 127).

#### 4.1.4 Die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Arene)



**Die Bindungsverhältnisse im Benzen sind wichtig, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe verstehen zu können. Schlagen Sie ggf. noch einmal nach (s. S. 91).**

Ursprünglich geht die Bezeichnung „aromatisch“ tatsächlich auf den angenehmen Geruch der Stoffe zurück, die aus Balsamen, Harzen u. a. Naturstoffen gewonnen wurden. Später verstand man darunter alle Kohlenstoffverbindungen, die die besonders stabile Elektronenanordnung des Benzens aufwiesen. Doch auch viele heterocyclische Verbindungen haben die für Aromaten typischen Eigenschaften. Deshalb charakterisiert man heute die Aromaten anhand der Bindungsverhältnisse – es sind ebene Ringsysteme mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen. In diesem Abschnitt geht es um das Benzen und seine Derivate.

##### 4.1.4.1 Die physikalischen Eigenschaften und die chemischen Reaktionen

Da es eine Vielzahl von Arenen gibt, ist eine Zusammenfassung der Eigenschaften problematisch. Wichtig ist aber, dass sie über eine gute Lipidlöslichkeit verfügen und sich daher in Nervensystem, Leber und Knochenmark anreichern können.

Das chemische Verhalten der Arene wird durch das konjugierte  $\pi$ -System bestimmt. Es finden bevorzugt (elektrophile) **Substitutionsreaktionen** statt, d. h. die Arene reagieren regenerativ unter Erhaltung der Konjugation. Dadurch können Hydroxy-, Nitro-,

Amino-, Alkyl- u. a. Gruppen in den Ring eingeführt werden.

In Analogie zu der Reaktion an Alkenen mit elektrophilen Reagenzien bildet sich auch bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen zuerst ein  $\pi$ -Komplex, der dann in das durch Mesomerie stabilisierte Areniumion übergeht. Dann erfolgt aber eine Protonenabspaltung, weil dadurch das aromatische System wieder hergestellt wird. Die Substitution hat also Vorrang vor der Addition (**Abb. 4.6**).

##### 4.1.4.2 Einige wichtige Vertreter

Die **Abb. 4.7** stellt einige aromatische Kohlenwasserstoffe vor. Diese können ein oder mehrere Ringsysteme enthalten.

Das im Steinkohlenteer, Tabakteeer oder Automobilabgasen vorkommende Benzo[a]pyren ist krebserzeugend (**Abb. 4.7**). Es ist aber nicht voll aromatisch, denn es hat 20 und nicht  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen.

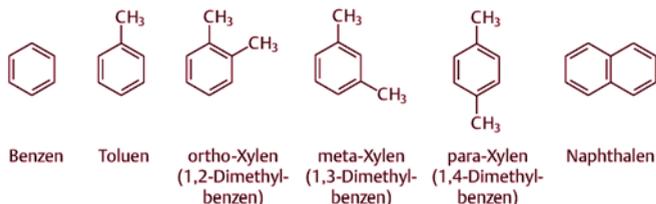
Das **Benzen** gehört zu den wichtigsten Grundstoffen der chemischen Industrie. Es ist eine Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, die mit stark rußender Flamme verbrennt. Es ist mit Wasser nicht mischbar, aber ein gutes Lösungsmittel für viele hydrophobe organische Verbindungen. Der Einsatz wird möglichst beschränkt, da Einwirkung auch kleinerer Konzentrationen über einen längeren Zeitraum zu schweren Schäden im blutbildenden System des Knochenmarks führt.

Durch Einführung von Alkylgruppen entstehen **Toluol** und die **Xylene**, die wichtige Syntheseausgangsstoffe sind. Diese Verbindungen sind weniger toxisch als das Benzen.

##### 4.1.4.3 Die kondensierten aromatischen Ringe

Die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen ist in kondensierten Ringen nicht so ideal wie im Benzen. Deshalb sind diese Verbindungen auch reaktiver und dienen als Ausgangsstoffe vor allem für Farbstoffsynthesen. Kondensierte Ringkohlenwasserstoffe sind oft giftig. **Naphthalen** fand aufgrund seiner antiseptischen und

## aromatische Kohlenwasserstoffe



## nicht-aromatisches System



Abb. 4.7 Aromatische Kohlenwasserstoffe und Benzo[a]pyren

anthelmintischen Wirkung Eingang in die Medizin, ist aber heute nicht mehr im Gebrauch.

## 4.1.5 Die Halogenkohlenwasserstoffe

**Halogenkohlenwasserstoffe** oder **Alkylhalogenide** sind Kohlenwasserstoffe, in denen Wasserstoffatome durch Halogenatome substituiert wurden. Auch hier können homologe Reihen formuliert werden.

## 4.1.5.1 Die physikalischen Eigenschaften

Die meisten Halogenkohlenwasserstoffe liegen als Flüssigkeiten vor, nur einige sind bei Raumtemperatur gasförmig und relativ wenige Verbindungen sind fest. Allgemein gilt, dass die Siede- und Schmelzpunkte von Monohalogenverbindungen des gleichen Kohlenwasserstoffs mit der Atommasse der Halogene und mit zunehmender Anzahl der Halogenatome ansteigen. In Wasser sind Halogenkohlenwasserstoffe fast unlöslich, gut löslich sind sie in Alkoholen oder Ether.

## 4.1.5.2 Die chemischen Reaktionen

Aufgrund der Elektronegativität der C–X-Bindung sind die Verbindungen nicht mehr unpolar. Dies ermöglicht **nucleophile Substitutionsreaktionen** (s. S. 119). Halogenatome können relativ leicht ersetzt werden. Die Bindungsstärke der C–X-Bindung nimmt vom Fluor zum Iod hin ab, deshalb ist Iod auch eine wesentlich bessere Abgangsgruppe als Fluor. Das wird noch durch die bessere Polarisierbarkeit des deutlich größeren Iodid-Ions unterstützt. Auch **Elimi-**

**nierungen** sind als Konkurrenzreaktionen von Bedeutung, dabei entstehen Alkene.

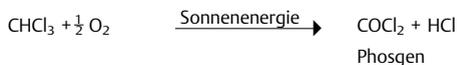
## 4.1.5.3 Einige wichtige Vertreter

Halogenkohlenwasserstoffe sind wichtige Zwischenprodukte bei organischen Synthesevorgängen, sie werden aber auch als Lösungsmittel, Anästhetika, Feuerlösch-, Kälte- und Treibmittel verwendet.

**Chlormethan (Methylchlorid)**  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ist sowohl ein Methylierungs- als auch Kältemittel. Es wird in beträchtlicher Menge von Meeresalgen erzeugt bzw. fällt bei der Brandrodung in den Tropen an.

**Dichlormethan (Methylenchlorid)**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist lipidlöslich und reichert sich im Nervensystem an. Deshalb wirkt es narkotisch. Es wird als Lösungsmittel und für die Extraktion von beispielsweise Koffein und Hopfeninhaltsstoffen verwendet.

**Trichlormethan (Chloroform)**  $\text{CHCl}_3$  ist eine nicht brennbare, süßlich riechende Flüssigkeit, die unter Lichteinwirkung in Gegenwart von Sauerstoff sehr leicht in das extrem giftige Phosgen zerfällt.

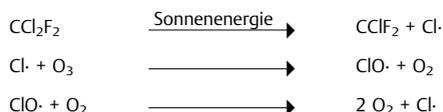


Deshalb und aufgrund seiner atemlähmenden Wirkung wird es nicht mehr als Narkotikum verwendet.

**Tetrachlormethan (Tetra)**  $\text{CCl}_4$  ist ein Zellgift, das narkotisch wirkt und Leber und Nieren schädigt. Bei hohen Temperaturen bildet es ebenfalls Phosgen, deshalb ist sein Einsatz als Lösungs- und Feuerlöschmittel stark rückläufig.

**Klinischer Bezug**

Fluorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlorfluormethan ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ), Dichlordifluormethan ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) oder Chlordifluormethan ( $\text{CHClF}_2$ ) sind thermisch und chemisch sehr beständige Halogenkohlenwasserstoffe. Sie sind ungiftig, wirken aber narkotisierend und werden deshalb als sog. Schnüffelstoffe missbraucht (Inhalation leicht flüchtiger Substanzen zur Rauscherzeugung). Die genannten Halogenkohlenwasserstoffe wurden in großem Maßstab als Treibmittel in Spraydosen, zum Verschäumen von Kunststoffen, als Kältemittel und als Feuerlöscher eingesetzt. Ihr Einsatz ist aber ökologisch bedenklich, da in der Stratosphäre aus den Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW) durch Ozon Chlor entsteht. Durch diese Reaktion verringert sich die Konzentration des Ozons und die Schutzwirkung der Ozonschicht im Hinblick auf die UV-Strahlung verschlechtert sich.

**Check-up**

- ✓ Wiederholen Sie einige einfache Beispiele für Alkane, Alkene, Alkine und cyclische Kohlenwasserstoffe sowie die charakteristischen Reaktionen dieser Stoffklassen.
- ✓ Machen Sie sich nochmals einige Begriffe klar: anhand der Alkane die Konstitutionsisomerie und Konformationsisomerie, anhand der Cycloalkane die cis-trans-Isomerie und anhand der Alkene die E/Z-Isomerie.
- ✓ Am Beispiel der Kohlenwasserstoffe kann man gut verstehen, was mit dem Begriff homologe Reihe gemeint ist. Es bietet sich daher an, an dieser Stelle die Definition und die Änderung der physikalischen Eigenschaften innerhalb einer homologen Reihe zu wiederholen (s. S. 125).

**4.2 Die Alkohole, die Phenole und die Ether****Lerncoach**

Für das Verständnis der Eigenschaften und Reaktionen von Alkoholen, Phenolen und Ethern sind die Definitionen von Brønsted-Säure, Brønsted-Base, amphoterer Verbindung und Säurestärke wichtig (s. S. 58).

**4.2.1 Der Überblick**

**Alkohole**  $\text{R-O-H}$  kann man als Monoalkylderivate, **Ether**  $\text{R-O-R}$  als Dialkyl- oder Diarylderivate des Wassers  $\text{H-O-H}$  auffassen.

**Phenole** können zwar auch durch die allgemeine Strukturformel  $\text{R-O-H}$  beschrieben werden, für **R** steht aber immer ein **aromatischer Rest (Arylrest)**, der zu einem anderen Reaktionsverhalten führt. In der Natur kommen viele Alkohole sowohl frei als auch verestert vor (z. B. in Fetten oder Wachsen). Ein wichtiger Bestandteil der Nervensubstanz ist z. B. Sphingosin, ein langkettiger Aminoalkohol. Steroide sind in der Mehrzahl Alkohole, wobei auch Zucker prinzipiell als Alkohole aufgefasst werden können. Phenole findet man als Bestandteile von Pflanzenfarb- und -gerbstoffen, etherischen Ölen, Pflanzenwuchsstoffen, Riech- und Geschmacksstoffen, Steroiden, Alkaloiden und Antibiotika. Ether spielen vor allem als Lösungsmittel eine große Rolle im Labor.

**4.2.2 Die Alkohole**

Durch eine nucleophile Substitution kann man aus Halogenkohlenwasserstoffen leicht Alkohole herstellen. Nach der **Anzahl der OH-Gruppen** unterscheidet man **ein-, zwei-, drei-** oder allgemein **mehrwertige** (auch Poly-) Alkohole (Tab. 4.5).

Ist die OH-Gruppe (bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen) an einem endständigen (d. h. primären) C-Atom fixiert, spricht man von einem **primären Alkohol**. Bei **sekundären Alkoholen** befindet sich die OH-Gruppe an einem sekundären C-Atom, bei **tertiären** an einem tertiären C-Atom (Tab. 4.6).

Tabelle 4.5

Einige Beispiele für ein- und mehrwertige Alkohole			
Formel	Wertigkeit	Name	Anwendung
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	einwertig	Ethanol	alkoholische Getränke
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	zweiwertig	Ethan-1,2-diol/Ethylenglykol	Gefrierschutzmittel
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	dreiwertig	Propan-1,2,3-triol/Glycerol/Glycerin	Fettbaustein, Vorstufe des Sprengstoffs Nitroglycerin
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	vierwertig	2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol/Pentaerythrit	als Salpetersäureester pharmazeutischer Einsatz als gefäßerweiterndes Mittel

4

Tabelle 4.6

Die Konstitutionsisomeren des Butanols als primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole		
primärer Alkohol	sekundärer Alkohol	tertiärer Alkohol
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Butan-1-ol	Butan-2-ol	2-Methyl-propan-2-ol
<i>n</i> -Butanol	sek-Butylalkohol	tert-Butylalkohol

Tabelle 4.7

Vergleich der Siedepunkte von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen		
Verbindung	Molmasse	Siedepunkt (°C)
Methanol $\text{CH}_3-\text{OH}$	32	+65
Ethan $\text{CH}_3-\text{CH}_3$	30	-89
Ethanol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	46	+78
Propan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	44	-42

#### 4.2.2.1 Die physikalischen Eigenschaften

Niedere Alkohole sind flüssig und mit Wasser beliebig mischbar. Sie haben einen charakteristischen Geruch. Bei mehr als 4 Kohlenstoffatomen überwiegt jedoch bei einwertigen Alkoholen der hydrophobe Charakter, diese Alkohole sind dann schlecht oder gar nicht in Wasser löslich.

Mehrwertige Alkohole lösen sich in Wasser generell besser als einwertige Alkohole. Auch der süße Geschmack nimmt mit der Anzahl der OH-Gruppen zu. Die Siedepunkte der Alkohole sind im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen mit annähernd gleichen Mol-

massen deutlich höher (Tab. 4.7). Das hängt mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zusammen (s. S. 31), infolgedessen liegen die Moleküle wie Wasser assoziiert vor (Abb. 4.8).

Auch innerhalb der konstitutionsisomeren Alkohole ändert sich der Siedepunkt. Je mehr das Alkoholmolekül einer Kugelgestalt nahe kommt, wie man es bei

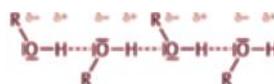


Abb. 4.8 Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bei Alkoholen

den in **Tab. 4.6** dargestellten Formeln der Butanole sehr schön sehen kann, um so niedriger liegen die Siedepunkte, denn die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und die van-der-Waals-Wechselwirkung sind dann weniger effektiv.

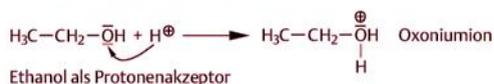
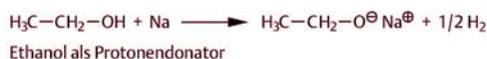
#### 4.2.2.2 Die chemischen Reaktionen

##### Bildung von Ethern, Estern und Alkenen

Da die Bindungspolarisierung nicht nur in der OH-Bindung, sondern auch in der CO-Bindung auftritt, existiert eine Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten.

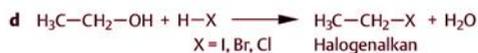
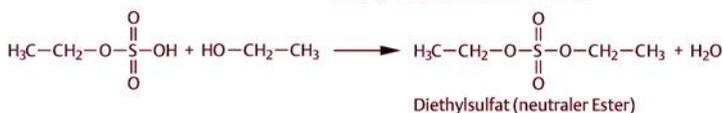
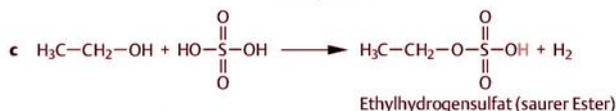
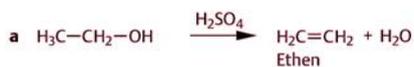
4

Alkohole können prinzipiell sowohl als Säure als auch als Base reagieren. In Gegenwart sehr starker Säuren ist die Anlagerung eines Protons möglich. Dabei entstehen **Oxoniumionen** (**Abb. 4.9**).



**Abb. 4.9** Die Reaktion von Ethanol als Säure bzw. als Base

Es kann aber auch ein Proton abgespalten werden. Die Abspaltung des Protons erzwingen aber nur starke Reduktionsmittel, durch die das Proton sofort zu Wasserstoff reduziert wird. In wässriger Lösung erfolgt keine Protonenübertragung, da die Azidität in der Größenordnung der Azidität von Wasser liegt. Mit der Bildung des Oxoniumions in Gegenwart starker Säuren beginnt die Dehydratisierung der Alkohole zu Alkenen (**Abb. 4.10a**). Diese Reaktion steht in Konkurrenz zur Etherbildung (**Abb. 4.10b**).



Es kann bei einem Überschuss an Säure auch eine Esterbildung stattfinden (**Abb. 4.10c**). Mit mehrprotonigen Säuren erfolgt eine sukzessive Veresterung. Das Ethylhydrogensulfat ist ein saurer Ester, da noch ein Proton abgespalten werden kann.

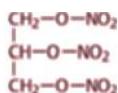
Die Substitutionsreaktion der Alkohole mit Halogenwasserstoffsäuren kann auch als Veresterung aufgefasst werden (**Abb. 4.10d**). Das tatsächliche Reaktionsverhalten kann z.B. durch die Konzentration der Reaktionspartner beeinflusst werden. Ein Säureüberschuss begünstigt die Esterbildung. Bei hohen Temperaturen tritt die Veresterung zugunsten der Etherbildung zurück. Mit dieser konkurriert dann zunehmend die Eliminierung zu Alkenen (s.S. 118). Die Eliminierung von Wasser gelingt bei sekundären oder tertiären Alkoholen leichter als bei primären Alkoholen.

Aus Alkoholen und Carbonsäuren, also organischen Säuren, entstehen ebenfalls Ester (s.S. 156).

#### Klinischer Bezug

Ein Ester aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin (Glycerol oder Propan-1,2,3-triol) und Salpetersäure ist das Glyceroltrinitrat (Nitroglycerin), der Hauptbestandteil von Dynamit (**Abb. 4.11**). In kleinen Dosen spielt es als Vasodilatator der Koronargefäße bei Angina pectoris eine Rolle.

Die Grundwirkung ist die Relaxation der glatten Muskulatur. Alle Wirkungen am Gesamtorganismus beruhen darauf.



**Abb. 4.11** Glyceroltrinitrat

**Abb. 4.10** Die Reaktionen von Ethanol mit Schwefelsäure (a-c) und mit Halogenwasserstoffsäuren (d)

### Redoxreaktionen der Alkohole

Von besonderer Bedeutung in der Biochemie ist das Redoxverhalten der Alkohole (Abb. 4.12).

- **Primäre Alkohole** lassen sich über **Aldehyde** zu **Carbonsäuren** oxidieren.
- **Sekundäre Alkohole** bilden bei der Oxidation **Ketone**.
- **Tertiäre Alkohole** können unter Erhalt des C–C-Bindungsgerüsts **nicht oxidiert** werden.

Natürlich ist in allen Fällen unter drastischen Bedingungen, wie z. B. einer Verbrennung, die Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  möglich. Dabei wird aber das C–C-Bindungsgerüst zerstört!

Die Oxidation von Ethanol mit Kaliumchromat als Oxidationsmittel wird in den „Pusteröhrchen“ zum Nachweis von Alkoholkonsum benutzt. Bei positivem Befund erfolgt ein Farbumschlag von Gelb nach Grün, da das Kaliumchromat reduziert wird und  $\text{Cr}^{3+}$  entsteht ( $\text{Cr}^{3+}$  ist für die Grünfärbung verantwortlich).

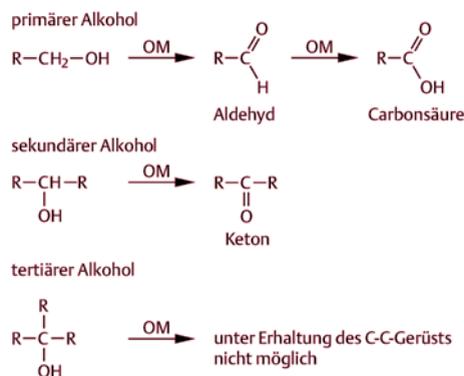


Abb. 4.12 Die Oxidation der Alkohole (OM = Oxidationsmittel)

#### 4.2.2.3 Einige wichtige Vertreter

**Methanol** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ist ein farbloser, brennbarer, leicht beweglicher Alkohol, der erstmals bei der Destillation von Holz entdeckt wurde und deshalb gelegentlich auch als Holzgeist bezeichnet wird. Er ist mit Wasser unbegrenzt mischbar und löst sogar viele anorganische Salze. Methanol ist toxisch und führt neben Herzinsuffizienz und Muskelschwäche zu einer Abnahme des Sehvermögens bis hin zur Erblindung. Die Toxizität beruht auf der Oxidation des Methanol zu Methanal und Ameisensäure. Ameisen-

säure kann schlecht ausgeschieden werden und führt deshalb zu einer schweren Azidose.

**Ethanol** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ist eine klare, farblose, würzig riechende und brennend schmeckende, leicht entzündliche Flüssigkeit. Ethanol ist mit Wasser ebenfalls mischbar, dabei tritt eine Volumenkontraktion und Wärmeentwicklung auf. Der physiologische Gehalt des menschlichen Bluts beträgt 0,002 – 0,003 %, also 0,02 – 0,03 %.

In der Natur kommt Ethanol überall dort vor, wo zucker- oder stärkehaltige Substanzen durch Hefezellen vergoren werden (sog. alkoholische Gärung):



Bei der alkoholischen Gärung entstehen noch zahlreiche Nebenprodukte, die als Fuselöle bezeichnet werden. Das sind vor allem die aus Aminosäuren der Hefe entstehenden Alkohole 3-Methyl-butan-1-ol und 2-Methyl-butan-1-ol. Sie spielen für das Bukett eines Weines eine Rolle.

Bereits durch 70 %iges Ethanol werden Bakterien abgetötet oder in ihrer Entwicklung gehemmt. Deshalb kann man Ethanol als Konservierungsmittel im Haushalt und für anatomische Präparate nutzen. Die Hauptmenge des produzierten Ethanols wird für Genusszwecke eingesetzt. In der Technik ist Ethanol ein wichtiges Lösungsmittel u. a. für Duftstoffe und Kosmetika. Aufgrund seines hohen Heizwertes wird es vergällt als Brennspiritus eingesetzt. Unter Vergällen versteht man die geringe Zugabe von Stoffen, die schlecht wieder abgetrennt werden können, die aber dazu führen, dass eine Verwendung als Lebens- oder Genussmittel nicht mehr möglich ist. Die technische Anwendung wird nicht beeinflusst.

#### Klinischer Bezug

Auf den Menschen wirken geringe Mengen Ethanol anregend, größere Mengen berauschend. Mit zunehmendem Ethanolgenuss tritt zuerst Bewegungsdrang, später Ermüdung und Muskeler schlaffung bis zur Nar-kose mit Atemstillstand auf. Durch die Erweiterung der Hautgefäße wird vermehrt Wärme abgegeben, deshalb erfrieren stark alkoholisierte Menschen bereits bei geringen Kältegraden.

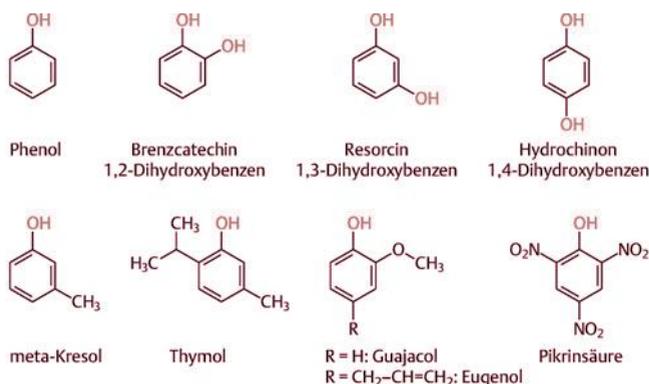


Abb. 4.13 Einige Beispiele für Phenole

4

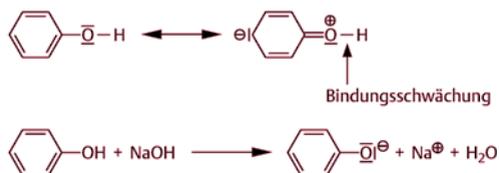


Abb. 4.14 Phenol als Protonendonator

Ethanolgenuss in der Schwangerschaft kann aufgrund des leichten Übertritts in den Kreislauf des Embryos zum embryofetalen Alkoholsyndrom mit Wachstumsstörungen, Intelligenzdefekten, engen Lidspalten etc. führen.

Der Ethanol-Abbau erfolgt in der Leber durch das Enzym Alkoholdehydrogenase. Dabei entsteht Ethanal, das dann durch die Aldehyddehydrogenase zu Essigsäure oxidiert wird. Für diese Oxidationsprozesse wird NAD benötigt, wodurch andere NAD-abhängige Prozesse wie der Fettabbau beeinträchtigt werden. Die neurophysiologische Wirkung des Ethanols beruht vor allem darauf, dass das beim Abbau entstehende Ethanal biogene Amine in ihrer Funktion als Neurotransmitter beeinträchtigt.

### 4.2.3 Die Phenole

Phenole werden ebenfalls nach der Anzahl der OH-Gruppen in ein- und mehrwertige Formen unterteilt (Abb. 4.13).

#### 4.2.3.1 Die physikalischen Eigenschaften

Phenole sind kristallin, der Siedepunkt steigt mit der Anzahl eingeführter OH-Gruppen. Auch die Löslichkeit nimmt mit der Anzahl der OH-Gruppen zu. Viele Phenole sind licht-, luft- und schwermetallempfindlich und wirken bakterizid.

#### 4.2.3.2 Die chemischen Reaktionen

Die Säureeigenschaft der Phenole wird durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom und der  $\pi$ -Elektronenwolke des aromatischen Rings bestimmt. Die Spaltung der OH-Bindung ist so relativ einfach. Bei Zugabe von NaOH entsteht das wasserlösliche Salz Natriumphenolat (Abb. 4.14).

Wenn am aromatischen Ring weitere funktionelle Gruppen stehen, die elektronenziehend auf das System wirken (z. B. Pikrinsäure, s. Abb. 4.13), dann schwächt das die OH-Bindung noch stärker. Als Folge nimmt die Säurestärke zu und der  $\text{pK}_s$ -Wert kann fast die Größenordnung der  $\text{pK}_s$ -Werte von Mineralsäuren erreichen. Aufgrund ihrer Azidität können Phenole im Vergleich zu Alkoholen leichter verestert und verethert werden.

Phenole bilden mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen intensiv gefärbte Komplexe, die man zu kolorimetrischen Bestimmungen (z. B. des Adrenalins), nutzen kann.

Zweiwertige Phenole mit OH-Gruppen in 1,2- und 1,4-Stellung (Brenzcatechin und Hydrochinon in Abb. 4.13) werden leicht oxidiert. Es entstehen **Chinone** (Abb. 4.15).

Das Chinon-Hydrochinon-Redoxsystem dient als Grundlage für die sog. **Chinhydron-Elektrode**, die in

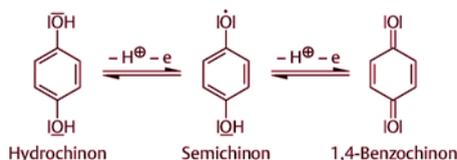


Abb. 4.15 Oxidation von Hydrochinon

der pH-Messtechnik als Arbeitselektrode verwendet wurde.

Die Eigenschaft der Chinone, leicht Elektronen reversibel abgeben zu können, macht sich auch die Natur bei biochemischen Redoxvorgängen zunutze. Die wegen ihrer weiten Verbreitung in der Natur Ubichinone genannten Biochinone sind als Coenzym Q als Elektronenüberträger in der Atmungskette in den Mitochondrien beteiligt.

Auch Vitamin E (oder  $\alpha$ -Tocopherol) ist ein in Pflanzen weit verbreitetes Phenol. Im menschlichen Körper erfüllt es offenbar verschiedene Funktionen. Besonders wichtig scheint seine Aufgabe als Fänger für Peroxid-Radikale zu sein, um so Membranen und andere oxidationsempfindliche Moleküle vor Schädigungen zu schützen.

Der Grundkörper Phenol hat der ganzen Stoffklasse seinen Namen gegeben. Gelegentlich wird auch heute noch von Carbonsäure gesprochen, da es bei der Leuchtgasgewinnung aus Steinkohle erhalten wurde und saure Eigenschaften aufwies. Phenol bildet farblose Kristalle mit einem typischen Geruch. Es wirkt hautätzend und ist oral eingenommen stark

toxisch. Die 5%ige Lösung kommt als Desinfektionsmittel zum Einsatz. Mitte des 19. Jahrhunderts war es das einzige bekannte Antiseptikum. Im 1. Weltkrieg kam es in den Lazaretten zum Einsatz. So entstand die Bezeichnung „Karbolsäure“ für die im Lazarett tätigen Schwestern. Auch andere Phenole wie meta-Kresol, Thymol, Guajacol oder Eugenol haben antiseptische Eigenschaften, weswegen sie in Gurgelmitteln oder Hustensaft zu finden sind.

#### 4.2.4 Die Ether

##### 4.2.4.1 Die physikalischen Eigenschaften

Ether sind nicht so hydrophil wie Alkohole und mischen sich vielfach nicht mit Wasser. Da sie keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, liegen ihre Siedepunkte deutlich unter denen der isomeren Alkohole (Tab. 4.8).

Da viele Ether eine größere Dichte als Luft haben, sammeln sie sich bei unkontrolliertem Ausströmen am Boden und können sich unbemerkt ausbreiten. Bei der Arbeit mit Ether ist deshalb größte Vorsicht geboten.

Ether können sowohl **symmetrisch** als auch **unsymmetrisch** gebaut sein, auch **cyclische** Ether sind bekannt (Tab. 4.9), als Reste R treten Alkyl- und Arylgruppen auf.

Tabelle 4.8

Siedepunkte und Molmassen im Vergleich			
Formel	Name	Molmasse	Sdp. °C
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	Butan-1-ol	74	118
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	Diethylether	74	35
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Pentan	72	36

Tabelle 4.9

Einige Beispiele für symmetrische, unsymmetrische und cyclische Ether			
	Formel	Name	Vorkommen/Anwendung
symmetrischer Ether	$\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$	Dimethylether, Methoxymethan	synthetische Zwecke, als Treibgas von Aerosolen
unsymmetrischer Ether		Vanillaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, Vanillin	Duftstoff der Vanilleschote
cyclischer Ether		Dioxan	sehr gutes Lösungsmittel

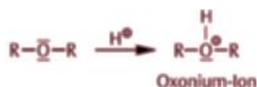


Abb. 4.16 Ether als Nucleophil

## 4.2.4.2 Die chemischen Reaktionen

Aufgrund der freien Elektronenpaare am Sauerstoff kann in Gegenwart starker Säuren ein Proton angelagert werden. Ether sind also sehr **schwache Brønsted-Basen**, in Wasser reagieren sie neutral. Man kann auch zeigen, dass am Sauerstoff nucleophile Eigenschaften auftreten (Abb. 4.16). Ether bilden in Gegenwart von Luftsauerstoff und bei Lichteinwirkung Peroxide, die zu ungewünschten Reaktionen führen und explosiv sind. Peroxide sind instabile, radikalisch zerfallende Verbindungen der allgemeinen Formel R–O–OH oder R–O–OR. Deshalb müssen Ether in dunklen Flaschen aufbewahrt werden.

**Klinischer Bezug**

Ether spielen vor allem als Lösungsmittel eine große Rolle im Labor.  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_3$  ist der bekannteste Ether und wird häufig auch einfach als „Ether“ und nicht als Diethylether oder Ethoxyethan bezeichnet. Diethylether diente lange Zeit als Narkosemittel, wird aber aufgrund seiner starken Nebenwirkungen (z. B. Erbrechen) nicht mehr verwendet.

**Check-up**

- ✓ **Rekapitulieren Sie die Einteilung der Alkohole und ihre wichtigsten Reaktionen. Verdeutlichen Sie sich z. B. die Produkte der Oxidation von primären, sekundären und tertiären Alkoholen.**
- ✓ **Machen Sie sich nochmal den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften klar (z. B. Änderung des Siedepunktes).**

## 4.3 Die Thiole und die Thioether

**Lerncoach**

In diesem Kapitel spielt das Element Schwefel eine wichtige Rolle. Wiederholen Sie daher noch einmal, welche Eigenschaften Sie aus der Stellung des Schwefels im Periodensystem im Hinblick auf den Atomradius, die Elektronegativität und die Oxidationsstufen ableiten können.

## 4.3.1 Der Überblick

Die **Thiole** (oder Thioalkohole)  $\text{R--S--H}$  sind die Schwefelanaloga der Alkohole  $\text{R--O--H}$ , die **Thioether**  $\text{R--S--R}$  die Analoga der Ether  $\text{R--O--R}$  (theion griech. Schwefel).

Formal können beide Stoffgruppen auch als Derivate des Schwefelwasserstoffs  $\text{H--S--H}$  aufgefasst werden (Tab. 4.10). Da der Atomradius von Schwefel größer als der von Sauerstoff und die Elektronegativität wesentlich geringer als beim Sauerstoff ist, ergeben sich deutliche Unterschiede in den Eigenschaften und im Reaktionsverhalten.

## 4.3.2 Die Thiole

## 4.3.2.1 Die physikalischen Eigenschaften

Thiole bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. Folglich haben sie niedrigere Siedepunkte als die entsprechenden Alkohole (Ethanol Sdp. 78 °C, Ethanthiol Sdp. 35 °C). Niedere Thioalkohole sind stark übelriechend und zudem toxisch.

## 4.3.2.2 Die chemischen Reaktionen

Thiole reagieren wie Schwefelwasserstoff **schwach sauer**. Die Säurestärke liegt über der der analogen Alkohole, da die S–H-Bindung mit einer Bindungsenergie von 348 kJ/mol schwächer als die O–H-Bindung (Bindungsenergie 463 kJ/mol) ist. Der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von Ethanol beträgt  $\text{pK}_\text{S} = 16$ , von Ethanthiol  $\text{pK}_\text{S} = 10,5$ . In Gegenwart von Basen bilden Thiole Salze. Die Quecksilbersalze sind schwer löslich.

Damit hängt auch die heute zum Teil noch gebräuchliche Bezeichnung Mercaptan zusammen (corpus mercurium captans lat. Quecksilber fällender Körper).

Tabelle 4.10

Einige Beispiele für Thiole und Thioether (* = stereogenes Zentrum)		
Formel	Name	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SH}$	Ethanthiol	in geringsten Spuren Aromakomponente
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$	Cysteamin	beteiligt an der enzymatischen Übertragung von Fettsäureresten, Bestandteil von Coenzym A
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}^* \\   \\ \text{CH}_2-\text{SH} \end{array}$	L-Cystein	proteinogene Aminosäure, zentrale Verbindung des Schwefel-Stoffwechsels
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{CH}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{SH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	D-Penicillamin D-2-Amino-3-methyl-3-sulfanyl-buttersäure	Chelatkomplexbildner mit $\text{Cu}^{2+}$ , Einsatz bei Morbus Wilson (s. u.) und Schwermetallvergiftungen
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}^* \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	L-Methionin	proteinogene Aminosäure, die als Methylgruppen-donator fungiert

### Die Bildung von Disulfiden

Das **Oxidationsverhalten** der Thiole ist dadurch charakterisiert, dass **zuerst die SH-Bindung** reagiert (anders als bei den Alkoholen, wo unter dem Einfluss der OH-Gruppe bei der Oxidation eine CH-Bindung gespalten wird). In Gegenwart von milden Oxidationsmitteln bilden sich **Disulfide** (Abb. 4.17) bzw. nach der neuen Nomenklatur Disulfane. Zu den milden Oxidationsmitteln gehören Luftsauerstoff und Halogene, ein starkes Oxidationsmittel ist z. B. Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ . Ein Maß für die Stärke des Oxidationsmittels ist das Redoxpotenzial (s. S. 72).

Die durch die Oxidation der Thioalkohole entstandenen Disulfidbrücken sorgen in Proteinen für die Erhaltung einer definierten Raumstruktur. Auch die Struktur der Haare wird vor allem durch Disulfidbrücken bestimmt. Durch Reduktionsmittel wie Ammoniumthioglycolat ( $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ ) können etwa 50% der Disulfidbrücken aufgespalten werden. Anschließend kann man den Haaren eine andere Struktur aufzwingen (Lockenwickler), die durch Oxidation der Thiole zu Disulfiden eine gewisse Zeit erhalten bleibt. Das ist der chemische Hintergrund der Dauerwelle. Eine temporäre Wasserwelle greift nur die Wasserstoffbrückenbindungen an.

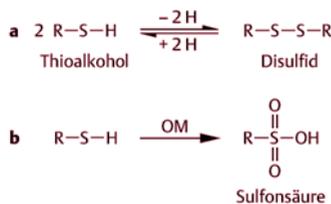


Abb. 4.17 Milde (a) und kräftige (b) Oxidation von Thiolen (OM = Oxidationsmittel)

### Die Bildung von Sulfonsäuren

In Gegenwart starker Oxidationsmittel entstehen aus Thioalkoholen **Sulfonsäuren** (s. Abb. 4.17). Es handelt sich hierbei um starke Säuren, die im Organismus jedoch nicht frei vorkommen. Einzige Ausnahme ist offenbar das **Taurin**, denn es wurde im Stierharn als freie Sulfonsäure nachgewiesen. Es entsteht aus der Cysteinsulfonsäure (Oxidationsprodukt des Cysteins) durch Decarboxylierung. Die Cysteinsulfonsäure ist ebenfalls das Zwischenprodukt bei der Bildung von „Sulfo-pyruvat“ durch Transaminierung (Abb. 4.18). Diese sehr reaktionsfreudige Verbindung wird zum Aufbau von PAPS (3'Phosphoadenosyl-5'-phosphosulfat) benötigt, das wiederum das Übertragen von Sulfatgruppen übernimmt.

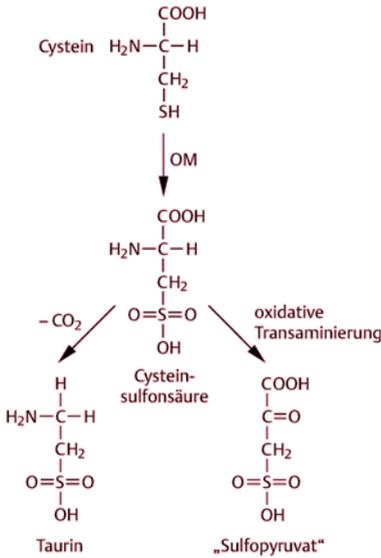


Abb. 4.18 Die kräftige Oxidation von Cystein und Folgereaktionen (OM = Oxidationsmittel)

Ersetzt man die OH-Gruppe in den Sulfonsäuren durch eine NH<sub>2</sub>-Gruppe, entstehen Sulfonsäureamide, die als Sulfonamide eine große Rolle in der Pharmakologie spielen. Sie werden u. a. als Antibiotika und Antidiabetika eingesetzt.

**Klinischer Bezug**

Die Thiole sind auch gute Komplexbildner, z. B. für Cu<sup>2+</sup>. Deshalb werden sie beim Morbus Wilson, einer erblichen Krankheit, bei der es zu einer erheblichen Kupferanreicherung im Gewebe kommt eingesetzt. Bei Schwermetallvergiftung ist Dithioglycerin (BAL) besonders gut als Gegenmittel geeignet. Ursprünglich wurde es als Gegenmittel für arsenhaltige Kampfstoffe entwickelt (Abb. 4.19).

Die Komplexbildung hat auch physiologische Bedeutung für katalytische Mechanismen, z. B. bei den Eisen-Schwefel-Proteinen. In Transkriptionsfaktoren wie den Zink-Finger-Proteinen werden durch Chelatisierung von Metallionen bestimmte Strukturmerkmale aufrecht erhalten.

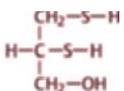


Abb. 4.19 Dithioglycerin

**4.3.3 Die Thioether**

Thioether sind in der Biochemie als **Methylgruppenüberträger** bedeutsam. Sie sind schwach basisch, aber stark nucleophil und können also Sulfoniumsalze bilden (Abb. 4.20). S-Adenosylmethionin, ein Sulfoniumion, wird im Körper als Zwischenprodukt aus der essenziellen Aminosäure Methionin gebildet. Es kommt in praktisch allen Körpergeweben und -flüssigkeiten vor und ist als Überträger von Methylgruppen an zahlreichen Stoffwechselreaktionen beteiligt (z. B. Synthese, Aktivierung und/oder Abbau von Hormonen und Neurotransmittern, Abb. 4.21).

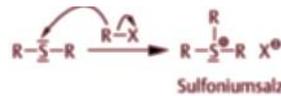


Abb. 4.20 Die Bildung von „aktivem Methyl“

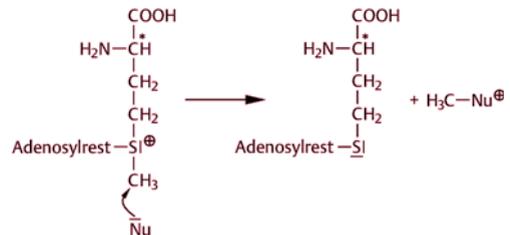


Abb. 4.21 S-Adenosylmethionin als Methylgruppenüberträger (Nu = Nucleophil)

Das Schwefelatom kann im Gegensatz zum Sauerstoffatom in Ethern stufenweise zu Sulfoxiden und zu Sulfonen oxidiert werden (Abb. 4.22), die als Lösungsmittel verwendet werden. Auch Bis(2-chlorethyl)-sulfid (Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl) ist ein starkes Alkylierungsmittel mit zerstörender Wirkung auf Haut, Schleimhäute und Augen. Es wurde als Kampfstoff im 1. Weltkrieg eingesetzt. Thioether sind aber auch Geruchsstoffe vieler natürlicher Aromen (z. B. Kaffee, Spargel, Knoblauch, Zwiebel).

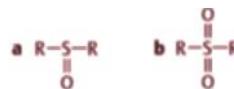


Abb. 4.22 Sulfoxide (a) und Sulfone (b)



### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie die allgemeine Strukturformel von Thiolen und Thioethern und einige einfache Beispiele (s. Tab. 4.10).
- ✓ Machen Sie sich nochmals das Oxidationsverhalten der Thiole klar.

## 4.4 Die Amine



### Lerncoach

Amine und Aminosäuren (s. Kap. 5) sind sich in ihrer Struktur sehr ähnlich. Das Verständnis der Eigenschaften und Reaktionen der Amine ist daher eines Ihrer Fundamente für das Verständnis der Aminosäuren und damit auch der Biochemie.

### 4.4.1 Die Einteilung

Amine kann man als die organischen Derivate des Ammoniaks auffassen, so erklärt sich auch ihre Bezeichnung. Die Einteilung in **primäre, sekundäre** und **tertiäre Amine** ist anders als bei den bisher besprochenen Stoffklassen. Man richtet sich nicht nach dem Kohlenstoffatom, an dem die funktionelle Gruppe steht, sondern nach dem Substitutionsgrad der Wasserstoffatome im Ammoniak (Abb. 4.23, Tab. 4.12). Die Bezeichnung **quartär** wird für **vollständig substituierte Ammonium-Ionen** verwendet. Für R können Alkyl- oder Arylreste stehen.

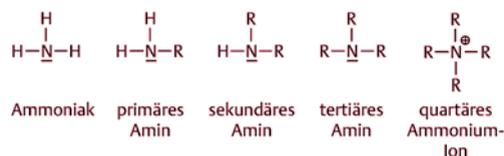


Abb. 4.23 Die Einteilung in primäre, sekundäre, tertiäre Amine und quartäre Ammonium-Ionen

### 4.4.2 Die physikalischen Eigenschaften

Die primären aliphatischen Amine sind Gase (1 oder 2 C), Flüssigkeiten (3 bis 11 C) oder Feststoffe. Da intermolekular Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, sind die Siedepunkte höher als nach der Molmasse zu erwarten wäre. Mit steigender Molmasse ändert sich der Geruch von ammoniakartig über

fischartig zu geruchlos. Die Löslichkeit der aliphatischen Amine nimmt mit steigender Molmasse und steigendem Substitutionsgrad ab.

### 4.4.3 Die chemischen Reaktionen

#### 4.4.3.1 Säure-Base-Reaktionen

Wässrige Lösungen von Aminen reagieren **basisch** (Tab. 4.11), d. h., sie lagern ein Proton an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an:



Alkylamine sind aufgrund des +I-Effektes (s. S. 117) der Alkylgruppen sogar stärkere Basen als Ammoniak. Dieser Trend setzt sich bei Dialkylaminen fort. Die Basizität tertiärer Amine ist mit der von Ammoniak vergleichbar. Das hängt damit zusammen, dass die Basizität nicht nur durch die Elektronendichte am N-Atom, sondern auch durch die Solvatation des entstehenden Ions bestimmt wird.

Aromatische Amine haben eine geringere Basizität, da das freie Elektronenpaar der Aminogruppe in Konjugation mit der  $\pi$ -Elektronenwolke des aromatischen Rings tritt (s. S. 92).

Mit Säuren bilden die Amine Salze (Abb. 4.24). Diese Ammoniumsalze sind gut wasserlöslich. Durch starke Basen lässt sich das Amin aus dem Salz wieder freisetzen.

Aufgrund des freien Elektronenpaares sind Amine nucleophil bzw. Lewis-Basen. So kann Methylamin



Abb. 4.24 Die Salzbildung der Amine

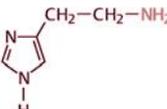
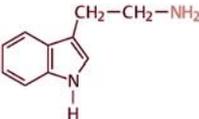
Tabelle 4.11

#### pK<sub>B</sub> - Werte einiger Amine

Name	pK <sub>B</sub> -Wert
Dimethylamin	3,29
Ethylamin	3,33
Methylamin	3,36
Trimethylamin	4,26
<b>Ammoniak</b>	<b>4,75</b>
Anilin	9,42

Je kleiner der pK<sub>B</sub>-Wert desto größer ist die Basizität des Amins!

Tabelle 4.12

Beispiele für verschiedene Amine			
	Formel	Name	Vorkommen/ Verwendung
primäre Amine	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	Methylamin	in kleinen Mengen im Urin, wasserlösliche Salze des Methylamins z. B. in Algen
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Ethylamin	synthesechemisch bedeutsam
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Ethanolamin/2-Amino-ethan-1-ol (Colamin)	Bestandteil des Phosphatids Kephalin
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Putrescin/ 1,4-Diamino-butan	Bestandteile der sog. Leichengifte (Ptomaine), Decarboxylierungsprodukte von Ornithin und Lysin
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Cadaverin/1,5-Diamino-pentan	
		Anilin	Vorstufe von Farbstoffen und Pharmaka
		Histamin	biogenes Amin, das durch die Decarboxylierung von Histidin entsteht, kommt in den Granula v. a. der Mastzellen vor, außerdem z. B. im Bienengift und Nesselgift der Brennnessel, Mitauslöser allergischer Reaktionen
		Tryptamin	biogenes Amin, das durch die Decarboxylierung von Tryptophan entsteht, stimuliert die Kontraktion der glatten Muskulatur, bei Pflanzen wachstumsfördernd
sekundäres Amin	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$	Dimethylamin	breite synthesechemische Anwendung, Zersetzungsprodukt von Eiweißen
tertiäres Amin	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	Trimethylamin	widerwärtig fisch- oder tranartig riechendes Gas, bestimmt den Geruch von Heringslake
quartäre Ammonium-Verbindung	$\left[ \text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \right]$	R = H: Cholin R = $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$ : Acetylcholin	Cholin – Bestandteil des Phosphatids Lecithin Acetylcholin ist ein wichtiger Neurotransmitter, wirkt außerdem blutdrucksenkend und gefäßerweiternd

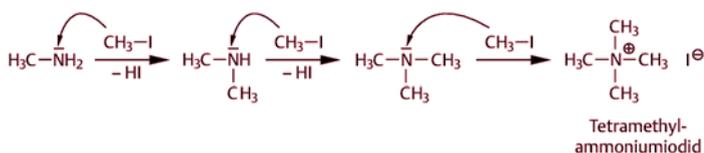
mit geeigneten Alkylierungsmitteln wie Methyljodid vollständig alkyliert werden (Abb. 4.25).

Darauf beruht auch die Giftigkeit der Alkylhalogenide. Sie reagieren mit nucleophilen Gruppen im Organismus, wie z. B.  $\text{NH}_2^-$ , aber auch SH-Gruppen, die in vielen biochemisch bedeutsamen Molekülen vorhanden sind.

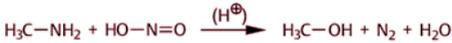
#### 4.4.3.2 Reaktionen mit salpetriger Säure

Salpetrige Säure  $\text{HNO}_2$  reagiert in stark saurer Lösung mit Aminen (Abb. 4.26). Bei der Umsetzung primärer aliphatischer Amine entstehen unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser Alkohole. Diese Reaktion hatte für die quantitative Bestimmung von Aminosäuren eine Bedeutung, da man aus der gasvolumetrischen

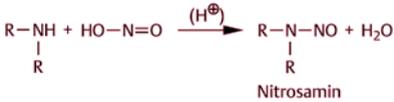
Abb. 4.25 Die vollständige Alkylierung von Methylamin (HI = Iodwasserstoff,  $\text{CH}_3\text{-I}$  = Methyljodid)



Reaktion mit einem aliphatischen primären Amin:



Reaktion mit einem aliphatischen und aromatischen sekundären Amin:



Reaktion mit einem aromatischen primären Amin:

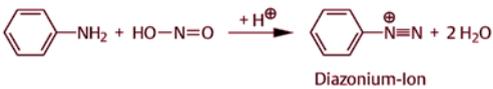


Abb. 4.26 Die Reaktion von  $\text{HNO}_2$  (salpetriger Säure) mit Aminen

Messung des entstehenden Stickstoffs auf die Masse an Aminosäure schließen konnte (van-Slyke-Reaktion).

Sekundäre Amine bilden mit salpetriger Säure ausgesprochen kanzerogene Nitrosamine. Dies sollte man beim Genuss großer Mengen gepökelten Fleisches bedenken. Diese Einführung einer NO-Gruppe bezeichnet man als Nitrosierung. Die mit aromatischen Aminen entstehenden Diazoniumverbindungen sind wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Azofarbstoffen, die auch als Indikatoren Verwendung finden.

Aliphatische tertiäre Amine setzen sich nicht mit salpetriger Säure um.



Hier können Sie Ihre Stöchiometriekenntnisse auffrischen: 1 Gramm einer glycinhaltigen Probe wird mit salpetriger Säure umgesetzt. Es werden 11,2 ml Stickstoff aufgefangen (Normbedingungen werden angenommen). Wie viel Glycin befand sich in der Probe? Geben Sie auch den Massenanteil von Glycin an (Lösung s. S. 202)!

#### Klinischer Bezug

Bei der Decarboxylierung von Aminosäuren entstehen **biogene Amine** (Abb. 4.27 und Tab. 4.12), sie spielen als Hormone und in der Neurochemie eine große Rolle. Sie kommen als natürliche Inhaltsstoffe in vielen Lebensmitteln wie Käse, Sauerkraut oder Wein vor. Tyramin bewirkt u. a. eine Blutdruckerhöhung durch Kontraktion der glatten Muskulatur von Blutgefäßen.

Aus Tyrosin werden die Hormone Adrenalin und Noradrenalin gebildet. In Stresssituationen wird vermehrt Adrenalin ausgeschüttet, um die Leistungsfähigkeit des Organismus zu steigern.

Amphetamine wirken ebenfalls sympathomimetisch. Sie bewirken Euphorie, überhöhtes Selbstvertrauen sowie gesteigerte Aktivität und werden deshalb auch als Dopingmittel verwendet. Bei wiederholter Anwendung tritt sehr schnell Abhängigkeit ein. DOM – auch als STP (Serenity-Tranquility-Peace) bekannt – war ursprünglich zur Behandlung psychisch Kranker bestimmt. Die starke halluzinogene Wirkung führte jedoch zu Psychosen und längeren Phasen völliger Verwirrung. Amphetamin hat neben der halluzinogenen auch aufputschende Wirkung.

Nach der Einnahme von Ecstasy steigen der systolische Blutdruck und die Herzfrequenz an, der Pupillendurchmesser erweitert sich, es kann auch zu einer akuten Hepatitis kommen.

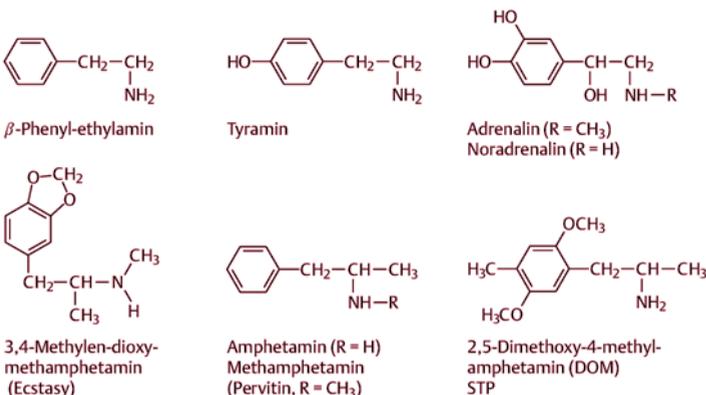


Abb. 4.27 Einige klinisch interessante Amine

**Check-up**

- ✓ Rekapitulieren Sie die Einteilung in primäre, sekundäre und tertiäre Amine.
- ✓ Machen Sie sich auch nochmal die Abstufung der Basizität von Aminen an einfachen Beispielen klar.

**4.5 Die Aldehyde und die Ketone****Lerncoach**

- Viele Aldehyde und Ketone haben biochemische Relevanz. Deshalb ist das Verständnis der Eigenschaften und Reaktionen von Carbonylverbindungen wichtig.
- Um die Reaktionen an der Carbonylgruppe zu verstehen, sollten Sie die Begriffe nucleophil und elektrophil sowie die Addition und die Eliminierung als wichtige Reaktionsmechanismen kennen. Schlagen Sie ggf. ab S. 116 nach.

**4.5.1 Der Überblick**

Aldehyde und Ketone (Abb. 4.28) werden häufig auch als Carbonylverbindungen im engeren Sinn bezeichnet. Sie tragen als funktionelle Gruppe die **Carbonylgruppe**  $>C=O$ , die auch für Carbonsäuren charakteristisch ist. Carbonsäuren unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten von Aldehyden und Ketonen, da unmittelbar an der  $>C=O$ -Gruppe eine OH-Gruppe gebunden ist. Sie werden deshalb in einem separaten Kapitel besprochen (s. S. 150).

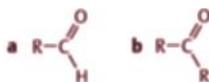


Abb. 4.28 Aldehyde (a) und Ketone (b)

**4.5.2 Die Einteilung**

Der Name Aldehyd leitet sich von **Alcohol dehydrogenatus** ab und erinnert daran, dass Aldehyde durch Oxidation (Dehydrierung) primärer Alkohole entstehen. Die Bezeichnung Keton geht auf Aceton als einen wichtigen Vertreter dieser Stoffgruppe zurück. Die organischen Reste R können sowohl Alkyl- als auch Arylgruppen sein, nur beim Formaldehyd ist  $R = H$ . Auch für Aldehyde und Ketone existieren Trivialnamen und systematische Bezeichnungen nebeneinander (Tab. 4.14).

**4.5.3 Die physikalischen Eigenschaften**

Aldehyde und Ketone bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen aus und haben deshalb einen deutlich niedrigeren Siedepunkt als ihre Reduktionsprodukte, die entsprechenden Alkohole. Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz haben sie ein Dipolmoment, das für eine gewisse Aggregation sorgt. Folglich sind die Siedepunkte wiederum höher als die der vergleichbaren Kohlenwasserstoffe (Tab. 4.13). Niedere Aldehyde und Ketone lösen sich aufgrund des Dipolmoments gut in Wasser. Bei großen organischen Resten überwiegt jedoch ihr hydrophober Charakter.

**4.5.4 Die chemischen Reaktionen****4.5.4.1 Die Carbonylgruppe**

Zum Verständnis der chemischen Reaktionen der Carbonylverbindungen müssen wir uns genauer mit ihrer funktionellen  $>C=O$ -Gruppe beschäftigen. Das C-Atom der Gruppe ist wegen der Doppelbindung **sp<sup>2</sup>-hybridisiert**. Das bedeutet, dass alle mit dem C-Atom verknüpften Atome in einer Ebene liegen. Zwischen den Bindungen spannt sich ein Winkel von ca. 120° auf. Während eine C=C-Doppelbindung allein keine Polarisierung aufweist, ist die **C=O-Bindung** wegen der unterschiedlichen Elektronegativi-

**Tabelle 4.13**

Vergleich der Siedepunkte							
Verbindung	Stoffklasse	Molmasse	Sdp. [°C]	Verbindung	Stoffklasse	Molmasse	Sdp. [°C]
CH <sub>3</sub> -CHO	Aldehyd	44	20	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	Keton	58	56
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	gesättigter Kohlenwasserstoff	44	-42	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>3</sub>	gesättigter Kohlenwasserstoff	58	-10
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	ungesättigter Kohlenwasserstoff	42	-48	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	ungesättigter Kohlenwasserstoff	56	-7
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	Alkohol (primär)	48	78	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-OH	Alkohol (sekundär)	60	82

Tabelle 4.14

Einige Beispiele für Aldehyde und Ketone		
Formel	Bezeichnung	Vorkommen/Verwendung
	Methanal/Formaldehyd	Einsatz zur Desinfizierung und Konservierung stark eingeschränkt wegen des Verdachts kanzerogener Wirkung
	Ethanal/Acetaldehyd	nachweisbares Zwischenprodukt im Stoffwechsel
	Propenal/Acrolein	entsteht bei starkem Erhitzen von Fett
	Benzaldehyd	künstliches Bittermandelöl
	Salicylaldehyd	wichtiges Zwischenprodukt in der Arzneimittelindustrie
	Propanon/Aceton	pathologisches Vorkommen im Urin bei Diabetes mellitus
	Methyl-phenyl-keton/ Acetophenon	aufgrund des süßen Geruchs z. B. zur Parfümierung
	Cyclohexanon	wichtiges Lösungsmittel

tät des Sauerstoff- und Kohlenstoffatoms **stark polar**. Diese Polarisierung wirkt sich auf die  $\pi$ -Bindung stärker als auf die  $\sigma$ -Bindung aus.

Das elektroneivere **Sauerstoffatom** trägt also eine **negative Partialladung**, das **Kohlenstoffatom** eine **positive Partialladung** (Abb. 4.29). Durch diese Polarisierung kann das Kohlenstoffatom als elektrophiles Zentrum von nucleophilen Partnern, das Sauerstoffatom als nucleophiles Zentrum von elektrophilen Partnern angegriffen werden. Durch elektronenziehende Substituenten an der Carbonylgruppe, die also einen -I- oder -M-Effekt haben, wird die Positivierung des Kohlenstoffatoms vergrößert, damit steigt auch die Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Elektronenschiebende Substituenten verringern die Aktivität. Deshalb sind Ketone weniger reaktiv als Aldehyde, da durch den +I-Effekt der Alkylgruppen die positive Partialladung abgeschwächt wird. Die Reaktivität der Carbonylverbindungen gegenüber nucleo-

philen Reagenzien wird häufig einfach als **Carbonylaktivität** bezeichnet.

#### 4.5.4.2 Der Reaktionsmechanismus eines nucleophilen Angriffs

Der erste Schritt eines nucleophilen Angriffs ist immer eine Addition und läuft immer nach dem gleichen Schema ab. Verfügt das angreifende Nucleophil

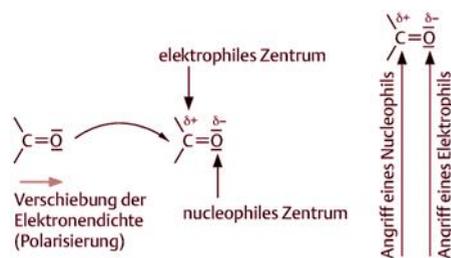
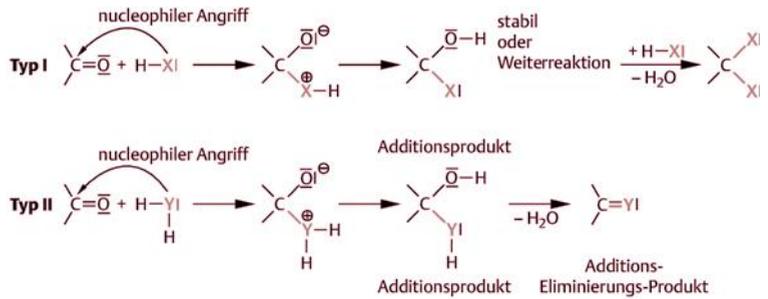


Abb. 4.29 Die Polarisierung der Carbonylgruppe und die reaktiven Zentren

Abb. 4.30 Schema des Angriffs eines Nucleophils



H-X über nur ein bewegliches H-Atom, bleibt die Reaktion auf dieser Stufe stehen oder die OH-Gruppe wird durch den Angriff eines zweiten Moleküls H-X substituiert. Hat das Nucleophil jedoch mindestens zwei H-Atome, kann aus dem Additionsprodukt häufig noch Wasser eliminiert werden (Abb. 4.30).

Bei geringer Carbonyllaktivität (also bei geringer Polarisierung der >C=O-Gruppe) kann durch Säurekatalyse eine Reaktion in Gang gebracht werden. Dabei reagiert das elektrophile Proton zuerst mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom (I in Abb. 4.31). Durch die Elektronegativität des Sauerstoffatoms verschiebt sich die Elektronenwolke der Doppelbindung bis zum Sauerstoff, sodass man auch von der Struktur eines Carbo-kations (II in Abb. 4.31) ausgehen kann.

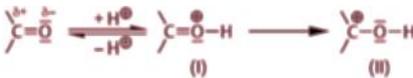


Abb. 4.31 Die Erhöhung der Carbonyllaktivität durch Säurekatalyse

#### 4.5.4.3 Die biochemisch wichtigen Carbonylreaktionen

##### Reaktion mit O-Nucleophilen

Die Reaktion mit Wasser und Alkoholen, die auf Grund der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom nucleophilen Charakter haben, läuft nach dem Schema des Typs I ab. (Abb. 4.32).

Es entstehen aus Aldehyden bzw. Ketonen mit Wasser Hydrate, die gewöhnlich instabil sind. Unter Eliminierung von Wasser bildet sich das Ausgangs-

produkt zurück. Stark elektronenziehende Substituenten sorgen in speziellen Fällen für eine Stabilität der Hydrate (Abb. 4.32).

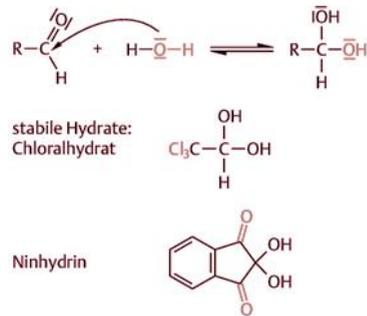


Abb. 4.32 Die Addition von Wasser an einem Aldehyd und Beispiele für stabile Hydrate

Die Addition von Alkohol führt zu Halbacetalen, bei Ketonen zu Halbketalen. In saurer Lösung ist eine Weiterreaktion möglich, es erfolgt eine Substitution der OH-Gruppe zu Vollacetalen (Vollketalen) (Abb. 4.33).

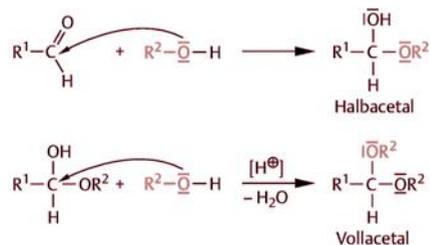


Abb. 4.33 Die Bildung von Halb- und Vollacetalen

Die Bildung der Halb- und Vollacetale spielt bei den Kohlenhydraten eine große Rolle.

#### MERKE

Die Bindung in den Halb- und Vollacetalen erinnert sehr an eine Etherbindung. Sie unterscheidet sich von dieser aber grundsätzlich durch ihre leichte Spaltbarkeit in Gegenwart von Säuren.



Die Carbonylreaktionen werden gern geprüft. Für die wichtigsten Reaktionen sollten Sie deshalb die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte (auch die entsprechenden Formeln) wiedergeben können. Das gilt ganz besonders für die Halb- und die Vollacetalbildung sowie die Aldolreaktion und die Transaminierung. Schreiben Sie sich diese Reaktionen entweder allgemein oder mit einfachen Verbindungsbeispielen auf.

Nach Mechanismen wird meist nicht direkt gefragt, aber vielleicht fällt es Ihnen leichter, die Reaktionsprodukte anzugeben, wenn Sie sie aus dem Mechanismus ableiten.

#### Reaktion mit N-Nucleophilen

Der Reaktionstyp II, bei dem sich der Addition eine Eliminierung anschließt, wird vor allem bei der Reaktion der Aldehyde und Ketone mit N-nucleophilen Teilchen beobachtet. So reagieren Aldehyde und Ketone mit primären Aminen nicht nur zu einem Additionsprodukt, sondern unter Wasserabspaltung entstehen Azomethine. Sie werden auch als Schiff'sche Basen bezeichnet und gehören wegen der  $>C=N$ -Gruppe zu den Iminen (Abb. 4.34).

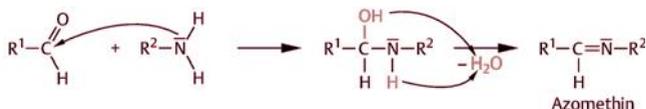


Abb. 4.34 Die Bildung von Azomethin

Auch sekundäre Amine addieren sich nucleophil an das Carbonylkohlenstoffatom. Das entstehende Additionsprodukt hat jedoch am Stickstoffatom kein abspaltbares Proton mehr. So kann eine Weiterreaktion nur dann erfolgen, wenn am  $\alpha$ -C-Atom der Carbonylverbindung ein Proton vorhanden ist. Dann kann es unter Wasserabspaltung zur Bildung eines Enamins (Dialkylaminoalkens) kommen (Abb. 4.35).

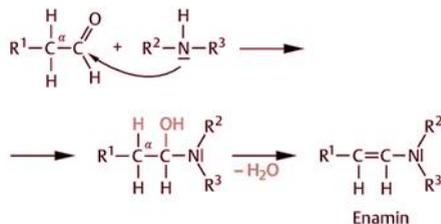


Abb. 4.35 Die Bildung eines Enamins

#### Transaminierung

Die Reaktion primärer Amine mit Carbonylverbindungen hat bei der Übertragung der Aminogruppe auf Ketocarbonsäuren in der Biochemie eine große Bedeutung. Ein entsprechendes Beispiel für die Reaktion mit der Aminosäure Alanin, die man als primäres Amin auffassen kann, finden Sie in Abb. 4.36.

Alanin reagiert mit dem enzymgebundenen Pyridoxalphosphat über die Aldehydgruppe zum Azome-

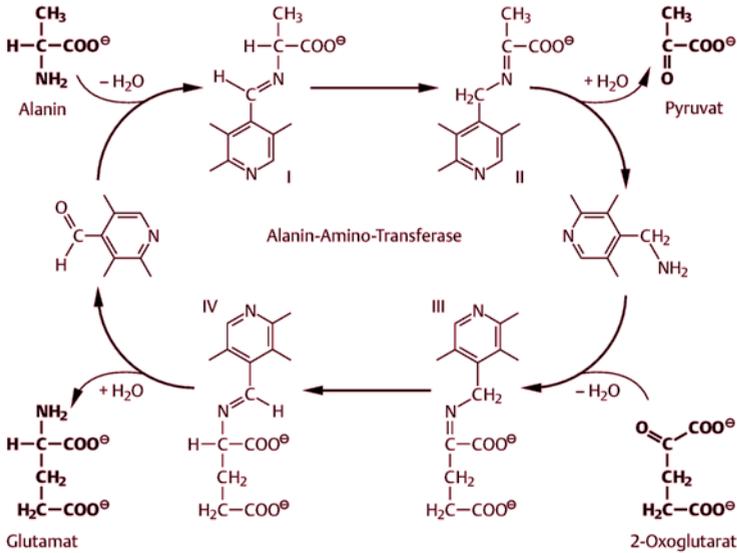


Abb. 4.36 Transaminierung

4

thin I, das in die tautomere Form II übergeht. Durch Hydrolyse entstehen das Anion der Brenztraubensäure, das Pyruvat, und das Pyridoxaminphosphat, das am Enzym gebunden bleibt. Dieses reagiert mit dem 2-Oxoglutarat, dem Anion der 2-Oxoglutarinsäure wiederum zu einem Azomethin III, aus dessen tautomerer Form IV durch Hydrolyse das Anion der Glutaminsäure freigesetzt wird. Der Zyklus kann dann von vorn beginnen.

#### Reaktion mit C-Nucleophilen

Auch C-Nucleophile können an Carbonylverbindungen addiert werden. Diese C-Nucleophile zeichnen sich dadurch aus, dass die Abspaltung eines Protons von einem C-Atom möglich ist. Dazu müssen in unmittelbarer Nachbarschaft zu dieser C-H-Bindung elektronenziehende Substituenten stehen. Dann sind die Verbindungen C-H-acid.

Die Azidität von Aceton ist äußerst gering ( $pK_s=24$ ), im Acetylaceton ist die Abspaltung eines Protons schon leichter möglich ( $pK_s=9$ ) (Abb. 4.37).

In Gegenwart von Basen gelingt die Abspaltung eines Protons auch aus einfachen Aldehyden oder Ketonen. Dann kann eine Additions-Eliminierungsreaktion ablaufen. Da das Additionsprodukt sowohl ein Aldehyd als auch ein Alkohol ist, wird es als Aldol bezeichnet. (Abb. 4.38).

Die Aldolreaktion bildet die Grundlage für den biochemischen Aufbau von C-C-Ketten. Wegen der typischen Gleichgewichtssituation kann sie auch in umgekehrter Richtung verlaufen. Dadurch können Zuckermoleküle wie Fructose in kleinere Bruchstücke wie Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton aufgespalten werden. Der Aufbau von Fructose aus diesen Bruchstücken ist aber selbstverständlich auch möglich.

#### 4.5.4.4 Die Keto-Enol-Tautomerie

Für das bei der Deprotonierung von Acetylaceton entstehende Carbanion (s. Abb. 4.37) sind mesomere Grenzstrukturen möglich, die nicht nur die erhöhte Azidität, sondern auch die Entstehung unterschiedlicher Protonierungsprodukte erklären (Abb. 4.39). Es entstehen zwei Konstitutionsisomere, ein Keton und ein Enol (die Hydroxygruppe steht an einer

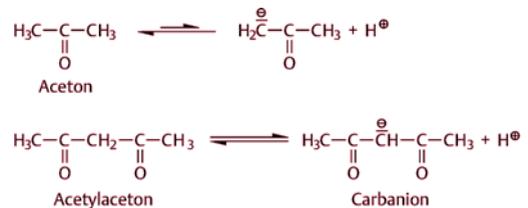
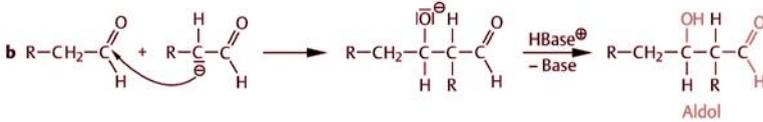
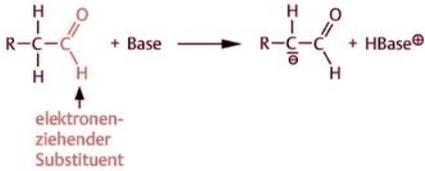


Abb. 4.37 C-H-Azidität von Aceton und Acetylaceton

## a Bildung des C-Nucleophils:



## c Eliminierung von Wasser

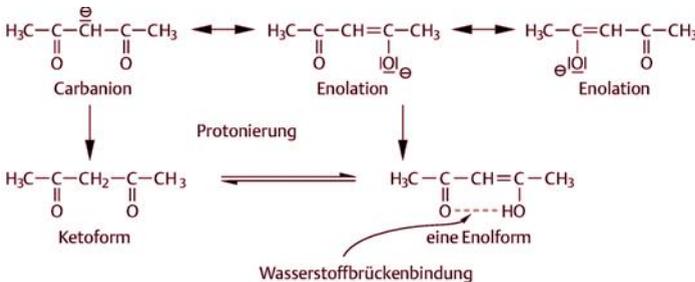
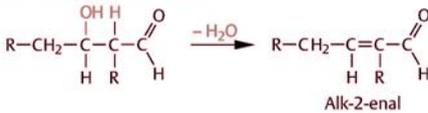


Abb. 4.38 Die Bildung eines Aldols und die anschließende Eliminierung von Wasser

Abb. 4.39 Mesomere und tautomere Formen bei Dicarboxylverbindungen

C=C-Doppelbindung). Beide isomeren Strukturen stehen miteinander im Gleichgewicht, die Strukturen unterscheiden sich durch die Lage der Doppelbindung und die Stellung eines Protons. Diese spezielle Form der Isomerie bezeichnet man als Tautomerie, im vorliegenden Fall als Keto-Enol-Tautomerie. Einfache Aldehyde und Ketone haben einen verschwindend geringen Enol-Anteil. Wenn sich aber konjugierte Doppelbindungssysteme herausbilden können oder durch Wasserstoffbrücken eine zusätzliche Stabilisierung eintritt, steigt der Enolanteil. Das **Tautomeriegleichgewicht** ist in jedem Fall **vom Lösungsmittel** und **von der Temperatur abhängig**. Reines, flüssiges Acetylaceton liegt zu etwa 24% in der Keto-Form, zu 76% in der Enol-Form vor.

## 4.5.4.5 Die Redoxreaktionen

Aldehyde unterscheiden sich in ihrem Redoxverhalten von den Ketonen.

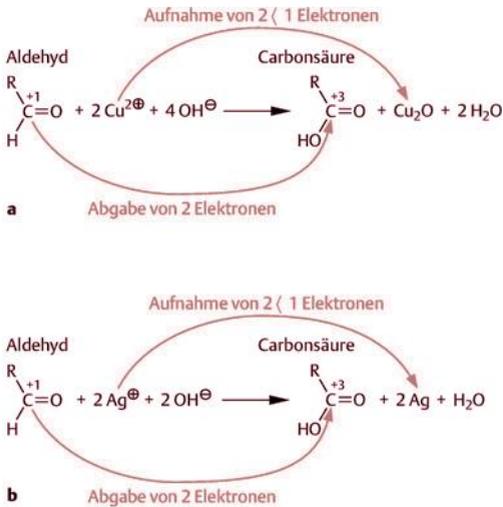
**MERKE**

Aldehyde können zu Carbonsäuren oxidiert werden. Bei Ketonen ist eine Oxidation unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts nicht möglich.

So kann sehr leicht durch Reaktion mit Oxidationsmitteln zwischen Aldehyden und Ketonen unterschieden werden. Geeignete Oxidationsmittel sind

- **Fehlingsche Lösung:** Es handelt sich um eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und eine alkalische Lösung von Kaliumnatriumtartrat, dem Kalium-, Natriumsalz der Weinsäure. Die Tartrationen bilden mit  $\text{Cu}^{2+}$  einen Komplex und verhindern den Ausfall von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

- **Tollens-Reagens** ist eine ammoniakalische Silbernitratlösung. Durch Reduktionsmittel wie die  $\text{Cu}^{2+}$ - oder die  $\text{Ag}^+$ -Ionen zu Kupfer(I)-oxid bzw. Silber reduziert werden (Abb. 4.40).



**Abb. 4.40** Reaktion eines Aldehyds mit Fehling-Lösung (a) und Tollens-Reagens (b)

### Klinischer Bezug

Beim Fasten, Hungern, im Rahmen eines Diabetes mellitus, bei acetonämischem Erbrechen und beim hypochlorämischen Syndrom kommt es zur verstärkten Bildung von Ketonkörpern (Sammelbegriff für Aceton, Acetessigsäure und  $\beta$ -Hydroxybuttersäure). Der erhöhte Acetongehalt kann im Urin, im Blut und in der Atemluft (Obstgeruch!) festgestellt werden.



### Check-up

- ✓ **Machen Sie sich nochmals klar, warum Carbonylverbindungen verhältnismäßig reaktiv sind.**
- ✓ **Verdeutlichen Sie sich die Begriffe nucleophiler Angriff und nucleophiles Teilchen.**

## 4.6 Die Carbonsäuren und deren Derivate



### Lerncoach

**Carbonsäuren und deren Derivate gehören zu den Topthemen der Physikumsfragen im Teil Chemie und Biochemie. Lernen Sie daher die wichtigsten Carbonsäuren und deren Derivate auswendig. Merken Sie sich auch die in der Biochemie üblichen Namen der Anionen.**

### 4.6.1 Der Überblick

Carbonsäuren und ihre Derivate spielen eine große Rolle im Stoffwechsel und sind in der Natur weit verbreitet (Abb. 4.41).

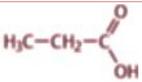
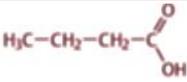
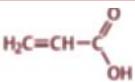
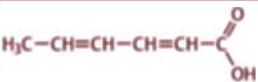
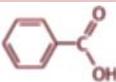
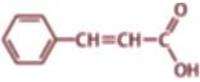
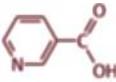


**Abb. 4.41** Carbonsäuren (a) und Carbonsäurederivate (b)

### 4.6.2 Die Eigenschaften der Carbonsäuren

Carbonsäuren  $\text{R}-\text{COOH}$  enthalten die **Carboxylgruppe  $-\text{COOH}$  als funktionelle Gruppe**. Der Rest kann aliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein. Da auch mehrere Carboxylgruppen vorhanden sein können, unterteilt man in **Mono-, Di-, Tricarbonsäuren** etc. (Tab. 4.15, Tab. 4.16). In Abhängigkeit von weiteren funktionellen Gruppen spricht man auch von **Hydroxy-, Keto-** (Tab. 4.17) oder **Aminocarbonsäuren**. Aufgrund der Bedeutung der letztgenannten Carbonsäuren für den Aufbau der Proteine werden sie auch erst in diesem Zusammenhang besprochen. Längerkettige Carbonsäuren sind Bausteine der Fette (s. S. 186) und Wachse (s. S. 188). Deshalb werden die Carbonsäuren mit 4 und mehr C-Atomen oft als **Fettsäuren** bezeichnet. Weitere Informationen zu den Fettsäuren finden Sie auf S. 186. In den Tab. 4.15 und Tab. 4.16 werden einige kurzkettige Carbonsäuren vorgestellt. Da bei physiologischen Bedingungen viele dieser Säuren als Anionen vorliegen, wird in der Biochemie häufig nur die Bezeichnung der Salze benutzt. Deshalb ist diese mit aufgenommen worden.

Tabelle 4.15

Einige Beispiele für Monocarbonsäuren		
Formel	Name der Säure und Name des Salzes	Vorkommen/Verwendung
<b>gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren</b>		
	Ameisensäure/Methansäure <i>Formiat</i>	in Giftsekreten von Ameisen, in Brennnesseln und Tannennadeln
	Essigsäure/Ethansäure <i>Acetat</i>	Herstellung ist seit der Antike bekannt, breite Anwendung im Haushalt, in der Industrie und Medizin
	Propionsäure/Propansäure <i>Propionat</i>	für synthetische Zwecke, Einsatz als Konservierungsmittel nicht mehr erlaubt
	Buttersäure/Butansäure <i>Butyrat</i>	entsteht bei der Autoxidation des Milchfetts, extrem unangenehmer Geruch
<b>ungesättigte aliphatische Monocarbonsäuren</b>		
	Acrylsäure/Prop-2-ensäure <i>Acrylat</i>	antibiotischer Wirkstoff in Grün- und Rotalgen
	Sorbinsäure/(E), (E)-Hexa-2,4-diensäure <i>Sorbat</i>	in Vogelbeeren, als Konservierungsmittel zugelassen
<b>aromatische und heterocyclische Monocarbonsäuren</b>		
	Benzoesäure <i>Benzoat</i>	in Heidel- und Preiselbeeren, als Konservierungsmittel zugelassen
	Zimtsäure	Metabolit von Phenylalanin
	Nicotinsäure/ Pyridin-3-carbonsäure	in Hefen, Früchten, Muskelfleisch, Milch, als Amid Bestandteil von Coenzymen (s. S. 160)

#### 4.6.2.1 Die physikalischen Eigenschaften

Das azide H-Atom an der Carboxylgruppe ermöglicht die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken. Deshalb liegen die niederen Glieder im festen und flüssigen Zustand sowie in unpolaren Lösungsmitteln als **Dimere** vor (Dimer = durch formale Addition entstandene Verbindung aus zwei identischen Molekülen). Aliphatische Carbonsäuren mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen sind flüssig, die höheren fest. Niedere gesättigte aliphatische Carbonsäuren haben einen unangenehmen, stechenden Geruch, höhere sind geruchlos. Carbonsäuren mit einem, mit zwei, drei oder vier Kohlenstoffatomen sind unbegrenzt

mit Wasser mischbar. Mit steigender C-Zahl bestimmt der hydrophobe Rest die Löslichkeit.

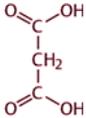
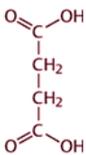
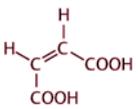
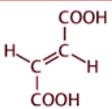
#### 4.6.2.2 Die chemischen Reaktionen

##### Die Azidität der Carbonsäuren

Carbonsäuren sind wesentlich stärkere Säuren als Alkohole oder Phenole (Tab. 4.18 S. 153).

Der -I-Effekt des zweiten Sauerstoffatoms der Carboxylgruppe schwächt die OH-Bindung, dadurch kann das Proton relativ leicht abgespalten werden. Außerdem sind die entstehenden Carboxylat-Ionen mesomeriestabilisiert (Abb. 4.42), was zusätzlich die Protonenabgabe begünstigt.

Tabelle 4.16

Einige Beispiele für Di- und Tricarbonsäuren		
Formel	Name der Säure und Name des Salzes	Verwendung/Vorkommen
	Oxalsäure/Ethandisäure <i>Oxalat</i>	als Salz in Sauerklee und Rhabarber
	Malonsäure/Propan-1,3-disäure <i>Malonat</i>	im Zuckerrübensaft, Nachweis erstmals durch Oxidation von Äpfelsäure (malum lat. Apfel)
	Bernsteinsäure/ Butan-1,4-disäure <i>Succinat</i>	Stoffwechselprodukt im Zitronensäurezyklus, in Früchten, Gemüse und fossilen Harzen (z. B. Bernstein)
	Maleinsäure/ (Z)-But-2-en-1,4-disäure <i>Maleinat</i>	nicht natürlich vorkommend, Verwendung z. B. zur Herstellung von Polymeren
	Fumarsäure/ (E)-But-2-en-1,4-disäure <i>Fumarat</i>	tritt im Zitronensäurezyklus auf, kommt im Erdrauchgewächs ( <i>Fumaria officinalis</i> ), im Isländischen Moos, Pilzen und Flechten vor

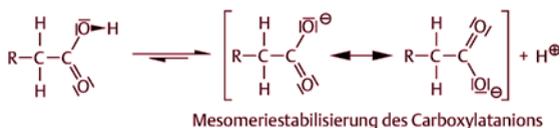


Abb. 4.42 Die Schwächung der O-H-Bindung in der Carbonsäure und die Mesomeriestabilisierung des Anions

Die Azidität wird durch weitere funktionelle Gruppen beeinflusst. Elektronenakzeptoren erhöhen die Azidität, Elektronendonatoren verringern sie. Schon die Einführung einer Alkylgruppe wirkt sich auf die Azidität aus. So verringert die Alkylgruppe der Essigsäure die Azidität im Vergleich zur Ameisensäure (s. Tab. 4.18). Die Trichloressigsäure erreicht hingegen eine mit Mineralsäuren vergleichbare Säurestärke. Bei Carbonsäuren mit mehreren Carboxylgruppen (-I-Effekt) steigt in der ersten Dissoziationsstufe die Azidität im Vergleich zu Carbonsäuren mit weniger Carboxylgruppen.

#### Das Redoxverhalten

Carbonsäuren können unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts nicht weiter oxidiert werden. Einzige Ausnahme ist die Ameisensäure (HCOOH), die durch Oxidationsmittel zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt wird.

#### Die Reaktivität

Das Molekül einer Carbonsäure verfügt über **mehrere reaktive Positionen**:

- die O–H-Bindung,
- die C–O-Bindung,
- die C=O-Bindung und
- die freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen.

Tabelle 4.17

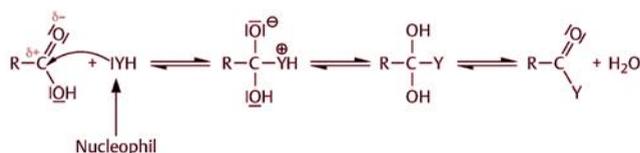
Einige Beispiele für Hydroxy- und Ketocarbonsäuren		
Formel	Name der Säure und Name des Salzes	Verwendung/Vorkommen
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Milchsäure/2-Hydroxypropansäure <i>Lactat</i>	L(+) kommt im Blut, Muskeln, Niere u. a. Organen vor (±) in Sauermilchprodukten
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH} \\   \\ \text{OH}$	Äpfelsäure/2-Hydroxy-butan-1,4-disäure <i>Malat</i>	in Äpfeln, Stachelbeeren und Quitten, Einsatz als Säuerungsmittel, Stoffwechselzwischenprodukt
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Weinsäure/2,3-Dihydroxybutan-1,4-disäure <i>Tartrat</i>	L-Form in vielen Pflanzen und Früchten, D-Form in der Natur sehr selten
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	Citronensäure/2-Hydroxy-1,2,3-propan-tricarbonsäure <i>Citrat</i>	im Zitronensäurezyklus werden tgl. 2000 g als Zwischenprodukt umgesetzt, relativ hoher Gehalt in den Knochen, eine der verbreitetsten Pflanzensäuren
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Brenztraubensäure/ 2-Oxopropansäure <i>Pyruvat</i>	zentrale Rolle im Energiestoffwechsel, bedeutsam auch bei Gärungsvorgängen
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Acetessigsäure/3-Oxo-butansäure <i>Acetoacetat</i>	im Urin von Patienten mit Diabetes mellitus
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\    \quad \quad \quad    \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\    \quad \quad \quad    \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Oxalessigsäure/Oxo-butan-disäure/Oxobernsteinsäure <i>Oxalacetat</i>	wichtiges Zwischenglied im Zitronensäurezyklus
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\    \quad \quad \quad    \quad \quad \quad    \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\    \quad \quad \quad    \quad \quad \quad    \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	2-Oxoglutarinsäure/ α-Ketoglutarinsäure 2-Oxoglutarat, α-Ketoglutarat	wichtiges Zwischenglied im Zitronensäurezyklus

4

Tabelle 4.18

Der Vergleich der Aziditäten	
Verbindung	pK <sub>s</sub> -Wert
Methanol	15,5
Phenol	9,89
Essigsäure	4,75
Ameisensäure	3,75
Chloressigsäure	2,85
Trichloressigsäure	0,66
Oxalsäure	1,25 (1. Dissoziationsstufe)
Malonsäure	2,86 (1. Dissoziationsstufe)

Außerdem kann CO<sub>2</sub> eliminiert werden. Gewöhnlich beginnt die meist sauer katalysierte Umsetzung mit einem nucleophilen Angriff am Carbonyl-Kohlenstoffatom, dem sich eine Eliminierung anschließt (Abb. 4.43, s. a. S. 146). Dabei ist die Elektrophilie des Carbonyl-Kohlenstoffatoms entscheidend für die Reaktivität der Carbonsäure. Ergebnis dieser Reaktion ist die Substitution der OH-Gruppe.



**Abb. 4.43** Die Additions-Eliminierungs-Reaktion an Carbonsäuren

### 4.6.3 Die Carbonsäurederivate

Der in **Abb. 4.43** dargestellte allgemeine Reaktionsmechanismus ermöglicht den formalen Zugang zu den Carbonsäurederivaten. In der Praxis werden gewöhnlich aufgrund der geringen Aktivität der Carbonsäuren andere Reaktionswege eingeschlagen. Folgende Carbonsäurederivate sind von Interesse (**Tab. 4.19**):

**Tabelle 4.19**

Wichtige Carbonsäurederivate	
Derivat	Formel
Carbonsäurehalogenide	
Carbonsäureanhydride	
Carbonsäurethioester	
Carbonsäureester	
Carbonsäureamide	

Die **Substitution der OH-Gruppe** führt zu einer **Änderung der Elektrophilie** des Carbonylkohlenstoffatoms. Wenn die OH-Gruppe durch einen stark elektronenziehenden Substituenten wie das Chloratom ersetzt wird, erhöht sich die Elektrophilie, da die Polarisierung der Carbonylgruppe  $>C=O$  verstärkt wird. Dem induktiven Effekt der Halogen-, Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome wirkt jedoch der mesomere Donatoreffekt dieser Heteroatome entgegen.

#### MERKE

Insgesamt ergibt sich folgende Abstufung der Carbonylaktivität:

Carbonsäurehalogenide > Carbonsäureanhydride > Carbonsäurethioester > Carbonsäureester > Carbonsäuren > Carbonsäureamide > Carboxylate.

Die Anionen der Carbonsäuren haben keine Carbonylaktivität mehr. Die Abstufung ist natürlich nur als grobes Schema zu betrachten, denn durch zusätzliche funktionelle Gruppen in den Resten (R) können natürlich Veränderungen ausgelöst werden.

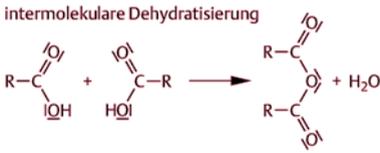
#### 4.6.3.1 Carbonsäurehalogenide und Carbonsäureanhydride

Carbonsäurehalogenide, speziell die Chloride, sind äußerst reaktiv und spielen in der Synthesechemie eine große Rolle. Carbonsäureanhydride können aus Carbonsäurechloriden dargestellt werden, sie entstehen aber auch durch intermolekulare oder intramolekulare Dehydratisierung. Die zweite Reaktion ist besonders für Dicarbonsäuren charakteristisch, bei denen 2 oder 3 C-Atome zwischen den Carboxylgruppen vorhanden sind. Entsprechend bilden sich 5- oder 6-Ringsysteme (**Abb. 4.44**).

Ein wichtiges Anhydrid ist das Acetanhydrid (Anhydrid der Essigsäure). Es wird auch für die Synthese der pharmazeutischen Wirkstoffe Acetylsalicylsäure (Aspirin) und p-Hydroxyacetanilid (Paracetamol) verwendet, um eine Acetylgruppe auf die jeweils stärkere nucleophile Gruppe zu übertragen (**Abb. 4.45**).

#### 4.6.3.2 Carbonsäureester und Carbonsäurethioester

Carbonsäurethioester interessieren uns hier im Zusammenhang mit dem Acetyl-Coenzym A, das als ein substituierter Essigsäurethioester aufgefasst werden kann. Die C-S-Bindung ist schwächer als die C-O-Bindung. Deshalb sind Thioester reaktiver als normale Ester und natürlich auch als die Carbonsäuren.



intramolekulare Dehydratisierung

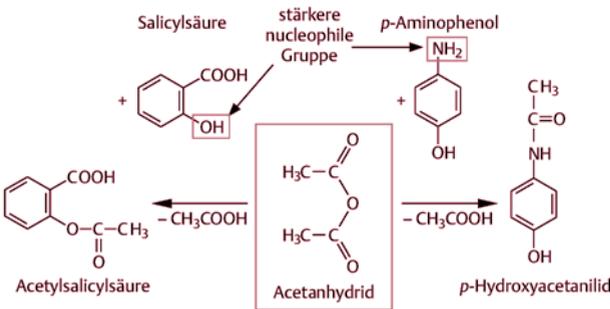
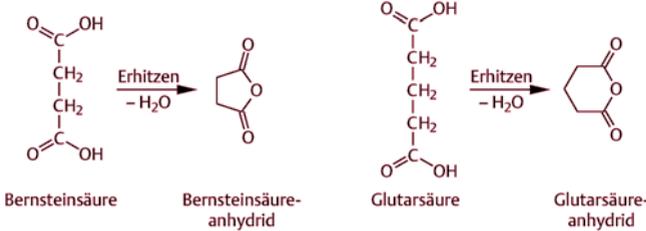


Abb. 4.44 Die intermolekulare und intramolekulare Dehydratisierung

Abb. 4.45 Die Synthese von Acetylsalicylsäure und p-Hydroxyacetanilid

**Vergleichen Sie noch einmal mit der auf S. 154 angegebenen Abstufung der Carbonylaktivität!**

**MERKE**

Energiereiche Bindungen werden oft durch eine Schlangellinie angedeutet: CoA-S~CO-CH<sub>3</sub>.

Acetyl-Coenzym A („aktivierte Essigsäure“) ist ein reaktiver Acetylgruppendonator und ein zentrales Stoffwechselprodukt, das den Eiweiß-, Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel miteinander verbindet. Das Prinzip der Übertragung der Acetylgruppe zeigt das Beispiel des Cholins (Abb. 4.46). Dabei greift die OH-Gruppe des Cholins nucleophil am Carbonyl-C-Atom der Acetylgruppe des Acetyl-Coenzym A an. Eine wichtige chemische Reaktion, die Carbonsäuren eingehen, ist die mit einem Alkohol zu einem Carbonsäureester. Es handelt sich dabei um eine typi-

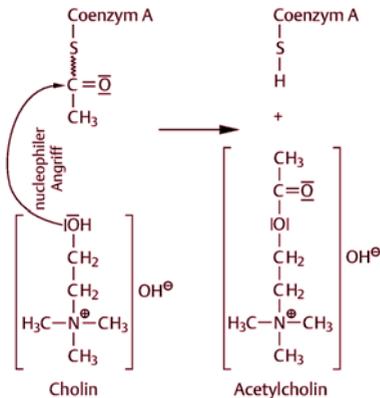
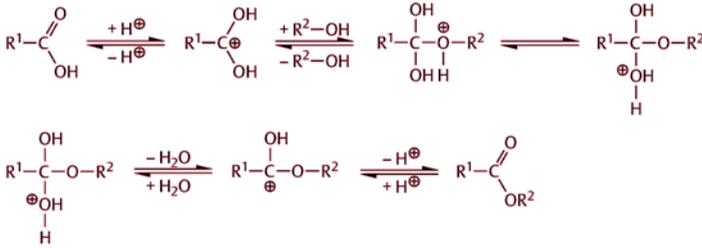
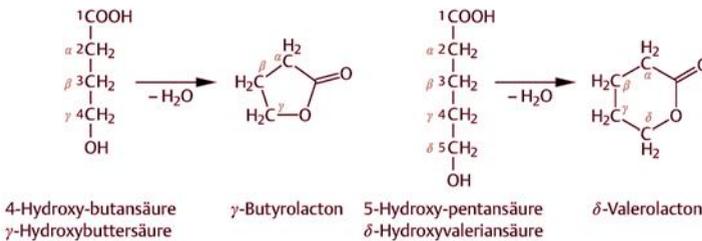


Abb. 4.46 Acetyl-Coenzym A als Acetylgruppenüberträger

**Abb. 4.47** Schema der Veresterung („Hinreaktion“) und der Esterhydrolyse („Rückreaktion“)**Abb. 4.48** Die Esterkondensation**Abb. 4.49** Die intramolekulare Esterbildung

sche Gleichgewichtsreaktion. Die Ausbeute an Ester kann man erhöhen, wenn man die Lage des Gleichgewichts zugunsten des Reaktionsproduktes verändert (z. B. durch Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsproduktes). Es ist auch möglich, ein Reaktionsprodukt kontinuierlich zu entfernen. Das entstehende Wasser kann chemisch gebunden oder abdestilliert werden. Dazu dient die Zugabe von Säure, die aber zusätzlich noch katalytisch wirkt und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht (zum chemischen Gleichgewicht s. S. 45).

Die Carbonsäureester niederer Carbonsäuren besitzen häufig ein sehr angenehmes Aroma und sind tatsächlich Bestandteil der Aromen vieler Früchte. Zum Beispiel enthält Ananas als Aromakomponente Buttersäureethylester. Das ist ein sehr schönes Beispiel dafür, wie sich Eigenschaften durch Variation der Struktur erheblich ändern. Vielleicht haben Sie schon den unangenehmen Geruch der Buttersäure kennengelernt (ranzige Butter).

Ester höherer Carbonsäuren sind Wachse. Sie werden wie auch die Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin auf S. 188 behandelt.

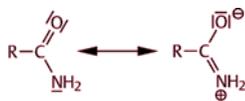
Die **Esterspaltung** kann im sauren (**Abb. 4.47**) und im alkalischen Milieu erfolgen. Das alkalische Milieu wird bevorzugt, da die Umsetzung bei  $\text{pH} > 7$  praktisch vollständig verläuft (Hydroxidionen sind nucleophiler als Wasser). Unter alkalischen Bedingungen entsteht anstelle der Carbonsäure das mesomeriestabilisierte **Carboxylat-Anion**, das keine Carbonylaktivität mehr hat.

In Carbonsäureestern ist es – wie bei Aldehyden – möglich, am  $\alpha$ -C-Atom vorhandenen Wasserstoff durch starke Basen abzuspalten. Dadurch können Ester im Sinne einer Kondensationsreaktion miteinander reagieren (**Abb. 4.48**). Nach diesem Prinzip erfolgt auch der natürliche Fettsäureaufbau.

Wenn eine Hydroxycarbonsäure vorliegt, bei der sich die OH-Gruppe am 4. ( $\gamma$ ) oder am 5. ( $\delta$ ) C-Atom befindet, ist auch eine **intramolekulare Esterbildung** möglich (**Abb. 4.49**). Diese „inneren Ester“ werden als **Lactone** bezeichnet und sind Bestandteil vieler Naturstoffe.

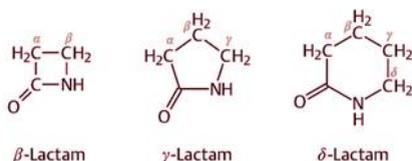
## 4.6.3.3 Die Carbonsäureamide

Carbonsäureamide unterscheiden sich signifikant von Aminen (s. S. 141). Sie reagieren aufgrund der in **Abb. 4.50** angegebenen Mesomeriemöglichkeit nicht mehr basisch, sondern neutral.

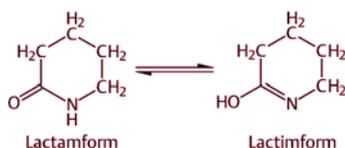


**Abb. 4.50** Mesomerie bei Carbonsäureamiden

Auch die Bildung **cyclischer Amide** ist möglich (**Abb. 4.51**). Sie werden als **Lactame** bezeichnet und unterliegen einer Lactam-Lactim-Tautomerie (**Abb. 4.52**). Es gibt auch Vierringsysteme bei den Lactamen, diese  $\beta$ -Lactame sind Bestandteil vieler Antibiotika.



**Abb. 4.51** Cyclische Carbonsäureamide

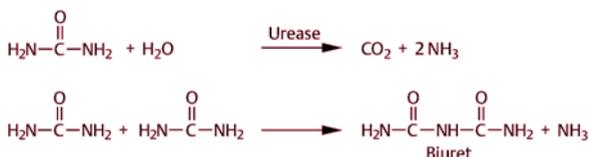


**Abb. 4.52** Lactam-Lactim-Tautomerie

### Klinischer Bezug

Harnstoff (**Abb. 4.53**) kann man als Kohlendämid auffassen. Er wird durch das Enzym Urease leicht in Kohlendioxid und Ammoniak gespalten.

**Abb. 4.53** Die enzymatische Spaltung von Harnstoff und die Biuretbildung



Urease kommt im gesunden menschlichen Organismus nicht vor, dafür aber in bestimmten Bakterien, so z. B. auch in *Helicobacter pylori*. Dieses Bakterium kolonisiert und infiziert die Magenschleimhaut und kann so Ursache für ein *Ulcus ventriculi* sein. Die Spaltung von Harnstoff durch Urease kann man zum Nachweis von *Helicobacter pylori* nutzen. Der Patient nimmt  $^{13}\text{C}$ -markierten Harnstoff oral auf. Bei Anwesenheit von *Helicobacter* kann in der Ausatemluft  $^{13}\text{CO}_2$  massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Bei langsamen Erhitzen geht Harnstoff unter Eliminierung von Ammoniak in Biuret über, das mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in alkalischem Milieu einen violetten Komplex bildet und als Harnstoff-Nachweis (Biuret-Bildung, **Abb. 4.53**) dient.

Eine ähnliche Komplexbildung erfolgt bei der Biuretreaktion. Das ist eine Nachweisreaktion für Proteine und deren Abbaustufen. Eine alkalische Probelösung wird mit einer wässrigen Lösung aus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NaOH}$  versetzt. Durch Komplexbildung entsteht bei Anwesenheit von Albuminen eine blauviolett, bei Peptonen eine rosarot gefärbte Lösung.



### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie noch einmal die Abstufung der Reaktivität der Carbonsäurederivate sowie die Azidität bei unterschiedlich substituierten Carbonsäuren.
- ✓ Anhand des Lactam-Lactim-Gleichgewichts können Sie noch einmal die Tautomerie wiederholen (s. S. 148). Prägen Sie sich Beispiele für tautomere Strukturen ein.

Tabelle 4.20

5-Ring-Heterocyklen			
Typ	Beispiel		
Heterocycloalkan	Pyrrolidin		
Heterocycloalkan	2H-Pyrrrol		
Heteroaromaten (1 Heteroatom)	Thiophen	Furan	Pyrrrol
Heteroaromaten (2 Heteroatome)	Imidazol	Pyrazol	Thiazol

## 4.7 Die Heterocyklen



### Lerncoach

Für das Verständnis des folgenden Kapitels ist es wichtig, dass Sie die Grundlagen über Ringsysteme beherrschen. Wiederholen Sie daher ggf. noch einmal die Klassifizierung und Struktur von Ringsystemen (s. S. 126) sowie die Bindungsverhältnisse im Benzen (s. S. 91).

### 4.7.1 Der Überblick

Heterocyclische Verbindungen oder einfach Heterocyklen sind cyclische organische Verbindungen, deren Ringe außer Kohlenstoff noch andere Atome (meist Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome) enthalten. Diese Heteroatome bestimmen die Eigenschaften der Ringsysteme ganz entscheidend. Sie spielen eine große Rolle im Bereich biochemisch und biologisch wichtiger Naturstoffe und als Bestandteil vieler Pharmaka.

### 4.7.2 Die Einteilung

Die genauere Klassifizierung der Heterocyklen kann nach der Art der Heteroatome, deren Anzahl und der

Ringgröße erfolgen. Als besonders vorteilhaft erwies sich die folgende Einteilung:

- **Heterocycloalkane** sind gesättigte heterocyclische Verbindungen, die sich von ihren offenkettigen Analoga wenig unterscheiden. Deshalb wurden Lactone bereits in den vorherigen Kapiteln als (innere) Ester und Lactame als (innere) Amide besprochen.
- **Heterocycloalkene** sind partiell ungesättigte Verbindungen, sie stehen in ihren Eigenschaften zwischen den Heterocycloalkanen und den Heteroaromaten, als deren teilweise hydrierte Derivate sie aufgefasst werden können.
- **Heteroaromaten** enthalten ein  $\pi$ -Elektronensextett und stellen die größte Gruppe der Heterocyklen dar. Es handelt sich um 5- und 6-Ring-Systeme. Sie haben ähnliche Eigenschaften wie andere aromatische Verbindungen, wenn auch in Einzelfällen ein anderes Reaktionsverhalten durch die Heteroatome bewirkt wird. Die Heteroaromaten werden in  $\pi$ -elektronenreiche und  $\pi$ -elektronenarme Vertreter unterteilt.

### 4.7.3 Die 5-Ring-Heterocyklen

Einige Beispiele für 5-Ring-Heterocyklen sind in Tab. 4.20 zusammengefasst.

Zum  $\pi$ -Elektronensextett tragen die beiden Doppelbindungen und ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms bei. Die  $\pi$ -Elektronen sind aber nicht – wie im Benzen – völlig symmetrisch über den Ring verteilt. Diese Polarisierung können Sie gut an den Mesomerieformeln des Pyrrols erkennen (Abb. 4.54). Die 6  $\pi$ -Elektronen verteilen sich auf 5 Ringatome. Dadurch wird die Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen erhöht. Man bezeichnet diese Heterocyklen deshalb als  $\pi$ -elektronenreich oder als  $\pi$ -Elektronenüberschuss-Aromaten.

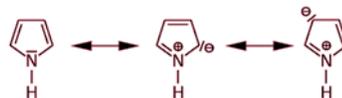
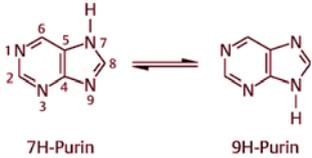
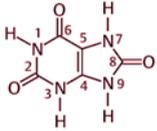
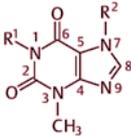


Abb. 4.54 Die Mesomerie des Pyrrols

Die Struktur von Pyrrol tritt im Grundkörper des Porphins auf. Dieses System hat 22 konjugierte  $\pi$ -Elektronen und ist tiefrot. Porphin erkennen Sie in der Struktur von Chlorophyll und Häm wieder (Abb. 4.55).



Tabelle 4.21

Einige mehrkernige Heterocyclen		
Formel	Name	Vorkommen
 <p>7H-Purin <math>\rightleftharpoons</math> 9H-Purin</p>	Purin (im tautomeren Gleichgewicht)	kommt frei nicht in der Natur vor, ist aber Grundkörper der Nucleobasen Adenin und Guanin (s. S. 192)
	Harnsäure	Endprodukt des Purinstoffwechsels, wirkt als natürliches Antioxidans, bei erhöhten Werten kristalline Ausscheidungen in Gelenke (Gicht) und als Nieren- und Blasensteine
	Coffein: $R^1=R^2=CH_3$ Theophyllin: $R^1=CH_3 R^2=H$ Theobromin: $R^1=H R^2=CH_3$	in Kaffee, Tee und Kakao, Coffein wirkt erregend auf das ZNS, regt mäßig genossen Herzfähigkeit, Atmung und Stoffwechsel an. Theophyllin hat eine vergleichbare Wirkung und wird wegen seiner relaxierenden Wirkung auf die glatte Muskulatur bei chronisch-obstruktiven Atemwegserkrankungen eingesetzt. Theobromin hat eine geringere anregende Wirkung.

4

### 4.7.5 Die mehrkernigen Heterocyclen

Mehrkernige Heterocyclen sind kondensierte heterocyclische Grundkörper (Tab. 4.21).



**Wiederholen Sie die Lactam-Lactim-Tautomerie, indem Sie die tautomeren Formen der Harnsäure aufschreiben (Lösung s. S. 202). Beachten Sie: Die in der Lactimform auftretenden Hydroxylgruppen können ein Proton abgeben; das erklärt die Bezeichnung „Säure“.**

Heterocyclische Verbindungen werden Ihnen in den folgenden Abschnitten immer wieder begegnen. Sie sind in den Nucleinsäuren und in einigen Aminosäuren als Bausteine präsent. Dass sie für die Porphyrine wichtig sind, hatten wir schon erwähnt, aber auch Alkaloide, Vitamine und Coenzyme enthalten Heterocyclen.

#### 4.7.5.1 Die Alkaloide

Alkaloide sind organische Naturstoffe mit ausgeprägten pharmakologischen Wirkungen, deren Kohlenstoffgerüst aus unterschiedlichen Biosynthesewegen stammen kann. Sie enthalten immer Stickstoffatome, die ihren Ursprung in Aminosäuren haben. Diese sind

direkt oder durch Transaminierungsreaktionen an Ketosäuren in das Alkaloidsystem eingebaut. Meistens handelt es sich um heterocyclische Systeme. Die Tatsache, dass alkalischen Eigenschaften beobachtet werden können, war für die Namensgebung verantwortlich, trifft aber gar nicht auf alle Alkaloide zu. Zu dieser Naturstoffklasse gehören die bereits erwähnten Verbindungen Coffein, Theophyllin und Theobromin, aber auch Nicotin, Atropin, Cocain, Chinin und Morphin.

#### 4.7.5.2 Die Vitamine

Als Vitamine definiert man organische Verbindungen, die der Organismus für lebenswichtige Aufgaben benötigt. Die Bezeichnung „Vitamin“ leitet sich von dem als „lebensnotwendiges Amin“ erkannten Thiamin (Vit. B<sub>1</sub>) ab.

Die Vitamine können vom Organismus nicht oder in unzureichendem Maße synthetisiert werden. Die täglich benötigten Mengen sind äußerst gering. Es handelt sich also nicht um Nahrungsstoffe im herkömmlichen Sinn, sondern eher um Katalysatoren. Diese biokatalytische Funktion besteht darin, dass die Vitamine Bestandteil eines Coenzym sind. Darunter versteht man im Gegensatz zu den Enzymen

verhältnismäßig niedermolekulare Verbindungen, die in enzymatisch katalysierten Reaktionen eine Übertragungsrolle spielen. Tab. 4.22 zeigt einige Beispiele für Vitamine und die wirksamen Coenzyme.

#### Klinischer Bezug

Bei einem Folsäuremangel, z. B. durch unzureichende Zufuhr oder gestörte Resorption im Gastrointestinaltrakt, ist primär die Synthese der Nucleotide gestört. Dies wirkt sich vor allem auf die Stammzellen des Bluts im Knochenmark aus, daher macht sich ein Folsäuremangel primär am Blutssystem bemerkbar. Von der Teilungsstörung sind neben den Erythrozyten auch die Leukozyten und Thrombozyten betroffen (nachweisbar am Absinken ihrer Anzahl im Blut). Die wenigen vorhandenen Erythrozyten sind auffallend groß (megaloblastäre Anämie).

Folsäure spielt auch eine Rolle bei Entgiftungsreaktionen, so beschleunigt sie die Ausscheidung der bei einer Methanolvergiftung entstehenden Ameisensäure.



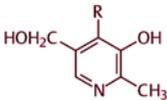
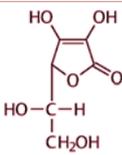
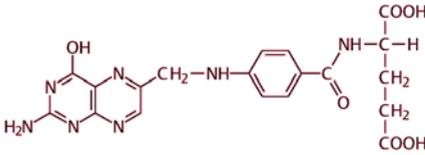
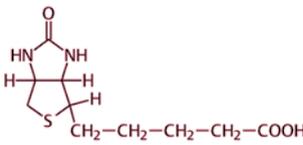
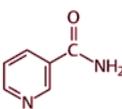
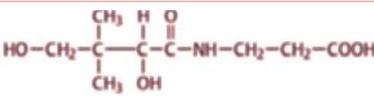
#### Check-up

- ✓ Es fällt Ihnen vermutlich nicht ganz leicht, diese vielen Strukturen im Kopf zu behalten. Wiederholen Sie aber einige Strukturen, um sie in komplexen Strukturen erkennen zu können: Pyrrol, Imidazol, Pyridin, Pyrimidin, Purin, Thiazol, Furan, Pyran.
- ✓ Üben Sie das Erkennen der Formeln der Vitamine (auswendig zeichnen können müssen Sie sie nicht).
- ✓ Rekapitulieren Sie den Zusammenhang zwischen Vitamin und Coenzym.

Tabelle 4.22

Vitamine mit heterocyclischen Elementen und das Vitamin Pantothenensäure				
Name des Vitamins	Formel	wirksame Form/Coenzym	Vorkommen	Wichtige Funktionen
Thiamin (Vit. B <sub>1</sub> )		ThPP (Thiamin-diphosphat)	in der Natur weit verbreitet (z. B. in Hefe, Getreidekeimlingen, Leber) bei Mangel treten Funktionsstörungen des zentralen und peripheren Nervensystems, des Reizleitungssystems des Herzens und Störungen der Magen-Darm-Funktion auf	Coenzym im Pentosephosphatweg und bei dehydrierenden Decarboxylierungen Übertragene Gruppe: Aldehydgruppen
Riboflavin (Vit. B <sub>2</sub> )		FMN (Flavin-mononucleotid)	in der Natur weit verbreitet (z. B. Hefe, Leber, Eier) Mangel führt z. B. zu Entzündungen der Mund- und Rachenschleimhäute, zu verminderter Sehschärfe	Elektronentransport in der Atmungskette und Partner von Wasserstoff-übertragenden Enzymen Übertragene Gruppe: Wasserstoff

Tabelle 4.22

Vitamine mit heterocyclischen Elementen und das Vitamin Pantothersäure (Fortsetzung)						
Name des Vitamins	Formel		wirksame Form/ Coenzym	Vorkommen	Wichtige Funktionen	
Pyridoxin (Vit. B <sub>6</sub> )		R = CH <sub>2</sub> OH R = CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> R = CHO	Pyridoxin Pyridoxamin Pyridoxal	PLP (Pyridoxylphosphat)	in Vollkornprodukten, Nüssen, Gemüse, Leber Mangelerscheinungen führen zu Funktionsstörungen des zentralen und peripheren Nervensystems	Coenzym im Aminosäurestoffwechsel Übertragene Gruppe: Aminogruppe
L-Ascorbinsäure (Vit. C)				Ascorbinsäure	v. a. in frischem Obst und Gemüse Mangel führt zu Infektanfälligkeit, früher vor allem bei Seefahrern zu Skorbut.	Redoxsubstanz aller Körperzellen, Gefäßschutzstoff (Endothelschutz für die Kapillarenabdichtung)
Folsäure				H <sub>4</sub> -Folat (Tetrahydrofolsäure)	in Leber, Nieren, Muskelfleisch, frischem Blattgemüse, Vollkornprodukten Mangel führt zur Ausbildung einer hyperchromen Anämie (Gefahr eines Mangels besteht v. a. in der Schwangerschaft)	Coenzym bei der Übertragung von C <sub>1</sub> -Kohlenstoffresten Übertragene Gruppe: Formylgruppe
Biotin				Biotin	kommt in der Nahrung ausreichend vor und wird in größeren, ausreichenden Mengen von der Darmflora gebildet Mangelerscheinungen (Dermatitis, Appetitlosigkeit, Muskelschmerzen) sind selten	Coenzym von Carboxylasen Übertragene Gruppe: Carboxylgruppe
Nicotinsäureamid (Niacin)				NAD <sup>+</sup> /NADP <sup>+</sup>	Vorkommen v. a. in Leber und Nieren Mangelerscheinungen sind selten, da Nicotinsäureamid im Organismus aus L-Tryptophan gebildet werden kann	Coenzym bei H-übertragenden Enzymen, Partner bei Redoxreaktionen Übertragene Gruppe: Wasserstoff
Pantothersäure				Coenzym A (CoA)	kommt reichlich in der Nahrung vor (z. B. Gemüse, Eigelb, Milch) Mangelernährung kann ein Burning-feet-Syndrom auslösen (Kribbeln in den Zehen, stechende, brennende Schmerzen)	Übertragene Gruppe: Carboxygruppen

# Kapitel 5



## Chemie wichtiger Naturstoffklassen

- 5.1 Die Aminosäuren, die Peptide und die Proteine 165
- 5.2 Die Kohlenhydrate 174
- 5.3 Die Lipide 185
- 5.4 Die Nukleinsäuren 192

## 5 Chemie wichtiger Naturstoffklassen

### 5.1 Die Aminosäuren, die Peptide und die Proteine



#### Lerncoach

Das Kapitel Aminosäuren gehört zu den Topthemen des Physikums. Um die folgenden Ausführungen zu verstehen, machen Sie sich vorab noch einmal klar, was Sie über die Eigenschaften von Aminen und Carbonsäuren gelernt haben (s. S. 141, 150). Es wird aber auch vorausgesetzt, dass Sie die im Kapitel Säuren und Basen vermittelten Kenntnisse richtig anwenden können (s. S. 57).

#### 5.1.1 Der Überblick

Die Proteine oder Eiweiße gehören zu den wichtigsten hochmolekularen Verbindungen jeder Zelle. Der Name kommt vom griechischen Wort proteos, das soviel wie Erster oder Wichtigster bedeutet. Als Enzyme katalysieren sie z. B. den Ablauf biochemischer Reaktionen, bilden das Zytoskelett, stellen kontraktile Elemente dar, steuern als Signalstoffe wichtige Funktionen und haben im Blut Transport- und Abwehrfunktionen. Proteine sind außerdem ein unentbehrlicher Bestandteil der menschlichen und tierischen Nahrung, da sie den Stickstoffbedarf des Organismus sichern.

#### 5.1.2 Die Aminosäuren

Aminosäuren sind die Grundbausteine der Peptide und Proteine. Charakteristisch für Aminosäuren sind zwei funktionelle Gruppen, die Carboxyl- und die Aminogruppe. Bei den meisten der natürlich vorkommenden Aminosäuren befindet sich die Aminogruppe am zweiten oder  $\alpha$ -C-Atom.

Deshalb spricht man auch von  $\alpha$ -Aminosäuren. Für den Aufbau von Proteinen spielen nur 20 Aminosäuren eine Rolle. Diese Aminosäuren werden als **proteinogene** Aminosäuren bezeichnet. Die anderen Aminosäuren werden als nichtproteinogen bezeichnet, da sie nicht für die Proteinsynthese verwendet werden. Sie spielen vor allem eine Rolle bei der Biosynthese von Harnstoff, als Zwischenprodukte im Stoffwechsel der proteinogenen Aminosäuren und als Vorstufen niedermolekularer Verbindungen.

Acht proteinogene Aminosäuren sind **essenziell**, d. h. sie müssen ausreichend mit der Nahrung zugeführt werden, da sie nicht durch körpereigene Synthese ersetzbar sind.

Die **Klassifikation** der Aminosäuren erfolgt nach verschiedenen Gesichtspunkten, z. B. danach ob es sich um unverzweigte oder verzweigte Kohlenstoffketten handelt, ob Hydroxygruppen enthalten sind, ob die Aminosäure Schwefel enthält, ob es sich um eine Diaminomonocarbonsäure oder um eine Monoaminodicarbonsäure handelt. Üblich ist die Unterscheidung in neutrale Aminosäuren mit einem hydrophoben oder apolaren Rest und neutrale, saure oder basische Aminosäuren mit einem hydrophilen oder polaren Rest. (Abb. 5.1). Diese Klassifizierung ist leider nicht ganz eindeutig, einzelne Aminosäuren wie Glycin, Alanin, Prolin und Tyrosin könnten auch als Amphiphile aufgefasst werden. Auch die Daten zum Hydrophobizitätsgrad schwanken. Betrachten Sie die Einteilung also als ein grobes Mittel zur Orientierung.



Die Struktur der Aminosäuren wird häufig geprüft, deshalb lohnt es sich, sie auswendig zu lernen.

Das  $\alpha$ -C-Atom der proteinogenen Aminosäuren trägt immer vier verschiedene Substituenten (Ausnahme: Glycin), es ist also ein stereogenes Zentrum (s. S. 106). Es handelt sich bei diesen immer um **L-Aminosäuren**. Deshalb wird häufig auf diese Nomenklaturangabe verzichtet. Wenn wir die absolute Konfiguration bestimmen, stellen wir fest, dass bis auf das Cystein alle proteinogenen  $\alpha$ -Aminosäuren S-konfiguriert sind. Nur im Cystein liegt R-Konfiguration vor. In der Natur gibt es aber auch D-Aminosäuren, sie kommen z. B. in einer Reihe Peptiden mikrobiellen Ursprungs vor.



Prüfen Sie die Aussagen zur absoluten Konfiguration am Beispiel von Methionin, Threonin und Cystein. Schlagen Sie ggf. nach, was Sie über die R/S-Nomenklatur gelernt haben (s. S. 107).

Neutrale Aminosäuren				
mit apolarer Seitenkette			mit polarer Seitenkette	
Glycin (Gly, G) pH(I) = 5,97	Alanin (Ala, A) pH(I) = 6,02	Valin (Val, V) <sup>1</sup> pH(I) = 5,97	Methionin (Met, M) <sup>1</sup> pH(I) = 5,06	
Leucin (Leu, L) <sup>1</sup> pH(I) = 5,98	Isoleucin (Ile, I) <sup>1</sup> pH(I) = 6,02	Prolin (Pro, P) pH(I) = 6,3	Phenylalanin (Phe, F) <sup>1</sup> pH(I) = 5,48	Tryptophan (Trp, W) <sup>1</sup> pH(I) = 5,88
				Cystein (Cys, C) pH(I) = 5,02
				Serin (Ser, S) pH(I) = 5,68
				Threonin (Thr, T) <sup>1</sup> pH(I) = 5,60
Saure Aminosäuren			Basische Aminosäuren	
Asparaginsäure (Asp, D) pH(I) = 3,0	Glutaminsäure (Glu, E) pH(I) = 3,2		Lysin (Lys, K) <sup>1</sup> pH(I) = 9,74	Arginin (Arg, R) pH(I) = 10,76
				Histidin (His, H) pH(I) = 7,59

**Abb. 5.1** Proteinogene Aminosäuren einschl. pH-Werte der isoelektrischen Punkte (<sup>1</sup>= essenzielle Aminosäuren)

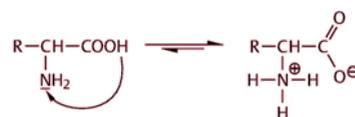
### 5.1.2.1 Die physikalischen Eigenschaften

Alle Aminosäuren sind farblose, kristalline Substanzen. Mit Ausnahme des Glycins sind die Lösungen aller anderen proteinogenen Aminosäuren optisch aktiv. Die spezifische Drehung des linear polarisierten Lichts hängt stark vom pH-Wert der Lösung ab. Die Löslichkeit der Aminosäuren in Wasser ist sehr unterschiedlich. Sehr gut lösen sich Prolin, Glycin und Alanin, sehr schlecht Cystin und Tyrosin. Auch die Anwesenheit anderer Aminosäuren beeinflusst die Löslichkeit. In organischen Lösungsmitteln sind Aminosäuren allgemein schlecht löslich.

Das Aminosäuremolekül liegt im festen Zustand und in wässriger Lösung als **Zwitterion** vor (**Abb. 5.2**). Es ist eine intramolekulare Protonenübertragung von der Carboxyl- zur Aminogruppe erfolgt. Die Carboxyl-

gruppe ist also deprotoniert, die Aminogruppe protoniert. Im **selben** Molekül tritt eine kationische und eine anionische Gruppe auf.

Diese Zwitterionen werden auch als **innere Salze** bezeichnet und ihre unerwartet hohen Schmelz- oder Zersetzungspunkte bestätigen den salzartigen Charakter. Glycin ( $M_r$ : 75 g/mol) schmilzt z. B. bei 292 °C, die vergleichbare Hydroxyessigsäure ( $M_r$ : 76 g/mol) bei 80 °C.



**Abb. 5.2** Die Aminosäuren als Zwitterionen

## 5.1.2.2 Die chemischen Reaktionen

## Säure-Base-Reaktionen und isoelektrischer Punkt

Aminosäuren können als Säure und als Base reagieren, d. h. sie sind **Ampholyte** (Abb. 5.3).

Aminosäure als Brønsted-Säure:



Aminosäure als Brønsted-Base:



Abb. 5.3 Die Aminosäuren als Ampholyte

Den pH-Wert der wässrigen Lösung einer sog. **neutralen** Aminosäure ermittelt man aus dem arithmetischen Mittel der  $\text{pK}_s$ -Werte der Ammonium- und der Carboxylgruppe (s. S. 62).

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{s1} + \text{pK}_{s2}}{2}$$

Beispiel: Alanin

$\text{pK}_{s1} = 2,35$  (Carboxylgruppe)

$\text{pK}_{s2} = 9,69$  (Ammoniumgruppe)

$\text{pH}_{\text{IP}} = 6,02$

Da bei diesem pH-Wert die elektrischen Ladungen im Zwitterion gerade gleich sind, spricht man vom pH-Wert des **isoelektrischen Punkts (IP)**.

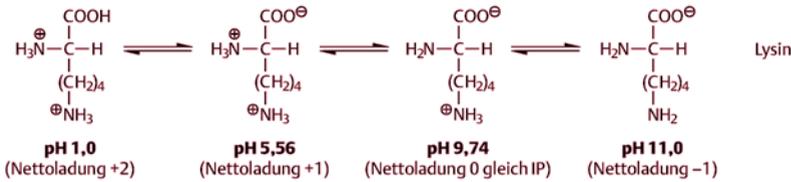
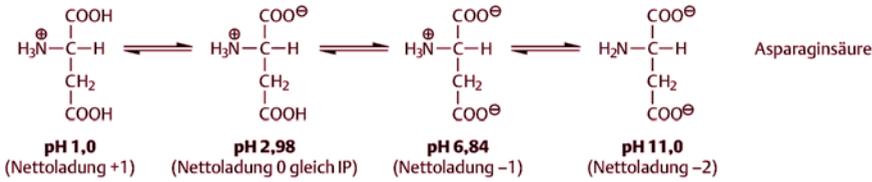
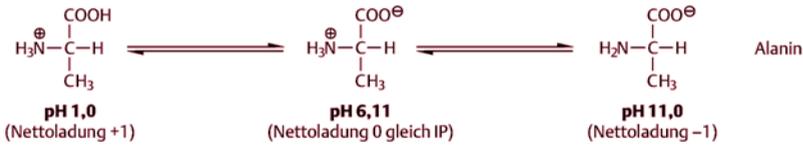
Der IP ist der pH-Wert, an dem sich die intramolekularen Ladungen einer Aminosäure ausgleichen, d. h. genauso viele positive (Ammoniumgruppen) wie negative (Carboxylatgruppen) Ladungen vorhanden sind. Die Aminosäure erscheint bei diesem pH-Wert nach außen elektrisch neutral.

Wenn ein elektrisches Feld an die Lösung angelegt wird, wandert die Aminosäure daher nicht zu einem der beiden Pole, da ihre Nettoladung Null ist. Wenn jedoch der pH-Wert der Aminosäurelösung unter dem  $\text{pH}_{\text{IP}}$  liegt, hat die Aminosäure ihre kationische Form (positiv geladen) und wandert dann zur Kathode (Minuspol). Ist der pH-Wert der Lösung höher als der  $\text{pH}_{\text{IP}}$ , liegt die anionische Form der Aminosäure vor (negativ geladen). Im elektrischen Feld erfolgt eine Wanderung zur Anode (Pluspol). Da sich die isoelektrischen Punkte der einzelnen Aminosäuren unterscheiden und jede Aminosäure, aber auch alle Peptide und Proteine genau einen isoelektrischen Punkt besitzen, kann man diese durch das Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Lösung der Säuren trennen, denn bei allen anderen pH-Werten als den isoelektrischen Punkten erfolgt eine Wanderung (Tab. 5.1). Dieses Verfahren nennt man **Elektrophorese**. Wenn Sie sich in Abb. 5.1 die isoelektrischen Punkte der „neutralen“ Aminosäuren anschauen, stellen Sie fest, dass diese nur annähernd neutral sind. Sie sind nicht exakt  $\text{pH} = 7$ , sondern sie liegen zwischen 5 und 6,5. Da Tyrosin auch an der phenolischen OH-Gruppe als Protonendonator fungieren kann, wird es zum Teil zu den sauren Aminosäuren gerechnet. Wegen seines isoelektrischen Punktes fassen wir es aber als neutrale Aminosäure auf.

Auch saure und basische Aminosäuren besitzen isoelektrische Punkte. In diesem Fall liegen mehrere zur Dissoziation fähige Gruppen vor (Abb. 5.4). Wir müssen den Punkt finden, bei dem die Nettoladung der sauren Aminosäure Null beträgt. Das ist dann der Fall, wenn eine Carboxylgruppe und die Aminogruppe protoniert sind und die zweite Carboxylgruppe deprotoniert ist. Dieser Punkt ist das arithmetische Mittel der  $\text{pK}_s$ -Werte beider Carboxylgruppen. Für eine basische Aminosäure wie Lysin müssen entsprechend die  $\text{pK}_s$ -Werte der Ammoniumgruppen gemittelt werden.

Tabelle 5.1

Das Verhalten der Aminosäuren im elektrischen Feld in Abhängigkeit vom pH-Wert (IP = isoelektrischer Punkt)			
	pH < IP	pH = IP	pH > IP
vorliegende Form der Aminosäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \oplus\text{NH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{COO}^{\ominus} \\   \\ \oplus\text{NH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{COO}^{\ominus} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
	Kation	Zwitterion	Anion
im elektrischen Feld erfolgt	Wanderung zur Kathode/(-)-Pol	keine Wanderung	Wanderung zur Anode/(+)-Pol



**Abb. 5.4** Die Struktur von Alanin, Asparaginsäure und Lysin bei verschiedenen pH-Werten und ihre jeweiligen Nettoladungen

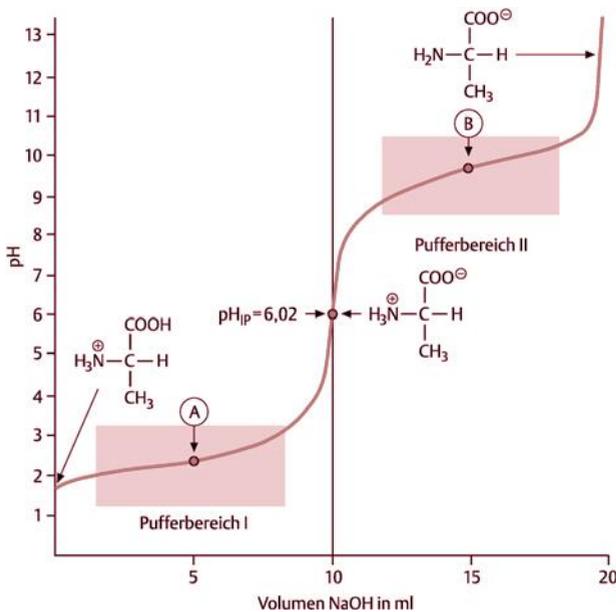
5

telt werden. An diesem Punkt ist die Nettoladung der basischen Aminosäure ebenfalls Null.

**Titrationen**

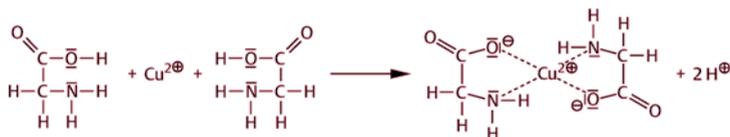
Wenn eine „neutrale“ Aminosäure in ihrer kationischen Form vorliegt, mit Natronlauge titriert und der pH-Wert gemessen wird, ergibt sich die typische Titrationskurve einer zweiprotonigen Säure (Abb. 5.5,

s. a. S. 62). Am ersten Äquivalenzpunkt liegt das Zwitterion vor, am zweiten Äquivalenzpunkt das Anion. Der pH-Wert am ersten Halbäquivalenzpunkt (A) beträgt für die Titration von Alanin-Hydrochlorid pH = 2,35 und entspricht also dem pK<sub>S1</sub>-Wert des Alanin. Am zweiten Halbäquivalenzpunkt (B) beträgt der pH-Wert pH = 9,69. Das ist der pK<sub>S2</sub>-Wert des Alanin. Außerdem lässt die Titrationskurve erkennen, dass es



**Abb. 5.5** Die Titrationskurve von Alanin-Hydrochlorid mit NaOH

**Abb. 5.6** Die Aminosäuren als zweizählige Liganden

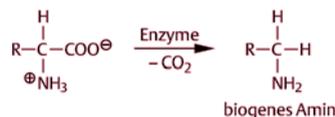


für Alanin und seine konjugierte Säure bzw. Base zwei Pufferbereiche gibt.

#### Weitere Reaktionen der Aminosäuren

Die Anionen der Aminosäuren stellen zweizählige Liganden dar und können Chelatkomplexe bilden (s. S. 67). So können  $\text{Cu}^{2+}$ , aber auch  $\text{Mn}^{2+}$  oder  $\text{Zn}^{2+}$  komplex gebunden werden (Abb. 5.6). Sowohl vom Sauerstoffatom der Carboxylgruppe als auch vom Stickstoffatom der Aminogruppe aus werden koordinative Bindungen zum Metallatom hin ausgebildet, die Aminosäure ist also ein zweizähliger Ligand oder Chelator.

Außerdem ist biochemisch bedeutsam, dass durch enzymatische Decarboxylierung (Abb. 5.7) biogene Amine entstehen.



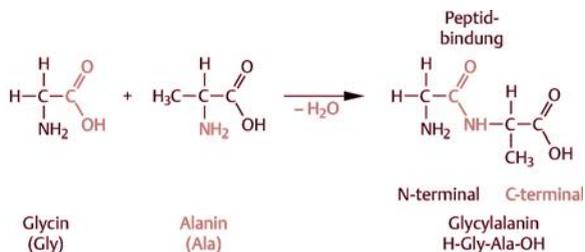
**Abb. 5.7** Die Bildung biogener Amine

Auch wenn wir uns hier nur auf biochemisch wichtige Punkte konzentriert haben, sei abschließend erwähnt, dass einige Aminosäuren auch von industriellem Interesse sind. Glutaminsäure findet in Form ihres Natriumsalzes Verwendung als Kochsalzersatz und als Geschmacksverstärker in Lebensmitteln, Methionin und Lysin werden zur Aufwertung von Futtermitteln produziert.

### 5.1.3 Die Peptide

Aminosäuren können formal unter Abspaltung von Wasser miteinander reagieren, indem die Aminogruppe der einen Aminosäure mit der Carboxylgruppe der anderen Aminosäure reagiert. Dabei entsteht eine amidartige Verknüpfung, die man als Peptidbindung bezeichnet (Abb. 5.8). Die Verbindung von zwei Aminosäuren wird als **Dipeptid** bezeichnet, dieses enthält wiederum eine freie Aminogruppe und eine freie Carboxylgruppe für eine weitere Verknüpfung. Die Seite, die eine freie Aminogruppe trägt, wird als **N-terminales** Ende bezeichnet und steht gewöhnlich in der Strukturdarstellung links. Das **C-terminale** Ende trägt die freie Carboxylgruppe und steht gewöhnlich in der Strukturdarstellung rechts. Die C-terminale Aminosäure bildet den Stammmamen, alle anderen Aminosäuren werden der Reihenfolge entsprechend als Präfixe davor geschrieben. Auch bei der Namensgebung durch Abkürzungen wird die Reihenfolge der Aminosäuren eingehalten, auf der linken (N-terminalen Seite) wird ein H, auf der rechten (C-terminalen Seite) ein OH ergänzt.

**Oligopeptide** haben 3–10 Aminosäurebausteine, **Polypeptide** bis zu 100. Wenn mehr als 100 Aminosäuren verknüpft wurden, spricht man von **Makropeptiden** oder **Proteinen**. Bei 20 proteinogenen Aminosäuren und einer Verknüpfung von 100 Aminosäuren existieren  $20^{100}$  Kombinationsmöglichkeiten (etwa  $10^{130}$ )! Nur ein Bruchteil dieser riesigen Anzahl wird in den Proteinen realisiert.



**Abb. 5.8** Die formale Kondensation von Aminosäuren

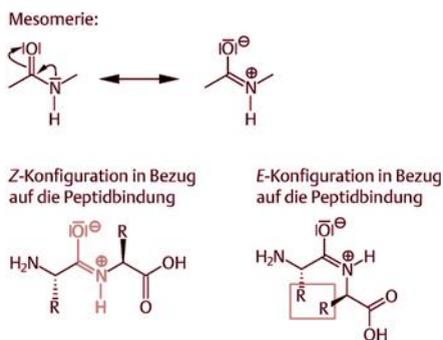


Abb. 5.9 Die Mesomerie und E/Z-Isomerie der Peptidbindung

5



**Es ist wichtig, dass Sie die formale Bildung einer Peptidbindung selbst formulieren können. Üben Sie also, einige Aminosäuren miteinander zu verknüpfen sowie Peptidbindungen zu erkennen.**

Die formale Kondensation von Aminosäuren läuft zwischen zwei Aminosäuren *in vivo* nicht so ab. Im Organismus sind Enzyme und Nukleinsäuren am Aufbau der Peptide beteiligt. *In vitro* handelt es sich ebenfalls um eine komplizierte Reaktionsabfolge, die mit dem Schutz der für die Reaktion nicht vorgesehenen Amino- und Carboxylgruppen beginnt. Dann muss die für die Reaktion vorgesehene Carboxylgruppe aktiviert werden, bevor der eigentliche Kondensationsschritt erfolgen kann. Zum Schluss müssen die Schutzgruppen wieder abgespalten werden. Zunehmend gewinnen hier auch biotechnologische Verfahren an Bedeutung. Die Peptide werden dabei durch Bakterien erzeugt, denen die genetische Information zur Synthese eines bestimmten Peptids übertragen wurde.

Viele Oligo- und Polypeptide haben Hormonfunktionen. Das erste Polypeptid, dessen Struktur vollständig aufgeklärt werden konnte, war das von der Bauchspeicheldrüse produzierte Insulin. Dieses Molekül besteht aus einer 21 Aminosäuren langen so genannten A-Kette, die über zwei Disulfidbrücken mit der 30 Aminosäuren langen B-Kette verknüpft ist. Eine dritte Disulfidbrücke befindet sich in der A-Kette selbst.

### 5.1.3.1 Die Peptidbindung

Die Peptidbindung kann man nur mit mesomeren Grenzstrukturen beschreiben, anhand deren man sehen kann (Abb. 5.9), dass

- die C–N-Bindung einen partiellen Doppelbindungscharakter hat
- das N-Atom der Säureamidstruktur kein Proton mehr anlagern kann, Peptide also an der Peptidbindung neutral reagieren.

Der partielle Doppelbindungscharakter ist für die Einschränkung der freien Drehbarkeit um die C–N-Bindung und die E/Z-Isomerie verantwortlich. Abb. 5.9 zeigt, dass die E-Konfiguration (auch als cis-Konfiguration in Bezug auf die organischen Reste bezeichnet) energetisch ungünstig ist, da sich die Reste (R) gegenseitig behindern. Die natürlichen Peptidbindungen sind überwiegend Z-konfiguriert (auch als trans-Konfiguration in Bezug auf die organischen Reste bezeichnet). Aus der Mesomerie ergibt sich auch, dass immer 6 Atome in einer Ebene liegen müssen: die Atome der –CO–NH-Bindung und die jeweils benachbarten  $sp^3$ -hybridisierten  $\alpha$ -C-Atome. Die –CO–NH-Bindung kann zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen, die NH-Gruppe dient als Wasserstoffdonator, die –CO- Gruppe als Wasserstoffakzeptor.

## 5.1.4 Die Proteine

### 5.1.4.1 Die Klassifizierung der Proteine

Proteine bestehen aus Aminosäuren, die über Peptidbindungen amidartig miteinander verbunden sind. Einfache Proteine bestehen nur aus Aminosäuren. Zusammengesetzte Proteine (auch: Proteinkomplexe oder komplexe Proteine) bestehen aus einem Protein- und einem Nichtproteinanteil (**prosthetische Gruppe**, Tab. 5.2). Proteine können aber auch nach ihrer Molekülgestalt eingeteilt werden:

- In **Skleroproteinen** oder **fibrillären Proteinen** sind die polymeren Peptidketten fast parallel ausgerichtet. Sie sind in Wasser unlöslich, besitzen Faserstruktur und dienen als Stütz- und Gerüstsubstanz.
- Die **Sphäroproteine** oder **globulären Proteine** sind in Wasser oder verdünnter Salzsäure löslich, die Moleküle sind fast kugelförmig. Zu dieser Gruppe gehören die meisten Proteine (z. B. Enzyme).

Tabelle 5.2

Die Proteinkomplexe		
Proteinkomplex	prosthetische Gruppe	Beispiel
Nucleoprotein	Nucleinsäure	Chromatin in lebenden Zellen, Nucleoprotamine im Fischsperma
Glykoprotein	Kohlenhydrat	fast alle Serumproteine, viele Plasmaproteine, Blutgruppsubstanzen
Lipoprotein	Lipid	sind am Aufbau der Zellmembran beteiligt, wirken als Transportmittel für unlösliche Lipide
Phosphoprotein	Phosphorsäure	Casein, Ovalbumin, Pepsin
Chromoprotein	Farbstoff	Hämoglobin, Cytochrom, Rhodopsin
Metallprotein	Metallion oder -komplex	Hämoglobin, Eisen-Schwefel-Proteine

5.1.4.2 Die Struktur der Proteine

Die biologische Funktion eines Proteins wird durch seine Struktur bestimmt, dazu gehört zum einen die Aminosäuresequenz, zum anderen die räumliche Anordnung, die man als **Konformation** bezeichnet.

Primärstruktur

Die Primärstruktur beschreibt die Aminosäuresequenz, d. h. die Abfolge der einzelnen Aminosäuren

innerhalb der Kette. Man erhält sie durch enzymatische Spaltung der Peptidketten, wobei einzelne Enzyme ganz bestimmte Aminosäuren angreifen. Mit verschiedenen Enzymen erhält man auch unterschiedliche Spaltprodukte, die dann weiter vom N-terminalen Ende aus aufgetrennt werden.

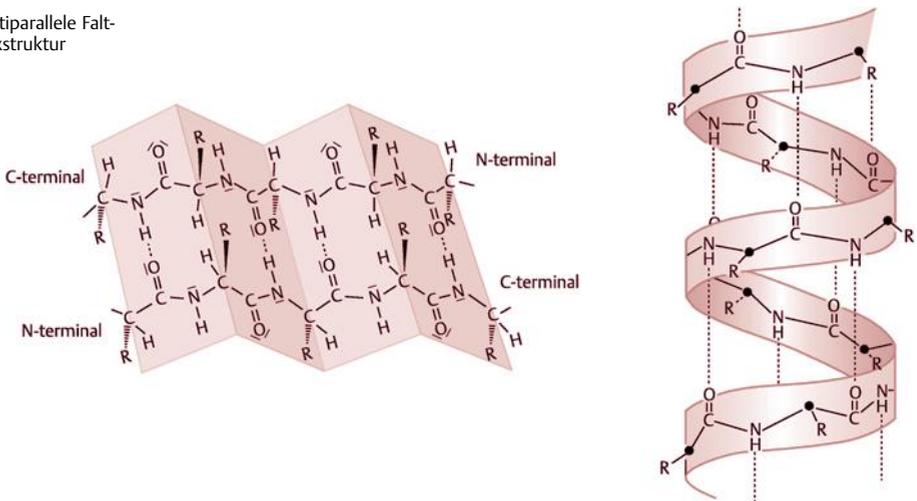
Sekundärstruktur

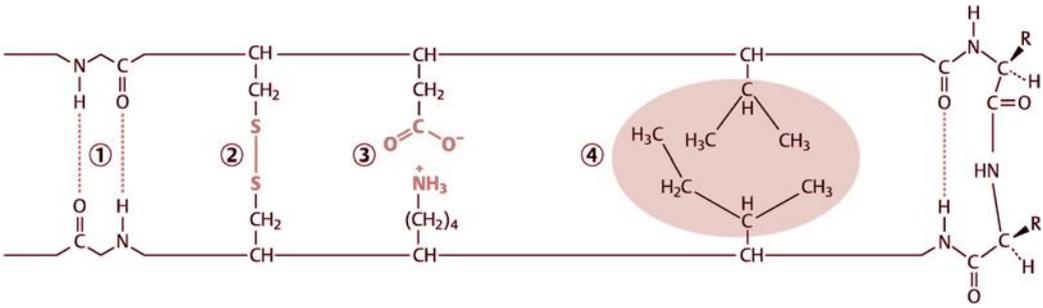
Die Sekundärstruktur ist die lokale räumliche Struktur der Hauptkette des Proteins. Es treten ganz bestimmte Torsionswinkel periodisch auf. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonylgruppen und den Amidgruppen der Hauptkette ist optimal. Ganz typische Sekundärstrukturen sind die  $\alpha$ -Helix und das  $\beta$ -Faltblatt (Abb. 5.10).

**$\alpha$ -Helix:** Eine Peptidkette wickelt sich schraubenförmig um einen gedachten Zylinder, sodass sich die C=O- und die N-H-Gruppen von Windung zu Windung im passenden Abstand gegenüberstehen. So findet man während einer Windung um  $360^\circ$  3,6 Aminosäurereste. Der Abstand zwischen den beiden Windungen beträgt 540 pm.

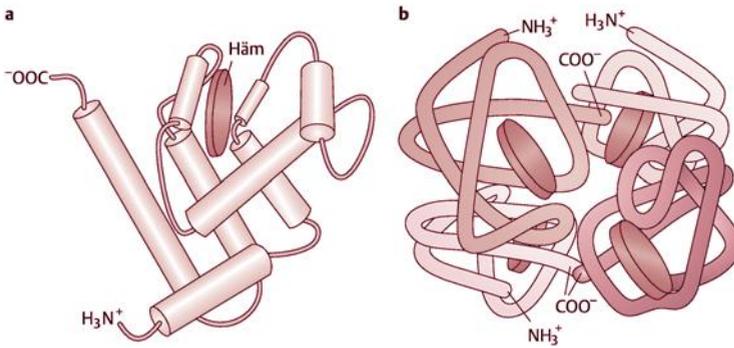
Es können sich sehr gut Wasserstoffbrücken zwischen dem Wasserstoffatom einer Amidgruppe und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppen der vierten darauf folgenden Aminosäure herausbilden. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind fast parallel zur Achse der  $\alpha$ -Helix angeordnet.

Abb. 5.10 Die antiparallele Faltblatt- und die Helixstruktur





**Abb. 5.11** Die Bindungen zwischen verschiedenen Abschnitten der Peptidkette (1 = Wasserstoffbrückenbindung; 2 = Disulfidbrücke; 3 = Ionenbeziehung; 4 = hydrophobe Wechselwirkung, d. h. aus dem roten Bereich wird Wasser herausgedrängt)



**Abb. 5.12** Schema der Tertiärstruktur des Myoglobins (a) und der Quartärstruktur des Hämoglobins (b)

Die Reste der Aminosäuren zeigen in diesem Modell nach außen von der Schraubenachse weg. Eine Helixstruktur hat das  $\alpha$ -Keratin der Haare oder der Wolle.

**$\beta$ -Faltblatt:** Aus der Mesomerie der Peptidbindung folgt zwangsläufig die ebene Anordnung von 6 Atomen der Peptidbindung. Die Ebenen verschiedener Peptidgruppen bilden an ihren Verknüpfungsstellen, den tetraedrischen  $\alpha$ -C-Atomen, einen Winkel zueinander. Dadurch entsteht die Struktur eines immer wieder gefalteten Blattes. Sind mehrere Ketten nebeneinander angeordnet, dann ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den C=O- und den N-H-Bindungen energetisch günstig. Das funktioniert besonders gut durch die Faltung der einzelnen Stränge. Die Ketten können so angeordnet sein, dass in allen Ketten links das N-terminale Ende steht (parallele Anordnung), ansonsten ist die Anordnung antiparallel (**Abb. 5.10**). Die  $\beta$ -Faltblattstruktur

ist das Strukturprinzip der fibrillären Proteine der Seide ( $\beta$ -Keratin).

#### Tertiärstruktur

Die Tertiärstruktur beschreibt die dreidimensionale Struktur des gesamten Proteins. Neben den Wasserstoffbrückenbindungen, die wir schon kennen und die sich auch zwischen geeigneten Gruppen der Seitenketten ausbilden können, sind Disulfidbrücken an der Herausbildung der Tertiärstruktur beteiligt, die durch Dehydrierung zweier Cysteinreste entstehen. Außerdem gibt es Ionenbeziehungen zwischen positiv und negativ geladenen Gruppen der Seitenketten. Im Innern der Proteine können hydrophobe Bindungen wirksam werden (**Abb. 5.11**).

Das Myoglobin, ein Protein des Muskels mit der prosthetischen Gruppe Häm (s. S. 159) mit 153 Aminosäuren, weist acht Helixabschnitte auf, die zu einem globulären Protein gefaltet sind (**Abb. 5.12**).

### Quartärstruktur

Globuläre Proteine schließen sich häufig zu noch höheren Aggregaten zusammen. Die **Quartärstruktur** beschreibt die wechselseitige räumliche Anordnung verschiedener Polypeptidketten. Die einzelnen Peptidketten bezeichnet man als Untereinheiten. Die Anzahl der Untereinheiten kann ganz unterschiedlich sein (z. B. zwei Untereinheiten beim  $\beta$ -Lactoglobulin, 20 Untereinheiten beim Apoferritin). Sehr gut untersucht ist die Struktur des Hämoglobins (roter Blutfarbstoff, **Abb. 5.12b**). Es ist ein Tetramer, weil es aus 2 sog.  $\alpha$ - und 2 sog.  $\beta$ -Untereinheiten besteht. Die Tertiärstruktur ähnelt sehr der des Myoglobins. Man unterscheidet zwei  $\alpha$ -Peptidketten aus 141 Aminosäuren und zwei  $\beta$ -Peptidketten aus 146 Aminosäuren. Das Häm (s. **Abb. 4.55**, S. 159) ist die prosthetische Gruppe, dessen zweiwertiges Eisen-Atom für die Sauerstoffbindung zuständig ist. Jedes Häm kann ein  $O_2$  binden, folglich transportiert ein Molekül Hämoglobin vier Moleküle  $O_2$ .

#### 5.1.4.3 Die chemischen Reaktionen

Durch Denaturierung können die eben besprochenen dreidimensionalen Strukturen zerstört werden, z. B. werden Wasserstoffbrückenbindungen gespalten oder Disulfidbrücken reduziert. Es entsteht ein zufälliges Knäuel, das in Wasser unlöslich ist und ausfällt.

#### MERKE

Die Primärstruktur bleibt bei der Denaturierung erhalten, die biologische Funktionsfähigkeit des Proteins geht jedoch verloren.

Denaturierend wirken Hitze, extreme pH-Werte, organische Lösungsmittel, konzentrierte Harnstofflösungen, aber auch oberflächenaktive Substanzen. Proteine sind also nur in einem bestimmten pH- und Temperaturintervall aktiv.

Proteinlösungen besitzen **Ampholytcharakter**, da sie freie Carboxyl- und Aminogruppen tragen. Deshalb stellen sie auch wichtige Puffersysteme für den Organismus dar.

Über komplexbildende Gruppen wie  $-NH_2$ ,  $>C=O$ ,  $-COO^-$ ,  $-SH$  oder  $-SCH_3$  können Übergangsmetallionen komplex gebunden werden. An den  $-SH$ -Gruppen können auch Redoxreaktionen ablaufen. Die Wechselwirkung mit Elektrolytlösungen ist konzen-

trationsabhängig, geringe Mengen eines Elektrolyten verbessern häufig die Löslichkeit der Proteine. Durch große Mengen wird die Hydrathülle der Proteine abgebaut und das Protein fällt aus (**Aussalzen**).

#### Klinischer Bezug

In der biochemischen Forschung und in der medizinischen Diagnostik spielt die Trennung und Identifizierung spezifischer Proteine eine wichtige Rolle. 1847 entdeckte Henry Bence Jones bei der Untersuchung von Urin ein Paraprotein, das aus Leichtketten der Immunglobuline besteht (sog. Bence-Jones-Proteine). Diese Paraproteine sind typisch für das Plasmozytom, eine maligne Erkrankung, bei der von einem Plasmazellklon im Knochenmark pathologische Immunglobuline produziert werden. Diese Immunglobuline besitzen keine Abwehrfunktion.

Auch verschiedenen erblichen Erkrankungen liegen Störungen in der Struktur der Proteine zugrunde. So kann z. B. im Hämoglobin in einer der Ketten Glu (Glutaminsäure) durch Val (Valin) ersetzt sein. Durch die hydrophobe Gruppe des Valin kommt es zur Deformierung der Erythrozyten, sie nehmen eine sichelzellartige Gestalt an (Sichelzellanämie). Die Sichelzellen verursachen eine Erhöhung der Blutviskosität mit der Gefahr der Kapillarverstopfung und Infarzierung verschiedener Organe. Typische Symptome sind u. a. intermittierende Bauchschmerzen, Knochen- und Gelenkschmerzen sowie neurologische Ausfälle.

Geringste Veränderungen in der Proteinstruktur der für den Ethanol-Abbau im Organismus notwendigen Aldehyd-Dehydrogenase haben erhebliche Auswirkungen. Es wurde festgestellt, dass bei einem Großteil der asiatischen Bevölkerung eine Glutaminsäure an Position 487 durch Lysin ausgetauscht ist, in dieser Form ist das Enzym katalytisch wirkungslos, Acetaldehyd kann nur mit anderen, weniger wirkungsvollen Enzymen abgebaut werden, so wurden anstelle der „normalen“  $2 \mu\text{mol/l}$  bis zu  $35 \mu\text{mol/l}$  Acetaldehyd bei Japanern nachgewiesen. Die Ursache für diese genetische Veränderung ist bis jetzt unbekannt.



### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie die Einteilung der Aminosäuren und versuchen Sie, alle 20 proteinogenen Aminosäuren zu nennen und ihre Struktur aufzuschreiben.
- ✓ Machen Sie sich nochmals klar, welchen Verlauf die Titrationskurve von Aminosäuren hat.
- ✓ Ohne das Verständnis der Peptidbindung ist auch die Struktur der Proteine nicht zu verstehen. Zum Üben können Sie z. B. aus zwei verschiedenen Aminosäuren alle möglichen Dipeptide bilden und die Peptidbindung markieren.

5

## 5.2 Die Kohlenhydrate



### Lerncoach

- Das folgende Kapitel baut auf den Reaktionen von Carbonylverbindungen und von Alkoholen auf, z. B. Bildung von Halb- und Vollacetalen sowie Redoxverhalten (s. S. 146, 149).
- Die hier besprochenen Verbindungen und deren Reaktionen sind wichtig, damit Sie entscheidende Stoffwechselprozesse verstehen können, z. B. Glykolyse, Gluconeogenese oder Glykogen-Stoffwechsel (diese werden im Rahmen der Biochemie ausführlich besprochen). Merken Sie sich an dieser Stelle einige Monosaccharidbausteine, deren Fischer-Projektion und Halbacetalbildung. Übrigens gehören Monosaccharide zu den Topthemen des Physikums.
- Achten Sie auf die Angabe asymmetrisch substituierter C-Atome (Kennzeichnung\*).

### 5.2.1 Der Überblick

Die Kohlenhydrate stellen mengenmäßig den größten Anteil der auf der Erde vorkommenden organischen Substanz dar. Sie sind vorwiegend pflanzlichen Ursprungs und bilden einen Hauptbestandteil der Nahrung vieler Tiere und des Menschen. Sie dienen dem Körper als universeller Energielieferant, haben aber auch ganz spezifische Funktionen als Bestandteile der Nucleinsäuren oder als Stütz- und Gerüstsubstanz. Sie bilden überdies die spezifischen Grup-

pen der Glykoproteine und Glykolipide der Zellmembran.

### 5.2.2 Die Klassifizierung

Die Kohlenhydrate unterscheidet man nach der Zahl der beteiligten Bausteine in

- Monosaccharide
- Disaccharide (zwei Monosaccharidbausteine)
- Oligosaccharide (drei bis zehn Monosaccharidbausteine)
- Polysaccharide (> 10 Monosaccharidbausteine).

Die Abgrenzung zwischen Oligo- und Polysaccharid ist allerdings nicht ganz scharf. Monosaccharide und Disaccharide werden häufig auch einfach als „Zucker“ bezeichnet. Das, was Sie als Haushaltszucker (Rüben- oder Rohrzucker) verwenden, ist ein Disaccharid, Trauben- und Fruchtzucker sind Monosaccharide.

Monosaccharide sind die Grundbausteine, sie enthalten meistens 3 bis 6 Kohlenstoffatome. Als funktionelle Gruppen enthalten sie entweder eine Aldehyd- oder Ketogruppe (Aldosen bzw. Ketosen) und mehrere Hydroxygruppen. Die Benennung erfolgt bevorzugt immer noch durch Trivialnamen, die sich durch die Endung -ose (bei Aldosen) und -ulose (bei Ketosen außer Fructose) auszeichnen. Die systematischen Namen, wie z. B. für die D-Glucose (2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanal, sind nicht sehr eingängig. Eine Klassifizierung erfolgt nach der Anzahl der Kohlenstoffatome in Triosen (3 C-Atome), Tetrosen (4 C-Atome), Pentosen (5 C-Atome) oder Hexosen (6 C-Atome) oder nach der Aldehyd- bzw. Ketogruppe in Aldosen und Ketosen.

### 5.2.3 Die Monosaccharide

#### 5.2.3.1 Der D-Aldosen-Stammbaum

Wenn man vom **D-Glycerinaldehyd** ausgeht und schrittweise die Kette um ein C-Atom verlängert (durch formale Addition von Formaldehyd), erhält man die Familie der D-Aldosen (zur D,L-Nomenklatur bei Kohlenhydraten s. S. 107). Analog hätten wir natürlich auch vom L-Glycerinaldehyd ausgehen können. Die Zahl der möglichen Aldosen wächst mit jedem C-Atom um den Faktor 2. Es muss also 16 Aldoheptosen geben, das entspricht 8 diastereomeren Enantiomerenpaaren (**Abb. 5.13**). Die diastereomeren Monosaccharide, die sich gerade in der Konfiguration an einem C-Atom unterscheiden, bezeichnet man

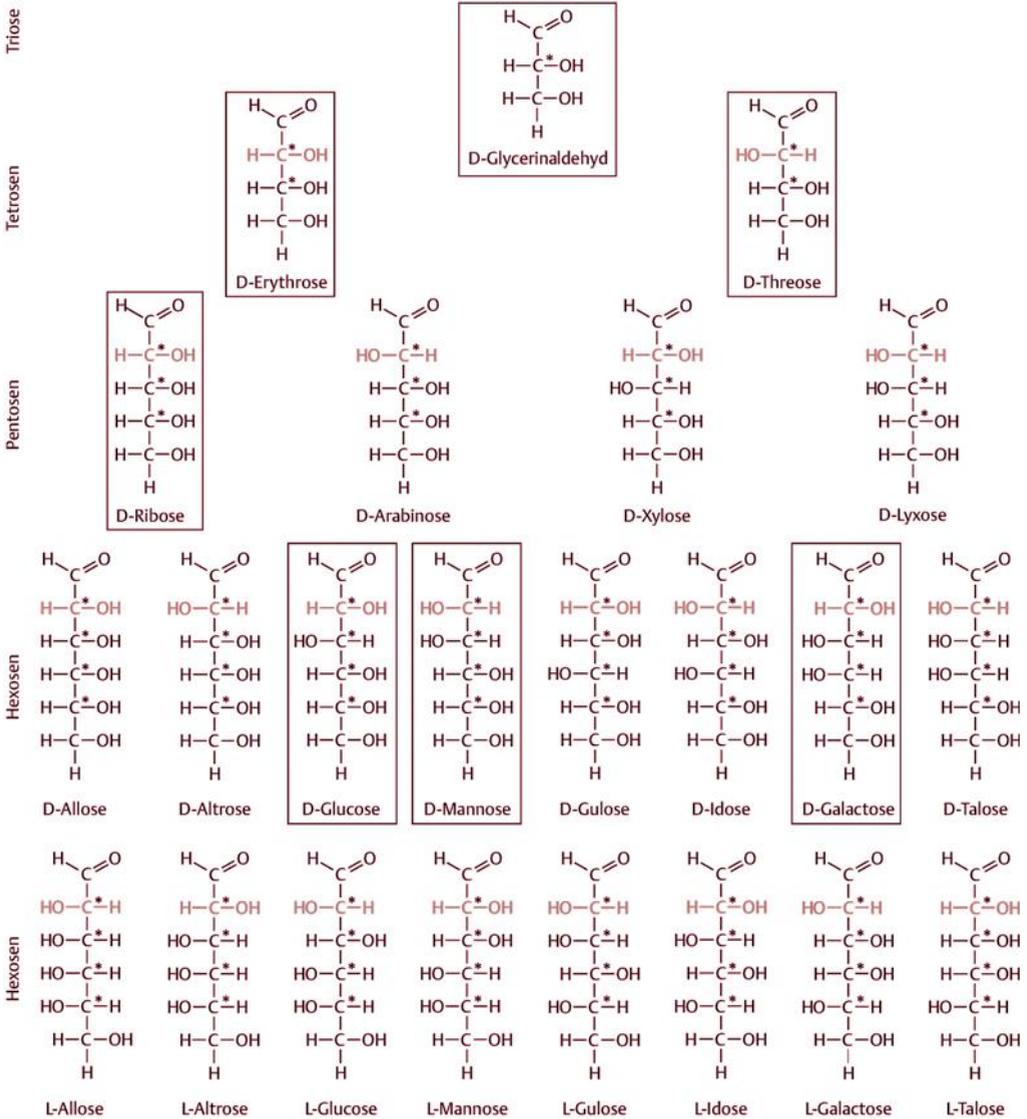
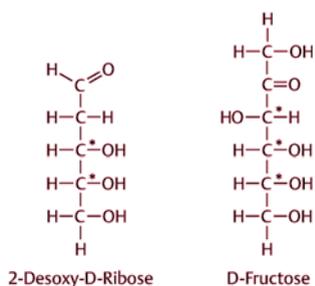


Abb. 5.13 Der Stammbaum der D-Aldosen und die L-Aldohexosen (\* = stereogenes Zentrum)

auch als **epimere** Verbindungen (z. B. Glucose und Galactose). Die meisten natürlich vorkommenden einfachen Zucker gehören der D-Reihe an, aber in Oligo- und Polysacchariden sind auch L-Isomere anzutreffen.



**Lassen Sie sich von den vielen Formeln in Abb. 5.13 nicht „erschlagen“!** Merken Sie sich vor allem die eingerahmten Strukturen. Die anderen Formeln benötigen Sie zum Verständnis des Stammbaums. Außerdem können Sie anhand der aufgeführten Beispiele die Begriffe Stereoisomere, Konfigurationsisomere, Enantiomere und Diastereomere gut festigen. Lassen Sie sich nicht verwir-



**Abb. 5.14** Die Fischer-Projektion der 2-Desoxy-D-Ribose und der D-Fructose

5

**ren!** Die Anordnung der Substituenten am ersten und am letzten C-Atom ist völlig egal. Hier spielt die Stereochemie keine Rolle, denn es liegt entweder  $sp^2$ -Hybridisierung vor oder zwei Substituenten sind gleich, es handelt sich *nicht* um stereogene Zentren.

Für den Aufbau biochemischer Verbindungen sind noch die 2-Desoxy-ribose und die zu den Aldohehexosen konstitutionsisomere Ketohehexose D-Fructose wichtig (Abb. 5.14).

### 5.2.3.2 Die Ringform der Zucker

#### Die intramolekulare Halbacetalbildung

Die offenkettige Form der Monosaccharide, die meist als **Fischer-Projektion** (s. S.106) dargestellt wird, ist praktisch nicht existent. Es kommt zu einer nucleophilen Addition der Hydroxygruppe am fünften Kohlenstoffatom an die Aldehydgruppe. Diese führt zu einem Sechsring. Diese Reaktion ist eine intramolekulare **Halbacetalbildung** (Abb. 5.15). Zucker mit dieser Struktur eines Sechsrings bezeichnet man in Analogie zum Pyran (s. Tab.3.4, S. 96) als **Pyranosen**. Neben der OH-Gruppe des fünften C-Atoms kann auch die am vierten C-Atom reagieren, dann entstehen **Furanosen** (Fünfringe). Die Reaktion anderer OH-Gruppen ist energetisch nicht sinnvoll, da sonst stark gespannte Ringsysteme entstehen. Aus demselben Monosaccharid können sowohl Furanosen als auch Pyranosen entstehen. So liegt z.B. Fructose im Fruchtzucker als Pyranose, im Disaccharid Saccharose jedoch als Furanose vor.

Bei der Ringbildung entsteht ein neues, **asymmetrisch substituiertes C-Atom**, das man auch als anomeres C-Atom bezeichnet. Daher sind zwei stereoisomere Formen möglich, die so genannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen, die in diesem Fall als **Anomere** bezeichnet

werden. Die Bezeichnung  $\alpha$  und  $\beta$  bezieht sich immer auf die in der relativen Nomenklatur konfigurationsbestimmende OH-Gruppe.

#### MERKE

Bei Kohlenhydraten bestimmt diejenige OH-Gruppe die Konfiguration, die sich am asymmetrisch substituierten C-Atom befindet, das am weitesten von der am höchsten oxidierten Gruppe entfernt ist.

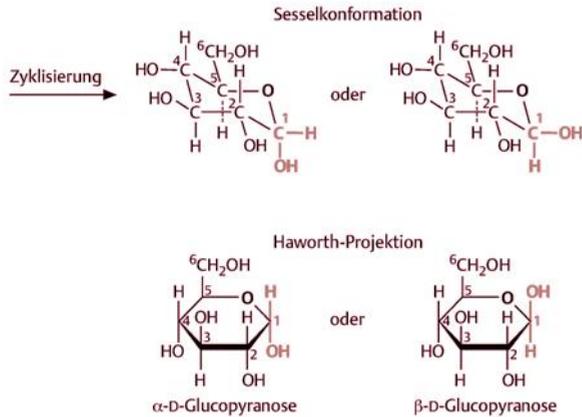
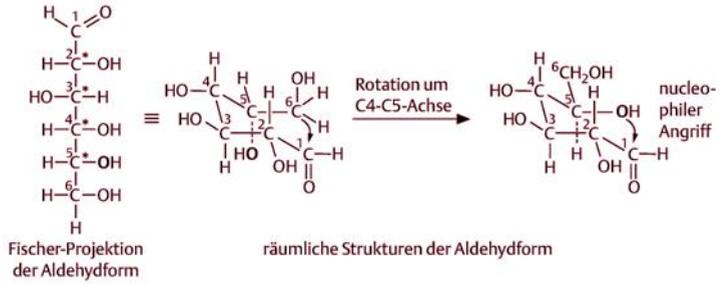
In der  $\alpha$ -Form steht die neue oder **glykosidische** OH-Gruppe auf der gleichen Seite wie die konfigurationsbestimmende OH-Gruppe, in der  $\beta$ -Form steht sie auf der entgegengesetzten Seite. Folglich steht bei allen D-Zuckern in der  $\alpha$ -Form diese neue OH-Gruppe wie die OH-Gruppe am C5 auf der rechten Seite, bei der  $\beta$ -Form auf der linken Seite. Es ist leicht zu erkennen, dass sich die stereoisomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten. Es handelt sich also um **diastereomere Verbindungen** (s. a. S.109). Bei der D-Glucose sind die beiden Formen in unterschiedlichem Maß rechtsdrehend (19,2 bzw. 111°). Der vollständige Name der halbacetalischen Ringform muss die stereochemischen Verhältnisse am ersten C- ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) und am fünften C-Atom (D oder L) enthalten. Den Ringtyp kann man aus der Bezeichnung Pyranose (6-Ring) bzw. Furanose (5-Ring) ableiten. Schließlich muss noch klar sein, wie die OH-Gruppen an den anderen asymmetrisch substituierten C-Atomen stehen. Dazu benutzt man die Abkürzungen gluco für Glucose, manno für Mannose, galacto für Galactose, ribo für Ribose usw.

#### Die Mutarotation

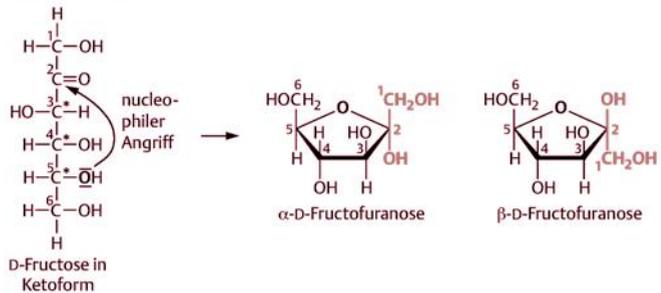
Wenn Sie die Haworth-Darstellung (s. u.) der Glucopyranose genau betrachten, erkennen Sie, dass in der  $\beta$ -Form alle OH-Gruppen trans-ständig, in der  $\alpha$ -Form aber die OH-Gruppen an den C-Atomen 1 und 2 cis-ständig sind (s. Abb. 5.15). In wässrigen Lösungen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen ein, das im Falle der D-Glucopyranose zugunsten der energetisch günstigeren  $\beta$ -Form ausfällt (62%  $\beta$ , 38%  $\alpha$ ). Die Umwandlung erfolgt über die offenkettige Struktur. Deshalb können Sie auch beobachten, dass bei einer Lösung reiner  $\alpha$ -D-Glucopyranose eine Änderung des Drehwerts von linear polarisiertem Licht von 111° auf 52,5° eintritt. Wird hingegen eine wässrige Lösung von reiner  $\beta$ -D-Glu-

**Abb. 5.15** Die Bildung der Pyranosen am Beispiel der D-Glucose und der Furanosen am Beispiel der D-Fructose

**Die Ringbildung bei der Glucose**



**Die Ringbildung bei der Fructose**



copyranose untersucht, steigt der Drehwinkel von anfänglich 19,2° auf 52,5°. Diese Änderung der spezifischen Drehung bezeichnet man als **Mutarotation**. Bei anderen Monosacchariden ist häufig aufgrund komplizierter stereoelektronischer Effekte das  $\alpha$ -Anomere bevorzugt. Formal kann es neben der langkettigen Form immer vier halbacetalische Ringformen geben, die im Gleichgewicht meist mit sehr unterschiedlichen Anteilen vorliegen. Bei der D-Idose wurde bei 60 °C eine annähernde Gleichverteilung der  $\alpha$ -D-Idopyranose und der  $\beta$ -D-Idopyranose

mit etwa 35 % sowie der  $\alpha$ -D-Idofuranose und der  $\beta$ -D-Idofuranose mit etwa 15 % gefunden.

*Die Darstellung der räumlichen Struktur*

Die Ringform kann auf verschiedene Arten dargestellt werden. Bei der **Haworth-Darstellung** werden die Ringe eben dargestellt. Die in der Fischer-Projektion nach rechts zeigenden Substituenten weisen nach unten, die links stehenden Substituenten nach oben. Die Haworth-Darstellung beschreibt die räumliche Anordnung jedoch nicht vollständig. 6-Ring-

Systeme mit  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen können z. B. nicht eben gebaut sein, wie es in der Haworth-Darstellung vereinfachend angenommen wird. Daher muss ggf. die Sesselschreibweise zur räumlichen Darstellung von 6-Ring-Systemen verwendet werden (bei 5-Ring-Systemen spielen Konformere aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit keine bedeutende Rolle).

Wird  $\alpha$ -D-Glucopyranose in Sesselschreibweise dargestellt, ergeben sich zwei Möglichkeiten (Abb. 5.16):

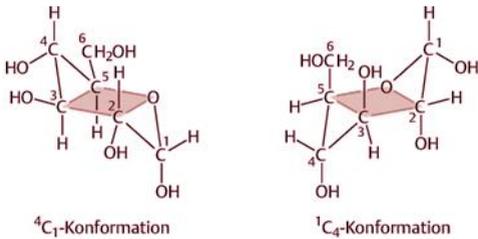


Abb. 5.16 Die Sesselschreibungen der  $\alpha$ -D-Glucopyranose

Das 4. C-Atom kann oberhalb der von den C-Atomen 2, 3 und 5 sowie dem Sauerstoffatom aufgespannten Ebene liegen, es kann sich aber auch unterhalb dieser Ebene befinden. Das 1. C-Atom kann analog entweder unterhalb oder oberhalb der Ebene liegen. Deshalb benutzt man auch den Ausdruck  ${}^4C_1$ - bzw.  ${}^1C_4$ -Konformation. Da in der  ${}^4C_1$ -Konformation der D-Glucose alle Substituenten (C 1 ausgenommen) äquatorial stehen, wird sie energetisch bevorzugt. Für L-Glucopyranose ist die  ${}^1C_4$ -Konformation energetisch vorteilhafter.

### 5.2.3.3 Die physikalischen Eigenschaften

Monosaccharide sind farb- und geruchlose kristalline Verbindungen, die meist süß schmecken. In Wasser

sind sie leicht löslich. Beim Erhitzen tritt oft Bräunung, dann Zersetzung und Verkohlung ein.

### 5.2.3.4 Die chemischen Reaktionen

#### Das Redoxverhalten

Aldehyde entstehen durch Oxidation aus primären Alkoholen und Ketone durch Oxidation aus sekundären Alkoholen (s. S. 135). Man kann daher leicht verstehen, dass die Aldehydgruppe von Aldosen und die Ketogruppe der Ketosen mit einem geeigneten Mittel reduziert werden können.

So entstehen Zuckeralkohole, die zwar noch süß schmecken, aber im chemischen Sinne Alkohole und keine Zucker mehr sind (Abb. 5.17). Bei der Reduktion von C 1 der D-Glucose oder C 2 der D-Fructose entsteht der Zuckeralkohol D-Sorbit. Aus D-Fructose kann aber auch D-Mannit entstehen.

Auch eine Oxidation ist bei Aldosen möglich, denn eine Aldehydgruppe kann zur Carboxylgruppe oxidiert werden. So entstehen die **On-Säuren**. Mechanistisch läuft die Reaktion über ein  $\delta$ -Lacton (s. S. 156), das mit einem  $\gamma$ -Lacton und der freien Säure, die bei  $\text{pH} > 3$  überwiegt, im Gleichgewicht vorliegt. Ebenso sind eine Oxidation der Aldehydgruppe und der primären OH-Gruppe am 6. C-Atom oder eine ausschließliche Oxidation der primären OH-Gruppe möglich (Abb. 5.18). Man erhält die **Ar-Säuren** (früher Zuckersäuren) und **Uronsäuren**, wobei die letzteren in der Biochemie eine große Rolle spielen (z. B. Glucuronsäure für Entgiftungsvorgänge in der Leber). Man findet sie aber auch in Lebensmitteln, wo sie als Bausteine von Polysacchariden, die als Gelbildner eingesetzt werden, bedeutsam sind.

Die Oxidierbarkeit nutzte man früher auch zum Nachweis von Glucose im Urin aus. Als Oxidations-

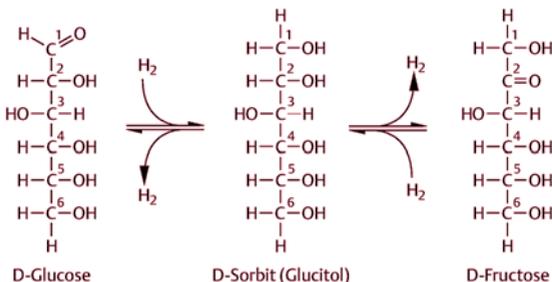


Abb. 5.17 Die Reduktion von D-Glucose und D-Fructose zu D-Sorbit



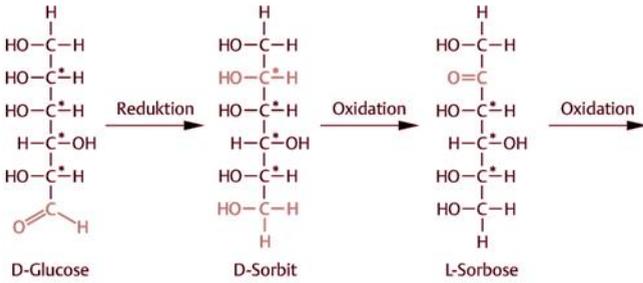
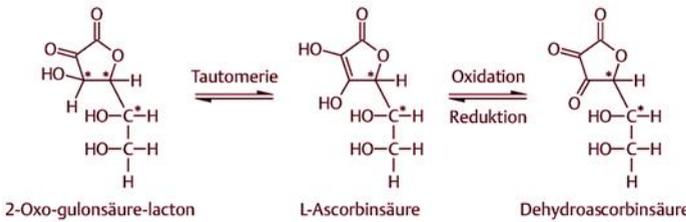
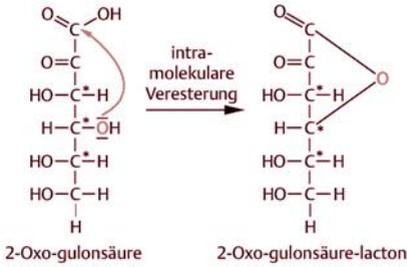


Abb. 5.21 Die vereinfacht formulierte Bildung von L-Ascorbinsäure



Wirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt werden. Die Dehydroascorbinsäure, das Oxidationsprodukt, kann irreversibel zerfallen.

Auch an der L-Ascorbinsäure sind zwei stereogene Zentren zu erkennen. Nur das hier gezeigte Stereoisomer mit R-Konfiguration am asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatom im Ring und S-Konfiguration in der Dihydroxy-ethyl-Seitenkette ist biologisch als Vitamin wirksam und wird entsprechend der relativen Nomenklatur als L-Ascorbinsäure bezeichnet.

### 5.2.3.5 Weitere wichtige Monosaccharide

Monosaccharide können auch Stickstoff enthalten. Das ist z. B. bei den Aminozuckern D-Glucosamin und D-Galactosamin der Fall, die als Bausteine in Polysacchariden vorkommen. Auch Acylneuraminsäuren sind Zuckerderivate, sie spielen als Bestand-

teile von Glykolipiden und Glykoproteinen eine Rolle (Abb. 5.22).

### 5.2.3.6 Die Glykoside

Die Ringstruktur der Monosaccharide ist durch eine Halbacetalbildung zu verstehen (analog zu den Carbonylreaktionen, s. S. 146). Daher sollte auch bei den Monosacchariden eine **Vollacetalbildung** möglich sein. Tatsächlich unterscheidet sich die am C-Atom der ehemaligen Carbonylgruppe (also am anomeren C-Atom) neu entstandene glykosidische (oder auch halbacetalische) OH-Gruppe von den anderen OH-Gruppen in ihrer Reaktivität. In Gegenwart von Säuren kann sie nämlich mit Alkoholen zum Acetal reagieren. Diese Acetale bezeichnet man in der Kohlenhydratchemie als **Glykoside** (Abb. 5.23). Die alkoholische Komponente wird als **Aglykon** bezeichnet. Der Name des Aglykons wird dem Namen des Sac-

Abb. 5.22 Weitere biochemisch wichtige Monosaccharide

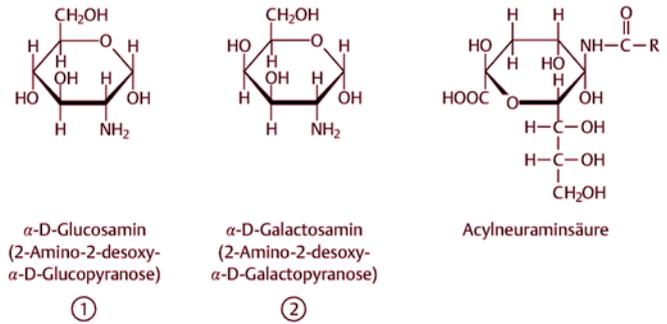
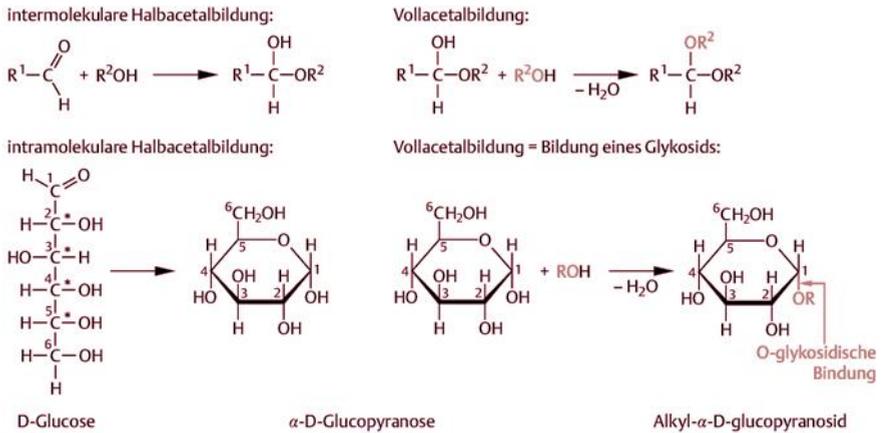


Abb. 5.23 Vergleich der Vollacetalbildung mit der Bildung eines Glucopyranosids



charidbausteins (gluco, galacto usw.) vorangestellt. Der Name des Glykosids endet auf **-osid**. Es existieren zwei anomere Formen von Glykosiden. Da eine Gleichgewichtseinstellung über eine offenkettige Form nicht erfolgen kann, zeigen sie aber keine Mutarotation.

Die zwischen dem Zuckerbaustein und dem Aglykon entstandene Bindung ist nicht das Strukturelement eines Ethers, sondern eines Glykosids oder auch Acetals. Sie wird häufig als **glykosidische Bindung** bezeichnet, sie ist leicht hydrolysierbar (z. B. durch verdünnte Säure). Aber auch Enzyme können das Aglykon abspalten, dabei reagieren die Enzyme spezifisch auf eine  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -glykosidische Verknüpfung. Da eine glykosidische Verknüpfung auch zu Thioalkoholen und Aminen erfolgen kann, charakterisiert man die glykosidische Verbindung genauer, d. h., man gibt auch das verknüpfende Atom an. Daher gibt es neben O-Glykosiden (Aglykon: Alkohol, Phenol) auch N-Glykoside (Aglykon: Amin) und S-Glykoside (Aglykon: Thiol). Zu den N-Glykosiden zählen

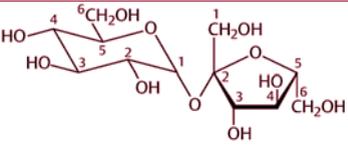
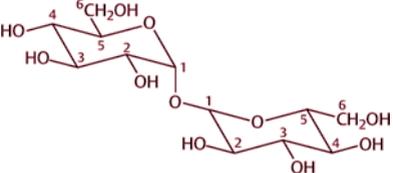
vor allem die Nucleoside, die Bausteine der Nucleinsäuren (s. S. 193).

### 5.2.4 Die Disaccharide

Disaccharide sind Kohlenhydrate aus zwei glykosidisch gebundenen Monosacchariden. Es handelt sich also um O,O- Acetale. Wenn die glykosidische OH-Gruppe des einen Monosaccharids und eine alkoholische OH-Gruppe des anderen Monosaccharids an der Glykosidbindung beteiligt sind, hat das Disaccharid aufgrund der noch vorhandenen glykosidischen OH-Gruppe des zweiten Bausteins reduzierende Eigenschaften. Wurde aber anstelle der alkoholischen diese glykosidische OH-Gruppe des zweiten Bausteins für die Bindung verwendet, besitzt das Disaccharid keine reduzierenden Eigenschaften mehr (nicht-reduzierende Disaccharide).

5.2.4.1 Die nicht-reduzierenden Disaccharide  
Wichtigster nicht-reduzierender Zucker ist die **Saccharose**, die im Pflanzenreich weit verbreitet ist und

Tabelle 5.3

Struktur von Saccharose und Trehalose			
Trivialname	systematischer Name	Kurzschreibweise	Formel
Saccharose	$\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\beta$ -D-fructofuranosid	[ $\alpha$ -D-Glc(1 $\rightarrow$ 2) $\beta$ -D-Fru]	
Trehalose	$\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid	[ $\alpha$ -D-Glc(1 $\rightarrow$ 1) $\alpha$ -D-Glc]	

aus Zuckerrohr oder Zuckerrüben gewonnen wird. Sie enthält die Bausteine  $\alpha$ -D-Glucopyranose und  $\beta$ -D-Fructofuranose, wobei die glykosidischen OH-Gruppen am ersten C-Atom der Glucose und am zweiten C-Atom der Fructose an der Vollacetalbildung beteiligt sind (Tab. 5.3). Um diese Verknüpfung zu veranschaulichen, musste das Fructosemolekül so gedreht werden, dass das zweite C-Atom auf der linken Seite steht.

Das Glykosid Saccharose kann durch saure Hydrolyse oder enzymatisch gespalten werden. Dabei entsteht ein Gemisch aus D-Glucose und D-Fructose. Es wird als Invertzucker bezeichnet, da die starke Linksdrehung der Fructose dominiert.

Zu den nicht-reduzierenden Disacchariden gehört auch die Trehalose, die aus zwei Glucosebausteinen besteht und in Algen, Pilzen u. a. niederen Pflanzen verbreitet ist. Sie dient bei Insekten als Blutzucker.

#### 5.2.4.2 Die reduzierenden Disaccharide

Zu dieser Gruppe gehört die **Lactose** (Milchzucker), aber auch **Maltose** und **Cellobiose** besitzen eine glykosidische OH-Gruppe, die nicht gebunden ist. Man kann deshalb auch eine Mutarotation (s. S. 176) beobachten. Die im Malz vorkommende Maltose, die durch  $\alpha$ -glykosidische (1 $\rightarrow$ 4)-Verknüpfung von zwei Molekülen D-Glucose entsteht, wird beim Abbau von Stärke durch das Enzym Diastase gebildet. Das Enzym Maltase baut die Maltose bis zur Glucose ab. Cellobiose wird ebenfalls zu zwei Molekülen D-Glu-

cose hydrolysiert. Die Moleküle sind aber im Disaccharid  $\beta$ -glykosidisch verknüpft. Cellobiose entsteht beim Abbau von Cellulose (Tab. 5.4).

Lactose bildet sich unter Austritt der glykosidischen OH-Gruppe der D-Galactose und  $\beta$ -glykosidischer Verknüpfung mit der alkoholischen OH-Gruppe am 4. C-Atom der D-Glucose. Lactose kann hydrolytisch und enzymatisch gespalten werden (durch das Enzym Lactase). Bei Lactasemangel kann die Lactose im Darm nicht in ihre Bestandteile Glucose und Galactose gespalten werden. Die Patienten leiden unter Blähungen, Bauchkrämpfen und wässrigen Durchfällen nach dem Konsum von Milchprodukten.

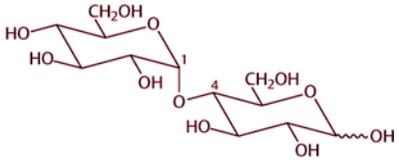
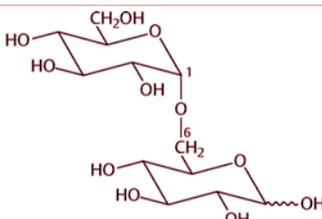
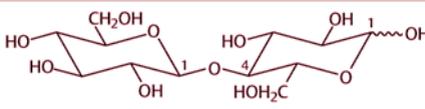
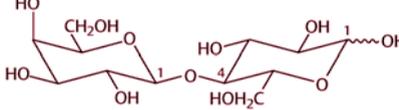


**Merken Sie sich die Einteilung in reduzierende und nicht-reduzierende Zucker und lernen Sie die Bausteine der Disaccharide auswendig.**

#### 5.2.5 Die Oligosaccharide

Oligosaccharide enthalten drei bis zehn Monosaccharidbausteine. Sie entstehen durch fortlaufende Verknüpfung eines Disaccharids mit weiteren Monosaccharidbausteinen, wobei die gleichen Regeln wie für die Disaccharide gelten. Wenn noch glykosidische OH-Gruppen verfügbar sind, hat das Oligosaccharid reduzierende Eigenschaften. Höhere Oligosaccharide sind im Pflanzenreich verbreitet. Im menschlichen Organismus findet man freie Oligosaccharide nur in

Tabelle 5.4

Die Struktur von Maltose, Cellobiose und Lactose			
Trivialname	systematischer Name	Kurzschreibweise	Formel
Maltose	4-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-glucopyranose	$[\alpha$ -D-Glc(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc]	
Isomaltose	6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-glucopyranose	$[\alpha$ -D-Glc(1 $\rightarrow$ 6)-D-Glc]	
Cellobiose	4-O- $\beta$ -D-Glucopyranosyl-D-glucopyranose	$[\beta$ -D-Glc(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc]	
Lactose	4-O- $\beta$ -D-Galactopyranosyl-D-glucopyranose	$[\beta$ -D-Gal(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc]	

Die mit Wellenlinie dargestellte Bindung bringt zum Ausdruck, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form im Gleichgewicht vorliegen.

geringen Konzentrationen, so z. B. in der Frauenmilch die N-Acetyl-neuraminosyl(2 $\rightarrow$ 3)lactose. Dagegen haben Oligosaccharide in gebundener Form als Bestandteile der Glykoproteine, der Blutgruppensubstanzen und auch der Glykolipide eine große Bedeutung.

### 5.2.6 Die Polysaccharide

Bei fortschreitender Verknüpfung von Monosaccharidbausteinen entstehen Polysaccharide. Sie werden auch als Glykane bezeichnet. Die relative Molekülmasse kann zwischen 1000 und 100 000 000 liegen. **Homoglykane** bestehen aus dem gleichen Monosaccharid, **Heteroglykane** aus unterschiedlichen Monosacchariden. Polysaccharide besitzen keine reduzierende Wirkung mehr, da ein endständiges Halbacetal nun keine nennenswerte Rolle mehr spielt. Bei einer Hydrolyse durch Behandlung mit verdünnten Säuren erhält man Monosaccharide.

#### 5.2.6.1 Die Cellulose

Die Cellulose ist eine wichtige Gerüstsubstanz für Pflanzen und das häufigste Kohlenhydrat überhaupt. Sie besteht aus  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)-glykosidisch verknüpften Glucosemolekülen (Abb. 5.24). Die unverzweigten Ketten können enzymatisch zur Cellobiose abgebaut werden. Wasserstoffbrücken zwischen dem Ring-Sauerstoffatom und der OH-Gruppe am dritten C-Atom behindern die freie Drehbarkeit der glykosidischen Bindung, dadurch kommt es zu Versteifungen. Die einzelnen Stränge werden durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Cellulose ist für den Menschen unverdaulich, da für die Spaltung der  $\beta$ -Verknüpfung kein Enzym zur Verfügung steht.

#### 5.2.6.2 Die Stärke

Stärke besteht zu 80% aus Amylopektin und zu 20% aus Amylose, deren Struktur und Eigenschaften sich

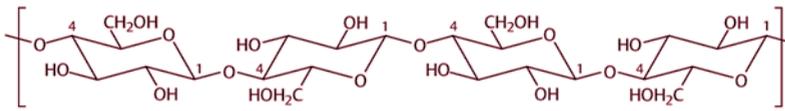


Abb. 5.24 Formelausschnitt Cellulose

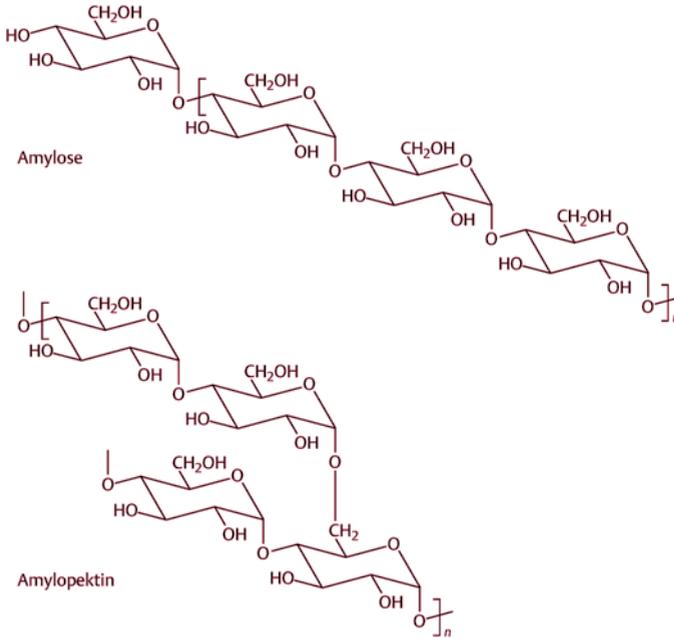


Abb. 5.25 Formelausschnitte Amylose und Amylopektin

5

unterscheiden (Abb. 5.25). Beim enzymatischen Abbau von Stärke zu Disacchariden entstehen Maltose und Isomaltose. **Amylose** besteht aus  $\alpha(1\rightarrow4)$ -glykosidisch verknüpften unverzweigten Ketten aus Glucosemolekülen, die sich kolloidal in Wasser lösen. Dadurch kann sie vom unlöslichen Amylopektin getrennt werden. Die Ketten sind helixförmig angeordnet. 6 Glucosemoleküle bilden eine Windung. Iod kann in dem inneren Hohlraum der Helix eingeschlossen werden, dadurch entsteht eine charakteristische Blaufärbung (Iod-Stärke-Reaktion). Die Molmasse beträgt 17 000 bis 200 000.

**Amylopektin** besteht ebenfalls aus  $\alpha(1\rightarrow4)$ -glykosidisch verknüpften Glucosemolekülen. Zusätzlich kommt es aber etwa beim 20. bis 25. Molekül zu einer  $\alpha(1\rightarrow6)$ -glykosidischen Verknüpfung. Die Molmasse beträgt etwa 400 000.

### 5.2.6.3 Das Glykogen

Glykogen ist das Reservekohlenhydrat des tierischen Organismus. Es entspricht vom Aufbau dem Amylo-

pektin, ist aber noch stärker verzweigt. Dadurch hat das Gesamtmolekül eine kugelige Gestalt. Die Molmassen betragen 1 000 000 bis 5 000 000.

### 5.2.6.4 Weitere Polysaccharide

**Dextrane** enthalten vorwiegend  $\alpha(1\rightarrow6)$ -glykosidisch verknüpfte Glucoseeinheiten. Sie werden von Mikroorganismen erzeugt. Dextrane mit der Molmasse 75 000 dienen als Blutplasmaersatz. **Inulin** findet man in den Knollen von Topinambur, Dahlien und Artischocken. Es ist aus  $\beta(1\rightarrow2)$ -glykosidisch verknüpften D-Fructofuranose-Einheiten aufgebaut.

**Chitin** bildet die Gerüstsubstanz der Außenskelette von Insekten und Spinnen. Es ist unverzweigt und besteht aus  $\beta(1\rightarrow4)$ -glykosidisch verknüpften N-Acetyl-D-glucosaminen.

**Hemicellulosen** stellen Gemische aus Homo- und Heteroglykanen dar. Sie bestehen aus D-Xylose, D-Galactose oder D-Mannose und D-Glucuronsäure.

Auch pflanzliche Geliermittel wie **Pektine**, **Agar-Agar** oder **Carageene** sind Polysaccharide. Sie besitzen ein

hohes Wasserbindungsvermögen und stellen als Ballaststoffe von Verdauungsenzymen nicht verwertbare, sondern als Füll- oder Quellstoff fungierende Nahrungsbestandteile dar. So spielen sie auch als Laxantien und Appetitzügler in Medikamenten eine Rolle. Dextrane und Stärke finden bei hohen Blutverlusten als Blutersatzmittel Anwendung. Die Größe der Moleküle liegt über der so genannten „Nierenschwelle“, d. h., sie werden nicht oder nur teilweise ausgeschieden, sodass sie über längere Zeit in der Blutbahn bleiben und den Kreislauf stabil halten können.

#### Klinischer Bezug

**Hereditäre Fructose-Intoleranz:** Bei dieser Erkrankung führt ein Enzymdefekt dazu, dass Fructose und Sorbit nicht verstoffwechselt werden können. In den Zellen staut sich deshalb Fructose-1-Phosphat an, das Glykolyse und Gluconeogenese hemmt. Symptome treten z. B. nach Fütterung saccharosehaltiger Milch auf (Schwitzen, Zittern, Erbrechen, Unruhe). Bei weiterer Fructosezufuhr kommt es zu Leberfunktionsstörungen. Die Therapie besteht in einer fructosefreien Diät.

**Galactosämie:** Galactosämie ist eine Sammelbezeichnung für verschiedene erbliche Störungen des Galactosestoffwechsels. Durch unterschiedliche Enzymdefekte kann die Galactose nicht verwertet werden und häuft sich im Blut und Gewebe an. Es gibt foudroyante Verlaufsformen, die sich bereits in den ersten Lebenstagen mit Erbrechen, Milz- und Lebervergrößerung, Hypoglykämie und Krämpfen manifestieren, aber auch protrahierte Verläufe mit langsamer Symptomentwicklung. Die Therapie besteht in einer lactosefreien Diät.

**Karies:** Durch Bakterien der Art *Streptococcus mutans*, die zur normalen Flora der Mundhöhle gehören, wird eine Dextran-Transglucosylase ausgeschieden, die den Glucose-Anteil des Rohrzuckers zu einem Dextran polymerisiert. Dieses Polysaccharid bildet Beläge auf den Zähnen, die die Bakterien vom Speichel abschirmen. Das Dextran kann wegen der (1→6)-Verknüpfung von der Amylase des Speichels nicht abgebaut werden. Die Fructose als zweites Spaltprodukt des Rohrzuckers dient den Bakterien als Energielieferant. Sie wird zu Milchsäure abgebaut und greift den Zahnschmelz und das Dentin an. Als Folge entsteht Karies.



Die Bausteine der Oligo- und Polysaccharide sollten Sie kennen, wobei es aber sicher wenig sinnvoll ist, sich ganze Formelausschnitte einzuprägen. Viel einfacher ist es, die Struktur der einzelnen Monosaccharidbausteine und deren Verknüpfung zu lernen. So sind Sie notfalls immer in der Lage, auch einen Formelausschnitt selbst richtig wiederzugeben; das wird Ihnen in der Biochemie weiterhelfen.



#### Check-up

- ✓ Rekapitulieren Sie das Redoxverhalten der Monosaccharide. Es ist wichtig, dass Sie erklären können, warum Fructose als Ketose eine reduzierende Wirkung hat.
- ✓ Machen Sie sich nochmals klar, was eine glykosidische OH-Gruppe, ein Glykosid und ein Aglykon sind.

5

## 5.3 Die Lipide



### Lerncoach

- Für das Verständnis dieses Kapitels sind einige Grundbegriffe wichtig, die in anderen Kapiteln besprochen wurden und die Sie dort ggf. auffrischen können, wie z. B. Hydrolyse (s. S. 44), Protolyse (s. S. 58), stereogene Zentren (s. S. 106), Ester organischer und anorganischer Säuren (s. S. 134).
- Die Lipide prägen Sie sich am besten ein, indem Sie sich die Grundbausteine merken, z. B.: „Ein Fett besteht aus den Bausteinen Glycerol und langkettigen Carbonsäuren, die als Ester verknüpft sind.“

### 5.3.1 Der Überblick

Der Begriff Lipid (lipos griech. Fett, Öl) ist eine vor allem in der Biochemie gebräuchliche Sammelbezeichnung für chemisch sehr verschiedene, in allen Zellen vorkommende Stoffe (z. B. Fettsäuren, Fette, Steroide). Ihre Gemeinsamkeit besteht darin, dass sie in polaren Lösungsmitteln unlöslich, in unpolaren hingegen löslich sind. Lipide dienen u. a. der Energiespeicherung und sind für den Aufbau der Zellmem-

bran notwendig. Lipide sind außerdem Ausgangsstoff für viele Hormone.

### 5.3.2 Die Klassifizierung

Da die Lipide chemisch sehr uneinheitlich sind, gibt es viele Möglichkeiten der Einteilung. Eine in der Biochemie verbreitete Klassifizierung richtet sich danach, ob es sich um einfache Verbindungen handelt, die bei der Behandlung mit alkalischen Lösungen nicht hydrolysieren, oder ob zusammengesetzte Lipide mit Ester-, Amid- oder Glykosidbindungen vorliegen. Zu den nicht hydrolysierbaren Lipiden gehören die Fettsäuren und die Isoprenederivate, zu den zusammengesetzten z.B. die Wachse, die Acylglyceride, die Phospholipide und die Sphingolipide (Tab. 5.5).

### 5.3.3 Die Fettsäuren und Fette

Fettsäuren sind einfache und Fette zusammengesetzte Lipide.

5.3.3.1 Fettsäuren – Struktur und Eigenschaften  
Fettsäuren bestehen aus einer hydrophilen Carboxylgruppe und einem langkettigen, hydrophoben Kohlenwasserstoffrest, sie sind also amphiphil (Abb. 5.26).



Abb. 5.26 Amphiphiler Charakter der Fettsäuren

Sind die Kohlenstoffatome in der Kette durch jeweils eine Einfachbindung verknüpft, handelt es sich um eine **gesättigte** Fettsäure. Treten neben den Einfach- auch Doppelbindungen auf, spricht man von einer ungesättigten Fettsäure. Alle natürlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren besitzen an der Doppelbindung eine **Z- (cis-) Konfiguration**.

Die Struktur der Fettsäure-Komponenten steht in engem Zusammenhang mit der Konsistenz der Fette. Je mehr **Doppelbindungen** die Fettsäuren enthalten, umso **flüssiger** wird das Fett. Für flüssige Fette ist auch die Bezeichnung „Öl“ üblich, diese beschreibt aber nur die Konsistenz und nicht die chemische Struktur (Mineralöle sind z.B. Kohlenwasserstoffe, etherische Öle sind meistens Terpenabkömmlinge). Wie alle Doppelbindungen können auch die der Fette hydriert werden, dadurch härtet man Fett. Das nutzt man bei der Herstellung von Margarine. Tab. 5.6 zeigt

die wichtigsten natürlichen Fettsäuren. Fettsäuren protolysieren nur in geringem Umfang, sie sind wie Carbonsäuren allgemein schwache Säuren. Deshalb reagieren Salze der Fettsäuren auch alkalisch (Abb. 5.27).

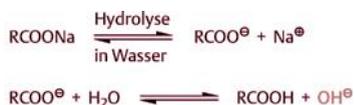


Abb. 5.27 Salze der Fettsäuren reagieren alkalisch

#### Die essenziellen Fettsäuren

Essenzielle Fettsäuren können nicht vom tierischen oder menschlichen Organismus synthetisiert werden. Es handelt sich hierbei um mehrfach ungesättigte Fettsäuren, die Doppelbindungen enthalten, die mehr als 9 C-Atome von der Carboxylgruppe entfernt sind. Für Linolsäure und Linolensäure werden auch die Bezeichnungen  $\omega$ -6-Fettsäure und  $\omega$ -3-Fettsäure verwendet. Der Name sagt aus, dass sich eine Doppelbindung 6 bzw. 3 C-Atome vor dem endständigen  $\omega$ -C-Atom befindet.

Tabelle 5.5

Lipide	
Lipide	Beispiele
<b>nicht hydrolysierbare Lipide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Fettsäuren</li> <li>– Isoprenederivate               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Terpene</li> <li>• Steroide</li> </ul> </li> </ul>
<b>hydrolysierbare Lipide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Wachse</li> <li>– Fette (Acylglyceride)</li> <li>– Phospholipide</li> <li>– Sphingolipide</li> <li>– Glykolipide</li> </ul>

#### 5.3.3.2 Die Fette

**Fette** sind Ester des Glycerol (Glycerin, Propan-1,2,3-triol) und langkettiger Carbonsäuren (Fettsäuren). Je nachdem, wie viele OH-Gruppen des Glycerols verestert sind, spricht man von **Mono-, Di- und Triglyceriden** (Triglyceride = Triacylglyceride oder Neutralfette).

Am Aufbau der Fette sind meistens unterschiedliche Carbonsäuren beteiligt, deshalb ist das sekundäre C-Atom des Glycerols ein stereogenes Zentrum. Die in den natürlichen Fetten vorkommenden Carbonsäuren haben überwiegend eine gerade Anzahl von C-

Tabelle 5.6

Die Struktur einiger Fettsäuren und ihr Vorkommen in Fetten		
Fettsäure	Struktur	Vorkommen
Palmitinsäure (Hexadecansäure)		Palmöl, Tierfett
Stearinsäure (Octadecansäure)		Palmöl, Tierfett
Ölsäure (Z-Octadec-9-ensäure)		Maisöl, Olivenöl
Linolsäure (9(Z),12(Z)-Octadeca-9,12-diensäure)		Leinöl, Maisöl
Linolensäure (9(Z),12(Z),15(Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure)		Leinöl
Arachidonsäure (5(Z),8(Z),11(Z),14(Z)-Eicosa-5,8,11,14-tetraensäure)		Sardinenöl, Tierfette

Abb. 5.28 Struktur eines Triglycerids

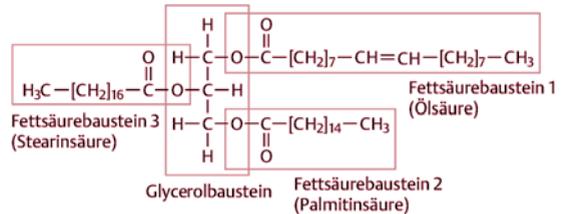
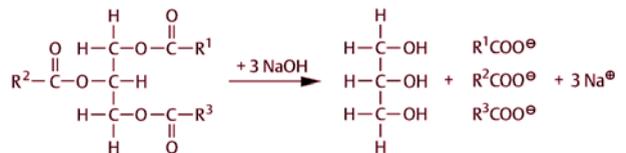


Abb. 5.29 Die alkalische Hydrolyse eines Fettes



Atomen, da sie aus „aktivierter Essigsäure“, also aus C2-Bausteinen, synthetisiert werden (Acetyl-Coenzym A, s.S.155). **Abb. 5.28** zeigt die Struktur eines Triglycerids. In der Mitte steht der Glycerolbaustein, der mit drei verschiedene Carbonsäuren verestert ist.

### 5.3.3.3 Die Hydrolyse der Fette und die Seifenbildung (Verseifung)

Wie alle Ester können die Fette hydrolytisch gespalten werden. Besonders leicht gelingt die Hydrolyse in Gegenwart von Natron- (NaOH) oder Kalilauge (KOH) (**Abb. 5.29**, s. a. S. 156). Dabei entstehen neben Glycerol die Alkalisalze der Fettsäuren (**Seifen**).

Um die Wirkung von Seife zu verstehen, muss man sich die Struktur der Fettsäuren nochmals vor Augen

führen. Im Wasser lagern sich die Fettsäuremoleküle zu tröpfchenförmigen Gebilden zusammen (**Micellen**). Der hydrophile Teil passt sich in die Dipolstruktur des Wassers ein, die hydrophoben Reste zeigen nach innen. In diesen kugelförmigen Gebilden können hydrophobe Teilchen wie z. B. Schmutzteilchen eingeschlossen werden. An der Wasseroberfläche bildet sich zusätzlich eine Monoschicht aus: Die hydrophilen Reste bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser aus, die hydrophoben Reste zeigen vom Wasser weg. Dadurch wird die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt. Der große Nachteil von Seife liegt in der alkalischen Reaktion der wässrigen Lösung. Dadurch wird nicht nur die Haut angegriffen, sondern auch das Waschgut.



Abb. 5.30 Myricylpalmitat, Hauptbestandteil des Bienenwachses

Außerdem bilden die Fettsäurereste mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen schwer lösliche Salze, die bei hartem Wasser die Waschwirkung negativ beeinflussen.

#### Klinischer Bezug

**HDL (high density lipoproteins) und LDL (low density lipoproteins):** Der Transport von Triacylglyceriden im Blut ist nur möglich durch die Anlagerung an bestimmte Proteine. Diese **Lipoproteine** setzen sich dann aus zwei Komponenten zusammen: den zu transportierenden Lipiden und einem Proteinanteil, der den Komplex zusammenhält, ihn wasserlöslich macht und an seinen Bestimmungsort transportiert. Die verschiedenen Lipoproteine benennt man nach ihrer Dichte. Zwei wichtige Lipoproteingruppen sind das HDL und das LDL. Da LDL vorwiegend Cholesterinester enthält, ist es für den Organismus problematisch. Cholesterin wird nämlich von Zellen des Immunsystems, den sog. Makrophagen, aufgenommen und kann so zu Plaqueablagerungen in den Blutgefäßen und damit zur Atherosklerose führen. HDL ist hingegen in der Lage, Cholesterin aus der Peripherie zurück in die Leber zu transportieren. Es wirkt daher einer Atherosklerose entgegen.

5

### 5.3.4 Die Wachse

Wachse sind Ester aus langkettigen einwertigen Alkoholen und aus Fettsäuren. Sie sind außerordentlich hydrophob, haben aber einen niedrigen Schmelzpunkt. Natürlich vorkommende Wachse sind Gemische verschiedener Ester, so enthält z. B. Bienenwachs zu 75% Myricylpalmitat  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{30}\text{H}_{61}$  (Abb. 5.30).

### 5.3.5 Die Phospholipide und die Sphingolipide

#### 5.3.5.1 Phospho- und einige Sphingolipide als Ester der Phosphorsäure

Phospholipide (Phosphatide) sind ebenfalls Ester, nämlich Diester der Phosphorsäure (Abb. 5.31). Bei physiologischen Bedingungen liegt der Diester dissoziiert vor.

Die Veresterung erfolgt zum einen bei den Phospholipiden mit Glycerolderivaten, vor allem Diacylglyceriden, oder bei den Sphingolipiden mit dem Sphingosinderivat Ceramid (in Tab. 5.7 ist dies die alkoholische Komponente  $\text{R}^1$ ). Zum anderen erfolgt die Veresterung mit Ethanolamin (Colamin), Cholin, Serin, myo-Inosit oder nochmals Glycerol (in Tab. 5.7 ist das die alkoholische Komponente  $\text{R}^2$ ).

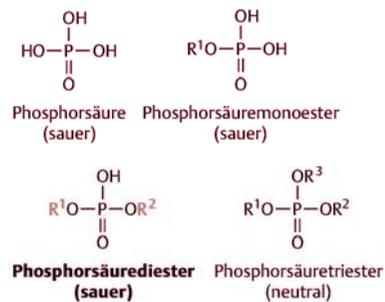
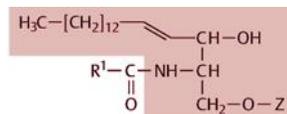


Abb. 5.31 Ester der Phosphorsäure

#### 5.3.5.2 Die Glykolipide

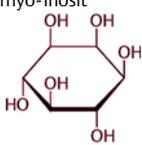
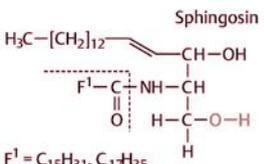
Glykolipide sind keine Phosphorsäureester, es handelt sich um Glykoside (s. S. 180). Als Aglykon tritt vorwiegend das Sphingosinderivat Ceramid (s. Tab. 5.7) auf. Ceramid entsteht aus Sphingosin (in Abb. 5.32 farbig unterlegt) durch Amidbildung mit einer langkettigen Carbonsäure. Diese Glykolipide werden deshalb auch zu den Sphingolipiden gerechnet. Zuckerbestandteil sind Mono- oder Oligosaccharide und deren Derivate. Abb. 5.32 zeigt die allgemeine Struktur.



Z: glykosidisch gebundener Zucker

Abb. 5.32 Struktur von Sphingolipiden (Sphingosin – farbig unterlegt)

Tabelle 5.7

Struktur einiger Phospholipide als Diester der Phosphorsäure		
alkoholische Komponente R <sup>1</sup>	alkoholische Komponente R <sup>2</sup>	Phospholipid
Diacylglycerol $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{F}^1 \\   \\ \text{F}^2-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ F <sup>1</sup> und F <sup>2</sup> : Fettsäurereste	Ethanolamin (Colamin) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Phosphatidylethanolamin ( $\alpha$ -Kephalin)
	Cholin $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3] \text{OH}^\ominus$	Phosphatidylcholin
	Serin $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{COO}^\ominus}{\text{CH}}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$	Phosphatidylserin Serinkephalin
	myo-Inosit 	Phosphatidylinosit Inositphosphatid
Ceramid (N-Acylsphingosin)  Sphingosin $\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH}$ $\text{F}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}-\text{H}$ $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ F <sup>1</sup> = C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> , C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	Cholin $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3] \text{OH}^\ominus$	Sphingosin-phosphatid Sphingomyelin

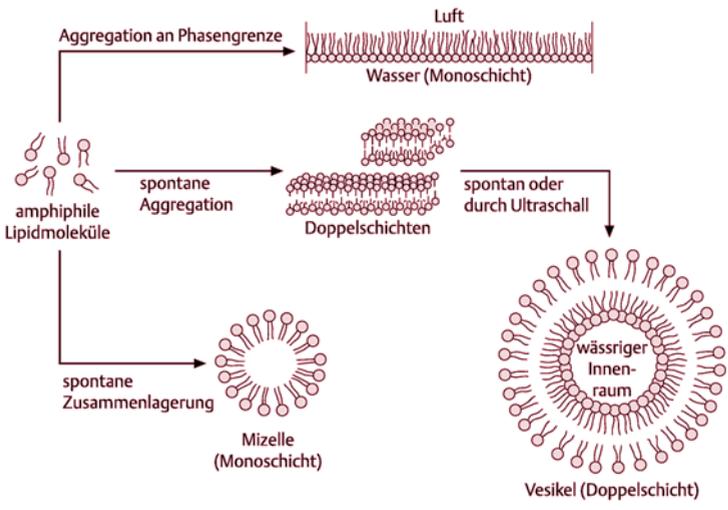


Abb. 5.33 Die Zusammenlagerung von Lipidmolekülen

5.3.5.3 Biomembranen und Lipiddoppelschichten  
 Biomembranen und Lipiddoppelschichten sind aus amphiphilen Phospho- und Glykolipiden aufgebaut. Phospho- und Glykolipide können nicht nur Micellen ausbilden, sondern auch andere „zweidimensionale“ und sphärische Gebilde (z. B. Doppelschichten, Vesikel, vesicula lat. Bläschen). Die verschiedenen Mög-

lichkeiten der Zusammenlagerung von Lipidmolekülen sind in **Abb. 5.33** dargestellt. Doppelschichten sind das entscheidende Strukturelement von Biomembranen. Diese sind aus den besprochenen Lipiden sowie Proteinen und Kohlenhydraten aufgebaut. Die Proteine sind vor allem für den Stoff-, Elektronen- und Ionentransport verantwort-

lich. Die hydrophilen Kohlenhydrate befinden sich bevorzugt an der Oberfläche und dienen als Signalsubstanzen.

#### Klinischer Bezug

**Sphingolipidosen:** Sphingolipidosen sind erbliche Stoffwechselkrankheiten, bei denen es zu Störungen im Auf-, Um- und Abbau von Sphingolipiden kommt. Als Folge werden diese Makromoleküle z. B. im Nervensystem, in der Leber oder in der Milz gespeichert und verursachen schwere geistige und/oder körperliche Behinderungen. Die häufigste Form dieser Erkrankungen ist der Morbus Gaucher, bei dem sich Ganglioside in der grauen Substanz des Gehirns und verschiedenen anderen Organen ablagern. Eine kausale Therapie gibt es nicht.

5

### 5.3.6 Die Isoprenoide

Die Isoprenoide sind Grundkörper vieler pflanzlicher und tierischer Naturstoffe. Allen Isoprenoiden gemeinsam ist der Aufbau aus Isopren-Molekülen (Abb. 5.34). Vom Isopren leiten sich zwei wichtige Lipidgruppen ab: Die **Terpene** und die **Steroide**. Für den menschlichen Organismus sind vor allem die Vitamine A, E und K als Terpene bedeutsam. Auch das  $\beta$ -Carotin, Vorstufe des Vitamin A, wird zu den Terpenen gerechnet. Sie haben zudem einen ausgeprägten, oft angenehmen Geruch und werden als Duft- und Aromastoffe verwendet. Ein wichtiges Steroid ist z. B. das Cholesterol, das als Baustein für Biomembranen wichtig ist. Zu den Isoprenoiden zählen auch die Sexualhormone.



Abb. 5.34 Formel des Isopren  
(2-Methyl-but-1,3-dien)

#### 5.3.6.1 Die Terpene

Terpene erhält man durch Polymerisation mehrerer Isoprenmoleküle. Es gilt folgende Nomenklatur:

- Monoterpene (10 C-Atome) zwei Isopreneinheiten
- Diterpene (20 C-Atome) vierfache Terpene
- Triterpene (30 C-Atome) sechsfache Terpene
- Tetraterpene (40 C-Atome) achtfache Terpene.

Nach der Verknüpfung werden die Moleküle noch vielfältig verändert, sodass die Einordnung als Isoprenabkömmling mitunter schwierig ist (Tab. 5.8). Ein sehr wichtiges Triterpen ist das Squalen, da es die Vorstufe der Steroide in der Biosynthese darstellt. Von einigen Terpenen existieren infolge asymmetrisch substituierter C-Atome Stereoisomere. Treten im Terpenmolekül sehr viele konjugierte Doppelbindungen auf, ist dieses häufig farbig (z. B. Carotinoide in Karotten, Milch und Eigelb).  $\beta$ -Carotin nennt man auch Provitamin A, denn bei Spaltung entstehen zwei Moleküle Retinol (Vitamin A). Werden Tausende von Isopren-Einheiten in die Polymerisation einbezogen, entsteht Kautschuk, der Milchsaft der Kautschukbäume. Durch die Polymerisation der Isopren-Einheiten entsteht auch die Seitenkette von Ubichinonen, die in den Mitochondrien aller Pflanzen- und Tierzellen vorkommen und in der Atmungskette als Elektronenüberträger von großer Bedeutung sind.

#### 5.3.6.2 Die Steroide

Aus dem Triterpen Squalen (s. o.) entstehen durch Zyklisierungen letztlich über viele enzymatische Reaktionen Steroide. Sie haben als gemeinsames Strukturelement das **Gonan** (Steran), ein System mit vier annellierten Ringen (s. S. 127).

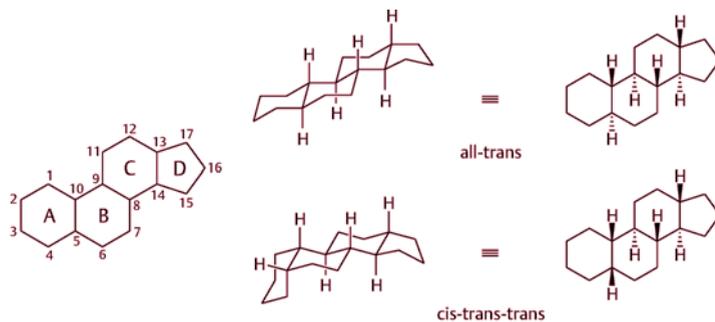
Die vier Ringe werden gewöhnlich mit A, B, C und D bezeichnet (Abb. 5.35). Da auch an Ringen cis-trans-Isomerie möglich ist, muss hier die Verknüpfung genauer angegeben werden. In fast allen natürlich vorkommenden Steroiden sind die Ringe B und C trans-verknüpft. Die Verknüpfung der Ringe A und B sowie C und D kann cis- oder trans-ständig erfolgen.

Vom Cholestan, einem Gonanderivat mit all-trans-verknüpften Ringen, leiten sich die Sterole oder Sterine ab, zu denen auch das Cholesterol gehört. Cholesterol ist wichtig für biologische Membranen. Es lagert sich dort zwischen den Phospholipidmolekülen an der Oberfläche der Membran ein und sorgt für deren Zusammenhalt und die Beweglichkeit der Kohlenwasserstoffketten im Innern der Membran. Im Cholesterol gibt es keine Isomerie bei der Verknüpfung der Ringe A und B, da am fünften Kohlenstoffatom eine Doppelbindung auftritt. Die Stereochemie ist aber trotzdem bemerkenswert, denn Cholesterol enthält acht asymmetrisch substituierte C-Atome (Abb. 5.36).

Tabelle 5.8

Übersicht über die wichtigsten Terpene (* = stereogenes Zentrum)		
Name/Klassifizierung	Formel	Bedeutung/Vorkommen
Menthol/Monoterpen		im Pfefferminzöl
Phytol/Diterpen		Bestandteil von Chlorophyll
Squalen/Triterpen		wichtige Vorstufe für die Steroide, in Haifischleber, Hefe, Weizenkeimöl
$\beta$ -Carotin/Tetraterpen/ Carotinoid		Provitamin A, in vielen Früchten, besonders in der Karotte
Cis-1,4-Polyisopren		Naturkautschuk

Abb. 5.35 Gonan mit Nummerierung und Bezeichnung der Ringe sowie all-trans und cis-trans-Verknüpfung der Ringe A und B



### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie die allgemeine Struktur eines Fettes, z. B. indem Sie sie aufzeichnen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die alkalische Esterhydrolyse.
- ✓ Rekapitulieren Sie einige Beispiele für gesättigte und ungesättigte Fettsäuren sowie die Grundbausteine der Phospho-, Sphingo- und Glykolipide.
- ✓ Machen Sie sich am Beispiel des Gonan nochmals die cis-trans-Isomerie klar.



Abb. 5.36 Struktur des Cholesterols

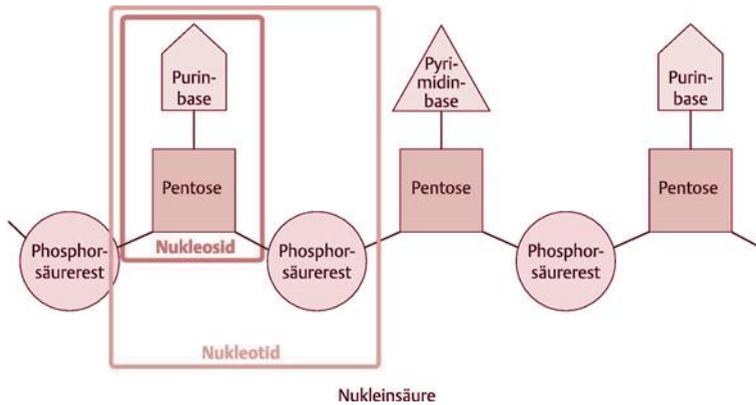


Abb. 5.37 Der schematische Aufbau der Nucleinsäuren

5

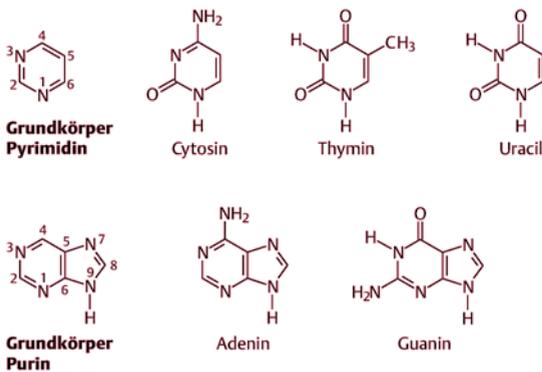


Abb. 5.38 Purin- und Pyrimidinbasen

## 5.4 Die Nucleinsäuren



### Lerncoach

- Das folgende Kapitel baut auf dem Wissen über Glykoside, Ester und Anhydride auf. Schlagen Sie daher ggf. noch einmal auf den Seiten 134, 150, 180 die wichtigsten Grundlagen nach.
- Viele der jetzt folgenden Informationen sind für die Biochemie von großer Bedeutung. Versuchen Sie daher, sich bereits in diesem Kapitel einen Überblick über den Aufbau und die Funktion der Nucleinsäuren zu verschaffen.

### 5.4.1 Der Überblick

Nucleinsäuren kommen in allen lebenden Zellen vor und sind Träger der genetischen Informationen. Es handelt sich um Ketten von Nucleotidbausteinen, die aus Phosphorsäure, einem basisch reagierenden Heterocyclus und einer Pentose aufgebaut sind.

Man unterscheidet die doppelsträngig vorliegende Desoxyribonucleinsäure (DNA) und die meist einsträngige Ribonucleinsäure (RNA).

### 5.4.2 Der Aufbau der Nucleinsäuren

Nucleinsäuren enthalten folgende Bausteine: Purin- oder Pyrimidinbasen, Ribose oder Desoxyribose sowie Phosphorsäure.

Die N-glycosidische Verknüpfung einer Base mit einem Zuckermolekül führt zu den **Nucleosiden**. Wenn eine Veresterung der Nucleoside mit Phosphorsäure erfolgt, erhält man die **Nucleotide**. Die Nucleinsäureketten entstehen durch vielfach wiederholte Kondensation von Nucleotiden, also unter Ausbildung eines Phosphodiester und Wasserabspaltung. Das allgemeine Bauprinzip ist in **Abb. 5.37** dargestellt.

#### 5.4.2.1 Die Purin- und die Pyrimidinbasen

Die fünf wichtigsten Basen der Nucleinsäuren leiten sich vom Grundkörper des Pyrimidins bzw. Purins ab (**Abb. 5.38**). Diese Verbindungen können tautomere

Formen bilden (Abb. 5.39, s. a. S. 120). In den Nucleinsäuren liegt mit Ausnahme von Adenin immer die Amidform der Basen vor.

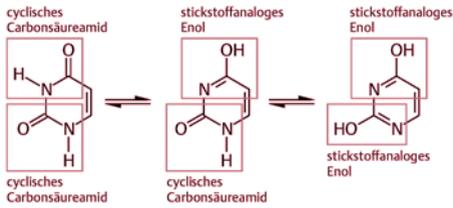


Abb. 5.39 Die Tautomerie am Beispiel des Uracils

#### 5.4.2.2 Die Nucleoside

Nucleoside entstehen, wenn am Stickstoffatom 1 der Pyrimidinbasen bzw. am Stickstoffatom 9 der Purinbasen eine N-glykosidische Verknüpfung zu Monosaccharidbausteinen erfolgt. In den Nucleinsäuren kommen die Pentosen D-Ribose und 2-Desoxy-D-Ribose vor. Nucleoside aus Purinbasen haben im Namen die Endung **-osin**, Pyrimidinbasen die Endung **-idin**. Wenn das Nucleosid an Stelle der D-Ribose 2-Desoxy-D-ribose enthält, wird das Suffix Desoxy-ergänzt. Tab. 5.9 fasst die Namen der wichtigsten Nucleoside zusammen.

Ein wichtiges Nucleosid ist das **Adenosin** (s. Abb. 5.40). Es handelt sich hierbei um ein N-Glykosid, das durch Vollacetalbildung aus Adenin und der cyclischen Form der D-Ribose ( $\beta$ -D-Ribofuranosid) aufgebaut wird. Aus Adennucleosiden entstehen durch Phosphorylierung Adenosinphosphate (s. u.). Den Adeno-

sinbaustein findet man auch in S-Adenosylmethionin (s. S. 140) oder in NAD<sup>+</sup> (s. S. 100).

#### Klinischer Bezug

Nucleoside, besonders das Adenosin, spielen auch eine wichtige Rolle als extrazelluläre Signalmoleküle. Sie führen u. a. zu einer Relaxation der glatten Gefäßmuskulatur und steigern die Durchblutung in vielen Geweben. Modifizierte Nucleoside können z. B. in die entstehende Nucleinsäure von Viren eingebaut werden. Da dann kein weiterer Baustein gebildet werden kann, wird die Synthese abgebrochen. Auf diese Weise funktioniert z. B. Aciclovir (ACV, Zovirax), ein Medikament gegen das Herpes-simplex-Virus. Aciclovir ist ein Nucleosidanalogue des Guanosins und wird durch die nur in infizierten Zellen vorhandene virusspezifische Thymidinkinase zu ACV-Monophosphat und dann durch zelleigene Kinasen zum ACV-Triphosphat – der eigentlich wirksamen Substanz – umgeformt. ACV-Triphosphat hemmt die Virusvermehrung durch Blockade der viralen DNS-Replikation.

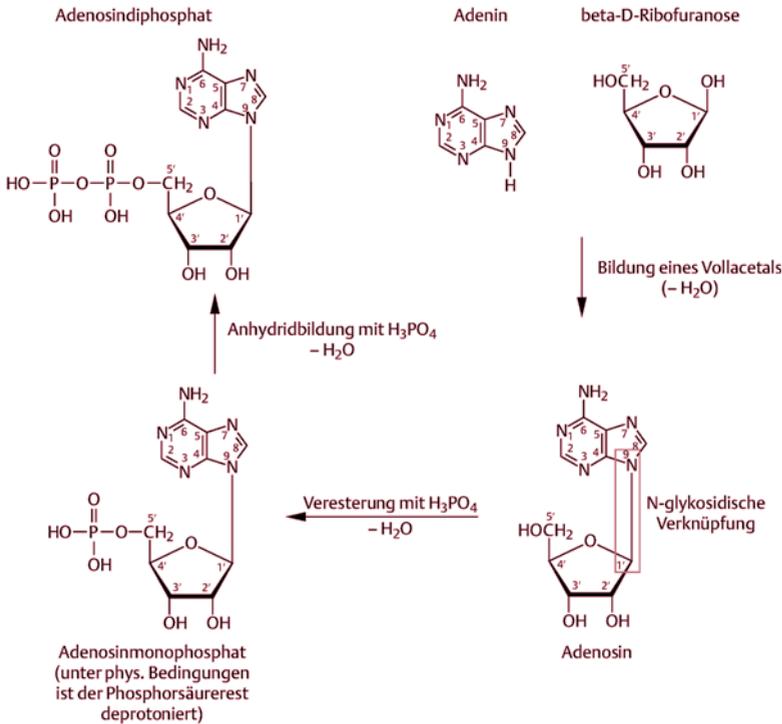
5

#### 5.4.2.3 Die Nucleotide

Die Nucleotidstruktur kann man sich am Beispiel der Adenosinphosphate deutlich machen (Abb. 5.40): Wenn an der primären alkoholischen OH-Gruppe am C-Atom 5' der Ribose eine Veresterung mit Phosphorsäure erfolgt, entsteht ein **Nucleotid**. Bei unserem Beispiel mit Adenosin entsteht so Adenosin-5'-phosphat, das üblicherweise als Adenosinmonophosphat (**AMP**) bezeichnet wird. Mit weiteren Molekülen

Tabelle 5.9

Nomenklatur der Nucleoside				
Base	Abkürzung	Pentose	Nucleosid	Abkürzung
Adenin	Ade	Ribose	Adenosin	A
		Desoxyribose	Desoxyadenosin	dA
Guanin	Gua	Ribose	Guanosin	G
		Desoxyribose	Desoxyguanosin	dG
Cytosin	Cyt	Ribose	Cytidin	C
		Desoxyribose	Desoxycytidin	dC
Thymin	Thy	Ribose	Thyminribosid	-
		Desoxyribose	Desoxythymidin	dT
Uracil	Ura	Ribose	Uridin	U
		Desoxyribose	Desoxyuridin	dU



**Abb. 5.40** Die Bildung von Adenosin, Adenosinmono- und Adenosindiphosphat

Phosphorsäure kommt man durch Bildung einer Anhydridbindung zum Adenosindi- bzw. Adenosintriphosphat (**ADP, ATP**). Beide spielen im Energiestoffwechsel eine große Rolle (Säureanhydridbindungen gehören zu den energiereichen Bindungen).

Eine Veresterung mit Phosphorsäure kann überdies auch an der OH-Gruppe des dritten C-Atoms der Ribose erfolgen. Adenosinmonophosphat kann auch eine Anhydridbindung mit Schwefelsäure eingehen. So entsteht „aktives Sulfat“ (s. S. 139), das exakt als 3'-Phosphoadenosyl-5'-phosphosulfat (PAPS) bezeichnet werden muss. Es ist zur Einführung von Sulfatgruppen z. B. in Glucosaminyglykane notwendig. Nucleotide sind auch Bausteine gruppenübertragender Enzyme wie FAD, FMN,  $NAD^+$ ,  $NADP^+$  sowie vom Coenzym A.

### 5.4.3 DNA und RNA

Nucleinsäuren sind Polynucleotide. Die einzelnen Nucleotide enthalten verestert ein Molekül Phosphorsäure und nicht wie im ADP oder ATP mehrere Moleküle Phosphorsäure.

An diesem Phosphorsäurebaustein ist eine weitere Veresterung möglich, es können sich Diester der Phosphorsäure bilden (s. S. 189). Die OH-Gruppe am dritten C-Atom des Monosaccharidbausteins eines anderen Nucleotids bildet dabei die alkoholische Komponente (**Abb. 5.41**). So entstehen die Nucleinsäurestränge. Desoxyribonucleinsäure (**DNA**) enthält als Zuckerkomponente **Desoxyribose** und die Basen Adenin, Guanin, Thymin und Cytosin. In der Ribonucleinsäure (**RNA**) ist **Ribose** enthalten, sie enthält Uracil anstelle von Thymin.

Auch Nucleinsäuren besitzen eine Primär- und Sekundärstruktur. Die **Primärstruktur** wird durch die Reihenfolge der Nucleotidbausteine festgelegt und ist völlig variabel. Die **Sekundärstruktur** der DNA ist das Ergebnis der Paarung komplementärer Basen. Sie entsteht durch die Verdrillung von zwei Nucleotidsträngen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basenbestandteilen und andere zwischenmolekulare Wechselwirkungen (v. a. zwischen den Ringebenen der Basen) stabilisiert wird. Man spricht von einer **Doppelhelix**. Im Kapitel zur Stereochemie hatten wir bereits erwähnt, dass auch heli-

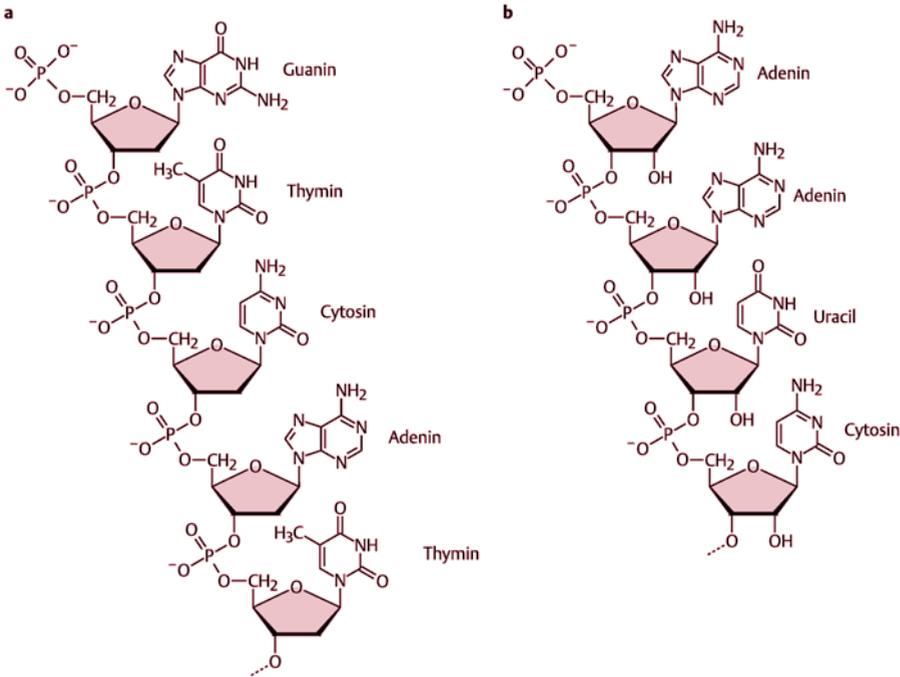


Abb. 5.41 Der Ausschnitt aus einem Strang einer Desoxyribonucleinsäure (DNA) (a) und einer Ribonucleinsäure (RNA) (b)

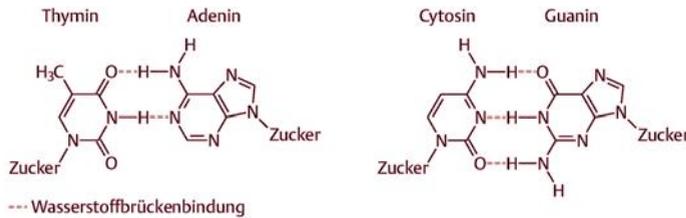


Abb. 5.42 Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplementären Basenpaaren

kale Strukturen chiral sind (s.S.105). Bei den Nucleinsäuren handelt es sich vorwiegend um rechtsgängige Helices. Neben der **doppelsträngigen DNA** gibt es auch noch die **einzelsträngige RNA**, die für die Biosynthese der Proteine verantwortlich ist. Die Verknüpfung der zwei Nucleotidstränge ist nicht beliebig, sondern genau festgelegt. Die Paarung erfolgt immer so, dass **Adenin- und Thyminreste** sowie **Guanin- und Cytosinreste** gepaart sind. Man spricht von **komplementären** Basenpaaren (Abb. 5.42). Der Durchmesser der in vivo vorliegenden Form der Doppelhelix beträgt etwa 2 nm, für eine Windung der Doppelhelix werden 10 Basenpaare benötigt. Sie hat eine Höhe von 3,4 nm. Die Basen befinden

sich im Innern des Stranges, während die Phosphorsäurediestergruppen nach außen zeigen. Da die Basenpaarung genau festgelegt ist, befinden sich immer genauso viel Purin- wie Pyrimidinbasen in einem Doppelstrang. Da die Kette lang ist, enthält sie sehr viele Basen. Deshalb fasst man zur Vereinfachung immer 1000 Basen zu einer **Kilobase** zusammen. Der DNA-Gehalt von Säugetierzellen beträgt 4–8 pg pro Zelle. Setzt man den DNA-Gehalt des Bakteriums *Escherichia coli* gleich Eins, dann beträgt er im Verhältnis dazu beim Menschen  $10^3$ . Wenn man die gesamte DNA einer Zelle als lineares Molekül annimmt, beläuft sich die Kettenlänge bei *Escherichia coli* auf 1,36  $\mu\text{m}$ . Die humane DNA hat hingegen eine Länge

von 1,8 m! Bei Eukaryonten ist die DNA mit Hilfe von Proteinen im Kern kondensiert. Sie bildet eine komplexe Struktur, die man **Chromatin** nennt.

Die DNA ist durch eine festgelegte Sequenz der vier Basen Adenin, Thymin, Guanin und Cytosin gekennzeichnet. Wie viel Basen benötigt man zur Kodierung der 20 proteinogenen Aminosäuren? Zwei Basen reichen nicht aus, da sie nur  $4^2$  Kombinationsmöglichkeiten zulassen. Mit drei Basen gibt es schon  $4^3 = 64$  Kombinationsmöglichkeiten. Die kleinste Informationseinheit muss also immer eine Gruppe aus drei Basen sein, die man als **Triplet** oder **Codon** bezeichnet. Das Codon CAG verschlüsselt z. B. Glutamin. 64 Kombinationsmöglichkeiten sind eigentlich schon zu viel, aber es gibt eine Reihe von Aminosäuren, die durch mehrere Codons kodiert sind.



#### Check-up

- ✓ Wiederholen Sie nochmals den Aufbau der Nucleinsäuren. Es ist wichtig, dass Sie die Struktur der jeweiligen Bausteine erkennen können.
- ✓ Üben Sie auch noch einmal die korrekte Markierung der Strukturelemente N-glykosid und der Phosphorsäureester bzw. -diester.

# Kapitel 6



## Anhang

- 6.1 Lösungen 199
- 6.2 Wichtige Zahlen und Formeln 203
- 6.3 Geschichte im Überblick 207

## 6 Anhang

### 6.1 Lösungen

#### Kapitel Das wellenmechanische Atommodell, s. S. 15

Die Elektronenkonfiguration für 16 Elektronen (Schwefelatom) ist  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ .

#### Kapitel Kovalente Bindung, s. S. 26

Stickstoff  $N_2$



$\overline{N} - \overline{N}$  ist nicht richtig, weil die N-Atome kein Elektronenoktett erreichen.

Chlorwasserstoff HCl



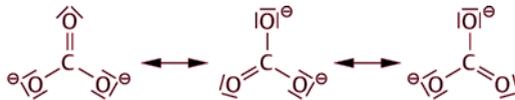
Wasser



Methan

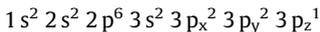


Carbonation



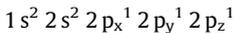
#### Kapitel Kovalente Bindung, s. S. 29

Cl 17 Elektronen



oder:  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$

N 7 Elektronen



#### Kapitel Gehalts- und Konzentrationsgrößen, s. S. 15

a) Stoffmenge von 60 mg Ethanol

$$n = \frac{m}{M} \quad m = 60 \text{ mg} = 60 \cdot 10^{-3} \text{ g} \\ M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}): 46 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{60 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,3 \text{ mmol}$$

Stoffmenge von 24,5 g Schwefelsäure

$$n = \frac{m}{M} \quad m = 24,5 \text{ g} \\ M(\text{H}_2\text{SO}_4): 98 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{24,5 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 0,25 \text{ mol}$$

b) Masse von 2 mol NaCl

$$m = n \cdot M \quad n = 2 \text{ mol} \\ M(\text{NaCl}): 58,5 \text{ g/mol} \\ m = 2 \text{ mol} \cdot 58,5 \text{ g/mol} = 117 \text{ g}$$

Masse von 3 mmol  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$$m = n \cdot M \quad n = 3 \text{ mmol} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ M(\text{H}_3\text{PO}_4): 98 \text{ g/mol} \\ m = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 98 \text{ g/mol} = 294 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 294 \text{ mg}$$

c) Volumen von 1,7 g Ammoniakgas

1. Berechnen der Stoffmenge

$$n = \frac{m}{M} \quad m = 1,7 \text{ g} \quad M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{1,7 \text{ g}}{17 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

2. Berechnen des Volumens

$$V_M = \frac{V}{n} \quad V = V_M \cdot n = 22,4 \text{ l/mol} \cdot 0,1 \text{ mol} = 2,24 \text{ l}$$

Volumen von 24 g  $\text{O}_3$

1. Berechnen der Stoffmenge

$$n = \frac{m}{M} \quad m = 24 \text{ g} \\ M(\text{O}_3) = 48 \text{ g/mol}$$

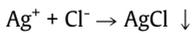
$$n = \frac{24 \text{ g}}{48 \text{ g/mol}} = 0,5 \text{ mol}$$

2. Berechnen des Volumens

$$V_M = \frac{V}{n}$$

$$V = V_M \cdot n = 22,4 \text{ l/mol} \cdot 0,5 \text{ mol} = 11,2 \text{ l}$$

### Kapitel Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt, s. S. 56



$$K_L = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}$$

$$c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \sqrt{K_L} = \sqrt{2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = 1,414 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Es sind pro Liter  $1,414 \cdot 10^{-5}$  mol AgCl dissoziiert.

In 100 ml sind  $1/10$ , also  $1,414 \cdot 10^{-6}$  mol dissoziiert.

Berechnen der Masse:

$$m = n \cdot M \quad M(\text{AgCl}) = 143 \text{ g/mol}$$

$$m = 1,414 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 143 \text{ g/mol} = 202,2 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 0,2022 \text{ mg.}$$

6

### Kapitel Säuren und Basenstärke, s. S. 60

Salzsäure  $c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$

= starke Säure, deshalb vollständige Protolyse

$$z = 1$$

$$\text{pH} = -\lg(z \cdot c_{\text{HCl}}) = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = 2$$

Schwefelsäure  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$

= starke Säure, ebenfalls vollständige Protolyse

$z = 2$  (es können 2 Protonen abgegeben werden)

$$\text{pH} = -\lg(2 \cdot 0,01) = -\lg 0,02 = 1,7$$

(hier handelt es sich um einen vereinfachten Rechenansatz)

### Kapitel Neutralisation, s. S. 61

10 ml NaOH  $c = 0,1 \text{ mol/l}$

$$c = \frac{n}{V} \quad n = c \cdot V$$

$$n = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,01 \text{ l} =$$

$$0,001 \text{ mol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

Die Stoffmenge NaOH beträgt  $10^{-3}$  mol.

100 ml HCl  $c = 0,01 \text{ mol/l}$

$$n = c \cdot V$$

$$n = 0,01 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} =$$

$$0,001 \text{ mol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

Die Stoffmenge HCl beträgt  $10^{-3}$  mol.

### Kapitel Neutralisation, s. S. 62

Lösung a:

1.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist ein Salz, dessen wässrige Lösung sauer reagiert.

2. Berechnung der Konzentration von  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$$c = \frac{n}{V} \quad n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{0,535 \text{ g}}{53,5 \text{ g/mol}} = 0,01 \text{ mol}$$

$$c = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,05 \text{ l}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

3. Berechnung des pH-Wertes

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \lg c_0) \quad \text{p}K_s = 9,25$$

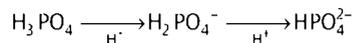
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9,25 - \lg 0,2)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9,25 + 0,7) = 4,975$$

Lösung b:

1. Es handelt sich um das Salz eines amphoteren Anions.

$$2. \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{s1} + \text{p}K_{s2}}{2}$$



$$\text{p}K_{s2} = 2,12 \quad \text{p}K_{s1} = 7,20$$

(Angaben für  $22^\circ\text{C}$ )

$$\text{pH} = \frac{7,2 + 2,12}{2} = 4,66$$

### Kapitel Säure – Base – Titrations, s. S. 63

a) Starke Säure – Starke Base

z. B. HCl und NaOH

am ÄP (Äquivalenzpunkt) liegen vor:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

b) Schwache Säure – Starke Base

z. B.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und NaOH

am ÄP liegen vor:  $\text{Na}^+$  sowie  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die z. T. weiter reagieren.



c) Starke Säure – Schwache Base

z. B. HCl und  $\text{NH}_3$

am ÄP liegen formal vor:  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{Cl}^-$

Da es sich um eine wässrige Lösung handelt, reagiert  $\text{NH}_4^+$  z. T. weiter:



## Kapitel Puffer, s. S. 66

Lösung a:

## 1. Berechnung der Stoffmengen

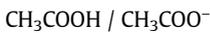
$$\text{CH}_3\text{COOH: } n = c \cdot v = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1 \text{l} = 0,001 \text{mol}$$

$$\text{NaOH: } n = c \cdot v = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,005 \text{l} = 0,0005 \text{mol}$$

Essigsäure liegt im Überschuss vor.

## 2. Aufstellen der Reaktionsgleichung

0,001 mol CH<sub>3</sub>COOH + 0,0005 mol NaOH  
 → 0,0005 mol Na<sup>+</sup> + 0,0005 mol CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>  
 + 0,0005 mol H<sub>2</sub>O + 0,0005 mol CH<sub>3</sub>COOH  
 Es hat nur die Hälfte der Essigsäure reagiert. Es  
 entstand ein Puffersystem:



## 3. Berechnung mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{n_A}{n_{MA}} = 4,75 - \lg \frac{0,0005}{0,0005} = 4,75$$

Der pH-Wert beträgt 4,75.

Lösung b:

## 1. Berechnung der Stoffmengen

$$\text{CH}_3\text{COOH: } n = c \cdot V = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1 \text{l} = 0,001 \text{mol}$$

$$\text{NaOH: } n = c \cdot V = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,05 \text{l} = 0,001 \text{mol}$$

Es liegen äquivalente Stoffmengen vor, der Äquivalenzpunkt wurde erreicht, an dem also formal nur NaCH<sub>3</sub>COO und H<sub>2</sub>O vorliegt.

## 2. Berechnung des pH-Wertes am ÄP

Das Salz NaCH<sub>3</sub>COO reagiert alkalisch!

Es liegen 0,001 mol dieses Salzes in 150 ml Lösung vor.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,001 \text{mol}}{0,15 \text{l}} = 0,0067 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_B - \lg c) \quad \text{pK}_B = 9,25$$

$$\text{pK}_B (\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

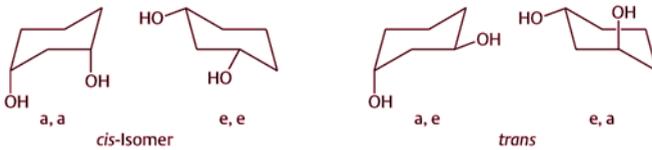
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(9,25 - \lg 0,0067) = 14 - \frac{1}{2}(9,25 + 2,17)$$

$$= 14 - 5,71 = 8,29$$

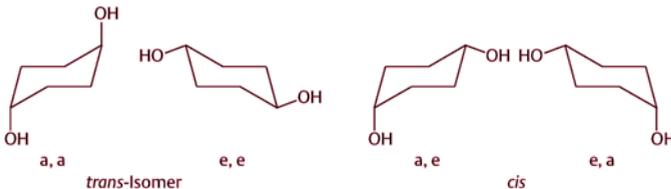
Der pH-Wert beträgt 8,29.

## Kapitel cis-trans-Isomerie, s. S. 104

## Cyclohexan-1,3-diol

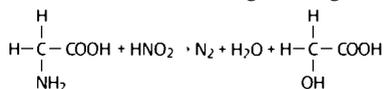


## Cyclohexan-1,4-diol



## Kapitel Amine, s. S. 143

1. Aufstellen der Reaktionsgleichung



2. Berechnen der Stoffmenge von Stickstoff:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{N}_2}}{V_M} = \frac{11,2 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4. Wegen des Gesetzes der konstanten Proportionen müssen auch
- $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- Glycin vorgelegt haben (vollständige Umsetzung vorausgesetzt).

Berechnung der Masse Glycin:

$$m_{\text{Glycin}} = n_{\text{Glycin}} \cdot M_{\text{Glycin}} \quad M_{\text{Glycin}}: 75 \text{ g/mol} \\ = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 75 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Glycin}} = 37,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 37,5 \text{ mg}$$

5. Berechnung des Massenanteils

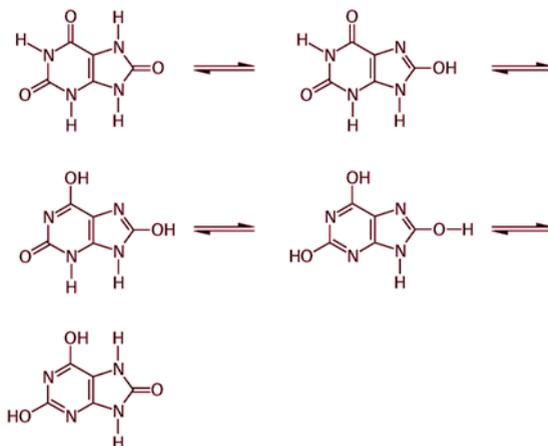
$$m_{\text{ges}} = 1 \text{ g} \quad m_{\text{Glycin}} = 37,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$w_{\text{Glycin}} = \frac{m_{\text{Glycin}}}{m_{\text{ges}}} = \frac{0,0375}{1} = 0,0375$$

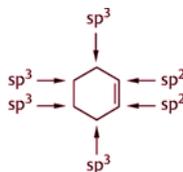
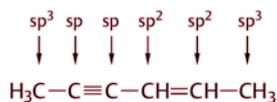
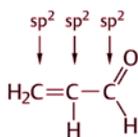
Der Massenanteil Glycin beträgt 0,0375 oder 3,75%.

## Kapitel Die Heterocyklen, s. S. 160

Tautomere Formen der Harnsäure



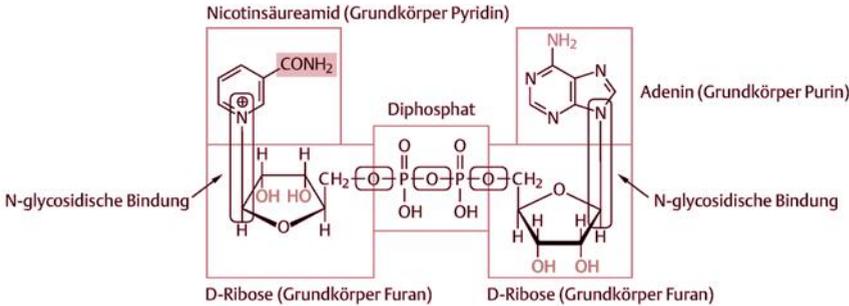
## Kapitel Bindungsverhältnisse am Kohlenstoffatom, s. S. 92



**Kapitel Einleitung und Nomenklatur organischer Verbindungen, s. S. 100**

Im Diphosphat ist die mittlere Bindung eine Anhydrid-, die beiden äußeren sind eine Esterbindung.

Außerdem erkennt man alkoholische Hydroxygruppen (rot), eine Aminogruppe (grau) und eine Säureamidgruppe (grau hinterlegt).



**6.2 Wichtige Zahlen und Formeln**

**6.2.1 Angabe von Zahlenwerten als Zehnerpotenzen**

Zahlenwerte können immer als Dezimalzahlen angegeben werden:

- a) 2,38 m
- b) 0,00000000000012 m
- c) 300 000 000 m.

Durch die vielen Nullen werden die Angaben unübersichtlich. Es ist deshalb ratsam, mit Zehnerpotenzen zu arbeiten. Wir stellen die Zahl also als Produkt aus einer übersichtlichen Zahl und einer Potenz von 10 (wiederholte Multiplikation oder Division von 10) dar.

$$\begin{aligned}
 1000 &= 10 \cdot 10 \cdot 10 && = 10^3 \\
 100 &= 10 \cdot 10 && = 10^2 \\
 10 &= 10 && = 10^1 \\
 0,1 &= 1/10 && = 10^{-1} \\
 0,01 &= 1/10 \cdot 1/10 && = 10^{-2} \\
 0,001 &= 1/10 \cdot 1/10 \cdot 1/10 && = 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Nun können wir (b) und (c) vereinfachen.

- (b)  $1,2 \cdot 10^{-13}$  m
- (c)  $3 \cdot 10^8$  m

**6.2.2 Einheiten und ihre Vielfachen**

Zahlen mit Einheiten können vereinfacht werden, indem man folgende Vorsätze bei den Einheiten verwendet:

Für (c) können wir also  $3 \cdot 10^5$  km schreiben.

**Tabelle 1**

Einheiten und ihre Vielfachen		
Vorsatz	Kurzzeichen	Faktor, mit dem die Einheit multipliziert werden kann
Exa	E	$10^{18}$
Peta	P	$10^{15}$
Tera	T	$10^{12}$
Giga	G	$10^9$
Mega	M	$10^6$
Kilo	k	$10^3$
Hekto	h	$10^2$
Deka	da	$10^1$
Dezi	d	$10^{-1}$
Zenti	c	$10^{-2}$
Milli	m	$10^{-3}$
Mikro	$\mu$	$10^{-6}$
Nano	n	$10^{-9}$
Pico	p	$10^{-12}$
Femto	f	$10^{-15}$
Atto	a	$10^{-18}$

## 6.2.3 Naturkonstanten und Basisgrößen

Tabelle 2

Naturkonstanten		
Bezeichnung	Formelzeichen	Betrag
Elementarladung	e	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s}$
Ruhemasse des Elektrons	$m_{0,e}$	$0,91095 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$
Ruhemasse des Protons	$m_{0,p}$	$1,67265 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Ruhemasse des Neutrons	$m_{0,n}$	$1,67495 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
atomare Masseneinheit	u	$1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Avogadro-Konstante	$N_A$	$6,02204 \cdot 10^{23}$
Faraday-Konstante	F	$9,64853 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
universelle Gaskonstante	R	$8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
absoluter Nullpunkt	T	0 K; $-273,15^\circ\text{C}$
Normdruck	$p_n$	101325 Pa; 1,01325 bar

6

Die benutzten Einheiten müssen in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI) stehen.

Folgende Basisgrößen und Basiseinheiten sind in der Medizin wichtig:

Tabelle 3

Basisgrößen und Basiseinheiten			
Basisgröße	Basiseinheit	Einheitenzeichen	Definition
Länge	Meter	m	Das Meter ist die Länge der Strecke, die Licht im Vakuum während der Dauer von $1/299792458$ Sekunden durchläuft.
Masse	Kilogramm	kg	Das Kilogramm ist die Masse des internationalen Kilogrammprototyps.
Stoffmenge	Mol	mol	Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebenso vielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in $0,012 \text{ kg}$ des Kohlenstoffnuklids $^{12}\text{C}$ enthalten sind.
Temperatur	Kelvin	K	Das Kelvin ist der $273,16$ . Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser.
Zeit	Sekunde	s	Die Sekunde ist die Dauer von $9192631770$ Perioden der Strahlung, die dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustands des Atoms Caesium 133 entspricht.

## 6.2.4 Beispiele für abgeleitete SI-Einheiten

Tabelle 4

Abgeleitete SI-Einheiten				
Größe	Formelzeichen	Name der Einheit	Einheitenzeichen	Beziehungen zwischen den Einheiten
Kraft	F	Newton	N	$1 \text{ N} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}$
Geschwindigkeit	v	Meter je Sekunde oder Kilometer je Stunde	m/s km/h	$1 \frac{\text{km}}{\text{h}} = \frac{1 \text{ m}}{3,6 \text{ s}}$
Energie	E, W	Joule Newtonmeter	J Nm	$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$ $1 \text{ J} = 1 \text{ W} \cdot \text{s}$
Fläche	A	Quadratmeter Hektar	$\text{m}^2$ ha	$1 \text{ m}^2 = 1 \text{ m} \cdot 1 \text{ m}$ $1 \text{ ha} = 10^4 \text{ m}^2$
Volumen	V	Kubikmeter Liter	$\text{m}^3$ l	$1 \text{ m}^3 = 1 \text{ m} \cdot 1 \text{ m} \cdot 1 \text{ m}$ $1 \text{ l} = 0,001 \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$
Druck	p	Pascal	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$

Tabelle 5

Umrechnung von Energieeinheiten (unter Berücksichtigung SI-fremder Einheiten)				
	J	kW · h	cal	eV
1 J	1	$2,7778 \cdot 10^{-7}$	0,23885	$6,2414 \cdot 10^{18}$
1 kW · h	$3,6 \cdot 10^6$	1	$8,5985 \cdot 10^5$	$2,2471 \cdot 10^{25}$
1 cal	4,1868	$1,1630 \cdot 10^{-6}$	1	$2,6131 \cdot 10^{19}$
1 eV	$1,6022 \cdot 10^{-19}$	$4,4502 \cdot 10^{-26}$	$3,8268 \cdot 10^{-20}$	1

Tabelle 6

Umrechnung von Druckeinheiten (unter Berücksichtigung SI-fremder Einheiten)				
	Pa	bar	atm	Torr
1 Pa	1	$1 \cdot 10^{-5}$	$9,86923 \cdot 10^{-6}$	$7,50064 \cdot 10^{-3}$
1 bar	$1 \cdot 10^5$	1	0,986923	750,064
1 atm	$1,01325 \cdot 10^5$	1,01325	1	760
1 Torr	133,322	$1,33322 \cdot 10^{-3}$	$1,31579 \cdot 10^{-3}$	1

## 6.2.5 Rechnen mit Potenzen und Logarithmen



Heute wird fast alles mit dem Taschenrechner gerechnet. Dabei besteht die Gefahr, dass die Eingabe und damit das Ergebnis fehlerhaft sein können. Bitte prüfen Sie daher immer mit einer Überschlagsrechnung, ob Ihr Ergebnis überhaupt richtig sein kann.

Da wir im Kapitel über Gleichgewichte (s. S. 37) mit Zehnerpotenzen und Logarithmen arbeiten, sollen hier die wichtigsten Regeln zusammengefasst werden.

### Addieren bzw. Subtrahieren von Zahlen in Zehnerpotenzangabe

Addition und Subtraktion ist nur bei gleichen Zehnerpotenzen möglich:

$$\text{z. B.: } a \cdot 10^3 + b \cdot 10^3 = (a + b) \cdot 10^3$$

Wenn die Zehnerpotenzen nicht übereinstimmen, müssen Sie diese entsprechend umwandeln:

$$a \cdot 10^3 + b \cdot 10^2 = a \cdot 10 \cdot 10^2 + b \cdot 10^2 = (10 \cdot a + b) \cdot 10^2$$

### Multiplikation von Zahlen in Zehnerpotenzen

Die Exponenten werden addiert.

$$a \cdot 10^3 \cdot b \cdot 10^5 = a \cdot b \cdot 10^{3+5} = a \cdot b \cdot 10^8$$

### Division von Zahlen in Zehnerpotenzen

Die Exponenten werden subtrahiert.

$$\frac{a \cdot 10^5}{b \cdot 10^3} = \frac{a}{b} \cdot 10^{5-3} = \frac{a}{b} \cdot 10^2$$

### Logarithmen

Jede Zahl  $a > 0$  kann man in einer beliebigen Potenzschreibweise darstellen:

$$a = b^c$$

$b$  ist die Basis und  $c$  der Logarithmus von  $a$ . Für  $c$  schreibt man:

$$c = \log_b a$$

Uns interessiert vor allem das dekadische System mit 10 als Basis.

$$a = 100$$

$$100 = 10^2$$

$$2 = \log_{10} 100 = \lg 100$$

Es ist also ohne Taschenrechner sofort möglich, den dekadischen Logarithmus von 0,01 anzugeben. Sie geben diese Zahl als Zehnerpotenz an:

$$0,01 = 10^{-2}$$

Der Exponent (-2) ist der Logarithmus von 0,01 zur Basis 10!

Uns wird aber auch der natürliche Logarithmus begegnen. In diesem System ist die Zahl  $e$  (=2,718...) die Basis, deren Potenz  $e^x$  zum Beschreiben natürlicher Vorgänge (Anwachsen eines Waldbestandes oder der Bevölkerungszahl der Erde) geeignet ist.

$a = 100$   
 $100 = e^{4,605}$

$4,605 = \log_e 100 = \ln 100$

Der dekadische und der natürliche Logarithmus lassen sich leicht ineinander umwandeln:

$\ln x = 2,302 \cdot \lg x$

$\lg x = 0,434 \cdot \ln x$

Für das Rechnen mit Logarithmen gelten folgende Regeln, die hier für die dekadischen dargestellt werden:

Addition von Logarithmen:

$\lg a + \lg b = \lg(a \cdot b)$

Subtraktion von Logarithmen

$\lg a - \lg b = \lg \frac{a}{b}$

Potenzieren und Wurzelziehen:

$\lg a^n = n \cdot \lg a$

$\lg \sqrt[n]{a} = \frac{\lg a}{n}$

Beachten Sie folgende Grenzfälle:

$\lg 1 = \ln 1 = 0$

$10^0 = 1$

$\lg 10 = \ln e = 1$

### 6.2.6 Säure- und Basenkonstanten

Tabelle 7

Säure- und Basenkonstante bei 22 °C

Säurestärke	$K_s$ in mol · l <sup>-1</sup>	pK <sub>s</sub>	Formel der Säure	Formel der korrespondierenden Base	pK <sub>B</sub>	$K_B$ in mol · l <sup>-1</sup>	Basenstärke
extrem stark	$1,1 \cdot 10^{11}$	-11	HI	I <sup>-</sup>	25	$1,0 \cdot 10^{-25}$	extrem schwach
	$1,1 \cdot 10^{10}$	-10	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	24	$1,0 \cdot 10^{-24}$	
	$1,0 \cdot 10^9$	-9	HBr	Br <sup>-</sup>	23	$1,0 \cdot 10^{-23}$	
	$1,0 \cdot 10^7$	-7	HCl	Cl <sup>-</sup>	21	$1,0 \cdot 10^{-21}$	
	$1,0 \cdot 10^3$	-3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	17	$1,0 \cdot 10^{-17}$	
	55,5	-1,74	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	15,74	$1,8 \cdot 10^{-16}$	
	$2,1 \cdot 10^1$	-1,32	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15,32	$4,8 \cdot 10^{-16}$	
sehr stark	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25	HOOC-COOH	HOOC-COO <sup>-</sup>	12,75	$1,77 \cdot 10^{-13}$	sehr schwach
	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,81	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12,19	$6,5 \cdot 10^{-13}$	
	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,08	$8,3 \cdot 10^{-13}$	
	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	11,88	$1,3 \cdot 10^{-12}$	
	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Fe(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	11,78	$1,7 \cdot 10^{-12}$	
schwach	$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,14	HF	F <sup>-</sup>	10,86	$1,4 \cdot 10^{-11}$	schwach
	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	10,25	$5,6 \cdot 10^{-11}$	
	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,58	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	9,42	$3,8 \cdot 10^{-10}$	
	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	9,25	$5,6 \cdot 10^{-10}$	
	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	9,15	$7,1 \cdot 10^{-10}$	
	$3,0 \cdot 10^{-7}$	6,52	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,48	$3,3 \cdot 10^{-8}$	
	$1,2 \cdot 10^{-7}$	6,92	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7,08	$8,3 \cdot 10^{-8}$	
	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,96	$1,1 \cdot 10^{-7}$	
	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,80	$1,6 \cdot 10^{-7}$	
	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	4,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40	HCN	CN <sup>-</sup>	4,60	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	4,11	$7,8 \cdot 10^{-5}$	
	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,60	$2,5 \cdot 10^{-4}$	
sehr schwach	$4,4 \cdot 10^{-13}$	12,36	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,64	$2,3 \cdot 10^{-2}$	sehr stark
	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,00	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	1,00	$1,0 \cdot 10^{-1}$	
extrem schwach	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	-1,74	55,5	extrem stark
	$1,0 \cdot 10^{-23}$	23	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-9	$1,0 \cdot 10^{-9}$	
	$1,0 \cdot 10^{-24}$	24	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	-10	$1,0 \cdot 10^{-10}$	

## 6.3 Geschichte im Überblick

### Chemie und Medizin – ein historischer Abriss

*„Ich betrachte das Krankenhaus nur als die Vorhalle der wissenschaftlichen Medizin, es ist ihr erstes Beobachtungsfeld, in das der Arzt eintreten muss, aber das Laboratorium ist das wahre Heiligtum der medizinischen Wissenschaft.“*

Claude Bernard

Diese Worte provozierten schon 1865, als sie von Bernard formuliert wurden, zahlreiche Diskussionen darüber, in welchem Verhältnis Medizin und Chemie stehen, welche Bedeutung Laborversuche haben.

Chemische Vorgänge werden schon seit der Urzeit beherrscht, sie konnten aber nicht erklärt werden, sondern wurden philosophisch oder mythologisch gedeutet. Vorstellungen über den atomaren Aufbau der Materie, über Wasser, Luft, Feuer und Erde als Elemente und über Stoffumwandlungen findet man schon bei den griechischen Naturphilosophen wie Demokritos, Leukippos oder Aristoteles. Auch die pharmazeutische Wirkung von Pflanzen war bekannt. So beschrieb Hippokrates schon 400 v. Chr. den Saft der Weidenrinde als Mittel gegen Schmerzen. Dass es sich dabei um den Wirkstoff Salicylsäure handelt, wusste er genauso wenig, wie er den Wirkmechanismus nicht erklären konnte. Neben pflanzlichen und tierischen Stoffen benutzte dieser antike Arzt aber auch Schwefel, Natron, Kalk, Alaun oder Verbindungen der Metalle Blei, Eisen und Kupfer. Kupfervitriol, also eine Kupfersulfatlösung, war als Brechmittel bekannt, Alaunlösungen wurden für Umschläge und zum Gurgeln genutzt.

Den Alchemisten, die nicht nur auf der Suche nach dem Stein der Weisen waren, sondern dabei selbst einen höheren Seinszustand erreichen wollten, verdanken wir sowohl Verfahren zur Herstellung von Mineralsäuren als auch verbesserte Destillationsverfahren und Analysentechniken zur Reinheitsprüfung von Metallen.

Im 16. Jahrhundert kam durch Paracelsus der Anstoß, mineralische, insbesondere metallische Verbindungen vermehrt in den Arzneischatz aufzunehmen. Die Herstellung und therapeutische Anwendung dieser chemischen Verbindungen war Gegenstand der

Iatrochemie (iatros gr. Arzt), der Chemie in der Hand des Arztes.

Das langlebigste aller iatrochemischen Arzneimittel ist übrigens das Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), das „sal mirabile“, dem man eine universelle Heilwirkung zuordnete. Später wurde dem Salz nur noch eine laxierende Wirkung zugestanden, die man heute bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltigen Mineralwässern immer noch schätzt.

Zu Beginn des 17. Jahrhunderts wurde in Marburg der für Deutschland erste Lehrstuhl für Iatrochemie geschaffen. Der Inhaber, Johannes Hartmann, bildete in seinem „Laboratorium chymicum publicum“ Medizinstudenten vieler Nationen aus und gab der Iatrochemie innovative Impulse. Das „Laboratorium chymicum“ war für den Mediziner so selbstverständlich wie der „Hortus medicus“ oder das „Theatrum anatomicum“. Im 18. Jahrhundert nahm das wechselseitige Interesse an Chemie bzw. Medizin ab, obwohl gerade zu dieser Zeit – dank so manchem Medizinstudenten, denn Chemiestudenten findet man in den Matrikelbüchern gewöhnlich erst im 19. Jahrhundert – in der Chemie ungeheure Fortschritte zu verzeichnen waren. Der Sauerstoff wurde von Scheele und Priestley entdeckt, der Verbrennungsvorgang konnte von Lavoisier erklärt werden, quantitatives Vorgehen wurde selbstverständlich.

Lavoisier, Berzelius und viele andere Gelehrte begannen, sich mit der Untersuchung organischer, speziell tierischer Materialien zu beschäftigen. Sie entwickelten neue analytische Methoden, die organische Elementaranalyse brachte Liebig zur Vollendung.

Von der Chemie erhofften sich die Mediziner sowohl Wege zur Gewinnung von Arzneimitteln, aber auch Unterstützung in der Diagnostik und eine Basis für ihre theoretischen Konzepte.

Parallel dazu änderte sich die Ausbildung in der Medizin. Der medizinische Unterricht wurde zunehmend an das Krankenbett verlagert, es erfolgte eine sorgfältige Beobachtung des Kranken und seiner Symptome. In dieser Situation entstand ein völlig neuer Typ von Labor, das klinische Labor, das der Krankenversorgung und der klinischen Lehre dienen sollte. Weder die klinischen noch die reinen Forschungslaboratorien konnten aber die in sie gesetzten Hoffnungen erfüllen, da z. B. die Chemie der Naturstoffe noch nicht ausreichend erforscht war und

biochemische und physiologische Kenntnisse fehlten.

Diese Situation änderte sich zu Beginn des 20. Jahrhunderts schlagartig. Es lagen nun nicht nur die nötigen Kenntnisse über Kohlenhydrate, Purine und Proteine vor, auch Hormone und Vitamine wurden isoliert, Enzyme untersucht. Das Prinzip der Nervenleitung als Freisetzung chemischer Stoffe und die DNA als Trägerin der Erbinformationen wurden erkannt. Der Kohlenhydrat-, Protein- und Fettstoffwechsel konnte weitgehend erklärt werden. Parallel dazu kam es zu großen Fortschritten bei der Bereitstellung synthetischer Arzneimittel. Fast alle Firmen

der chemisch-pharmazeutischen Industrie gründeten eigene chemotherapeutische Forschungsinstitute.

Mediziner, Chemiker, Biologen und Physiker arbeiten heute Hand in Hand, gemeinsam gelang es, den genetischen Code des Menschen aufzuklären und damit „Mensch“ auf molekularer Ebene zu verstehen. Mit dieser Information jedoch human umzugehen, liegt in der Verantwortung eines jeden.

Die folgende Tabelle fasst einige der Gelehrten zusammen, deren Erkenntnisse in das chemische Wissen eingeflossen sind, das Ihnen in diesem Buch vermittelt werden sollte.

Name Vorname	Geb.datum und -ort	Sterbedatum und -ort	Studium und einige wichtige Leistungen
Arrhenius, Svante August	19.02. 1859 Vik bei Uppsala	02.10. 1927 Stockholm	Studium der Naturwissenschaften, umfassende Formulierung der Dissoziationstheorie, exakte Bestimmung der Neutralisationswärme, Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Rohrzuckerinversion, Nobelpreis 1903 (Chemie)
Avogadro (Conte de Quaregna), Amadeo	09.08. 1776 Turin	09.07. 1856 Turin	Jurastudium, autodidaktische Aneignung der Naturwissenschaften, Feststellung, dass alle Gase in einem definierten Volumen die gleiche Anzahl Moleküle enthalten, wenn Druck und Temperatur gleich sind; Hypothese, dass die kleinsten Teilchen der Gase Chlor, Wasserstoff und Stickstoff zweiatomige Moleküle sind
Baeyer, von Adolf	31.10. 1835 Berlin	20.08. 1917 Starnberg	Studium der Mathematik, der Physik und der Chemie, Konstitutionsaufklärung und Synthese des Indigo, Untersuchung der Stabilität von Ringsystemen, Engagement für die Verbesserung der Ausbildung für Chemiker, Nobelpreis 1905 (Chemie)
Becquerel, Henri	15.12. 1852 Paris	25.08. 1908 Le Croisic	Studium der Physik, Untersuchungen zum Verhalten von Gasen und Dämpfen im Magnetfeld, zur Lichtabsorption in Kristallen, zur Einwirkung phosphoreszierender und lumineszierender Substanzen auf Fotoplatten, Nobelpreis 1903 (Physik)
Beer, August	31.07. 1825 Trier	18.11. 1863 Bonn	Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften, Zusammenfassung der Theorie über das Licht, Untersuchungen zu Brechungsindizes wässriger Salzlösungen
Bernard, Claude	12.07. 1813 St. Julien (Rhône)	10.02. 1878 Paris	Apothekerlehrling, Schriftsteller, Medizinstudium, Begründung der Physiologie als selbständige Wissenschaft, Untersuchung der chemischen Vorgänge bei der Verdauung, Isolation von Glycogen, Untersuchung der alkoholischen Gärung, Studien über den Blutkreislauf
Berthelot, Pierre	25.10. 1827 Paris	18.03. 1907 Paris	Studium der Medizin und der Chemie, Arbeit auf dem Gebiet der Zucker, Terpene und Glyceride, erstmals Durchführung einer Fettsynthese, Prägung der Namen Acetylen für Ethin, Entdeckung des Enzym Invertin
Berzelius, Jöns Jacob	20.08. 1779 Väversunda	07.08. 1848 Stockholm	Studium der Medizin und Chemie, Aufstellung einer Tabelle der Atom- und Verbindungsmassen, hervorragende analytische Fähigkeiten, Verbesserung der Laboratoriumstechnik (Lötrohrprobe, Reagenzgläser, Spritzflaschen, Bechergläser etc.), Entwicklung der chemischen Zeichensprache, Isolation von Fleisch-Milchsäure, Casein, Stärke, Aconitsäure, Brenztraubensäure, Ausbildung vieler ausländischer Chemiker
Biot, Jean-Baptiste	21.04. 1774 Paris	03.02. 1862 Paris	Naturwissenschaftliche Ausbildung, Beobachtung der optischen Aktivität der Glucose u. a. organischer Stoffe, Entwicklung eines Polarimeters
Boerhaave, Hermann	31.12. 1668 Voorhout	23.09. 1738 Leiden	Studium der Naturphilosophie und der Medizin, bedeutendster Kliniker und medizinischer Lehrer seiner Zeit, führte den klinischen Unterricht ein, Isolation von Harnstoff aus Harn
Bohr, Niels	07.10. 1885 Kopenhagen	18.12. 1962 Kopenhagen	Studium der Physik und Mathematik, aber auch der Astronomie und Chemie, Weiterentwicklung des Atommodells, theoretische Erklärung des PSE, Nobelpreis 1922 (Physik)
Boltzmann, Ludwig Erhard	20.02. 1844 Wien	05.09. 1906 Duino bei Triest	Physikstudium, wesentliche Beiträge zur kinetischen Gastheorie, Entdeckung des Zusammenhangs zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit
Boyle, Sir Robert	25.01. 1627 Lismore Castle (Irland)	30.12. 1691 London	Studium der Rechtswissenschaften, der Philosophie und der Mathematik, Definition der Elemente als einfache ungemischte Körper, in die zusammengesetzte Körper zerlegt werden können, Vertreter einer atomistischen Korpuskulartheorie, Anwendung von Pflanzenfarbstoffen als Indikatoren, Bestimmung der Neutralisationswärme, Beobachtung der Anomalie des Wassers
Braun, Karl Ferdinand	06.06. 1850 Fulda	20.04. 1918 New York	Physikstudium, Untersuchungen zum thermodynamischen Gleichgewicht, Erfindung einer Elektronenstrahlröhre und der drahtlosen Telegrafie, Nobelpreis 1909 (Physik)
Brogie, Prinz Louis Victor de	15.08. 1892 Dieppe	19.03. 1987 Louveciennes (bei Paris)	Studium der Geschichte und Physik, Arbeiten zur Theorie der Materiewellen, Nobelpreis 1929 (Physik)

Name Vorname	Geb.datum und -ort	Sterbedatum und -ort	Studium und einige wichtige Leistungen
Brønsted, Johannes Nicolaus	22.02. 1879 Varde	17.12. 1947 Kopenhagen	Studium des Chemie-Ingenieurwesens und der Chemie, Messungen der EMK galvanischer Zellen, experimentelle Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten, Definition der Säuren als Protonendonatoren und der Basen als Protonenakzeptoren
Bunsen, Robert Wilhelm	31.03. 1811 Göttingen	16.08. 1899 Heidelberg	Studium der Chemie, der Mineralogie, der Physik und der Mathematik, Entwicklung gasanalytischer Methoden und Apparate (Bunsenbrenner), Entwicklung der Iodometrie, Verbesserung der Spektralanalyse
Butenandt, Adolf	24.03. 1903 Bremerhaven	18.01. 1995 München	Studium der Naturwissenschaften, Untersuchung von Steroidhormonen (Isolation von Östron, Androsteron, Progesteron, Testosteron und Konstitutionsaufklärung), Untersuchungen zum Ab- und Umbau des Tryptophans bei Insekten, Nobelpreis 1939 (Chemie)
Butlerow, Alexander M.	25.08. 1828 Tschistopol	05.08. 1886 Butlerowka	Studium der Chemie, Prägung der Begriffe „Struktur“ und „Strukturformel“, systematische Studien der Polymerisationsreaktionen, Durchführung von Zuckersynthesen, Beobachtung der Tautomerie
Cahn, Robert Sidney	09.06. 1899	15.09. 1981	Chemiestudium, Beiträge zur Stereochemie, Tätigkeit bei der Royal Society of London
Cavendish, Henry	10.10. 1731 Nizza	24.02. 1810 London	Universitätsstudien ohne Abschluss, herausragende Leistungen auf dem Gebiet der Gase, Entdeckung von Wasserstoff und Kohlendioxid, Nachweis, dass Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff entsteht, Konstruktion genauer Thermometer, Arbeiten über die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen
Chevreul, Michel Eugène	31.08. 1786 Angers	09.04. 1889 Paris	Chemiestudium, Begründer der Fett- und Seifenchemie, systematische Bearbeitung der Färbereichemie, Isolation von Cholesterin aus Gallensteinen
Claisen, Ludwig	14.01. 1851 Köln	05.01. 1930 Godesberg	Studium der Naturwissenschaften, Beobachtung der Kondensation CH-acider Verbindungen mit einem Ester, Beschäftigung mit Tautomerieproblemen, Entwicklung der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck
Crick, Francis H.C.	08.07. 1916 Northampton		Physikstudium, Entwicklung des Doppel-Helix-Modells der DNA, Nobel-Preis 1962
Curie, Marie	07.11. 1867 Warschau	04.07. 1934 Sancellemoz	Studium der Physik und Chemie, Untersuchungen zur Radioaktivität, Nachweis von Polonium und Radium, Nobelpreis 1903 (Physik) und 1911 (Chemie)
Dalton, John	06.09. 1766 Eaglesfield	27.07. 1844 Manchester	Autodidakt, bereits mit 12 Jahren Tätigkeit als Lehrer, Untersuchungen zum Partialdruck und zur Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, Aufstellung einer Atommassentabelle, Feststellung des Gesetzes der multiplen Proportionen, Weiterentwicklung der Atomtheorie, Einführung einer neuen Symbolik, Entdeckung der Farbblindheit an sich selbst
Daniell, John Frederic	12.03. 1790 London	13.03. 1845 London	Privatausbildung, Bearbeitung von Problemen der Kristallbildung und ihrer Auflösung, Entwicklung eines Hygrometers zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit, Erfindung des Zink-Kupfer-Elements
Davy, Sir Humphry	17.12. 1778 Penzance (Cornwall)	29.05. 1829 Genf	Lehre bei einem Chirurgen, Untersuchung der Einwirkung von Gasen auf den menschlichen Körper, Entdeckung der berauschenden Wirkung des Lachgases, Begründer der Elektrochemie, Arbeiten zur Elektrolyse, Entdeckung von Kalium und Natrium, Wasserstoff ist der charakteristische Bestandteil einer Säure
Demokritos aus Abdera	um 460 v. Chr.	um 371 v. Chr.	Gilt neben Leukippos als Hauptvertreter der griechischen Atomistik, Prägung des Begriffs „atomos“, die Welt besteht aus Atomen, die sich im leeren Raum ständig bewegen
Döbereiner, Johann Wolfgang	13.12. 1780 Bug	24.03. 1849 Jena	Apothekerlehre, Errichtung der ersten Stärkezuckerfabrik, Herstellung von Farbstoffextrakten aus Pflanzen, Untersuchung katalytischer Vorgänge, Untersuchung der Oxidation von Ethanol, Ausarbeitung der Triadenlehre als Vorläufer des PSE
Donnan, Frederick George	06.09. 1870 Colombo	16.12. 1956 Canterbury	Studium der Physik und Chemie, Arbeiten zur Kolloidchemie, Messung des osmotischen Drucks, Trennung von Ionen unterschiedlicher Größe an Membranen
Ehrlich, Paul	14.03. 1854 Strehlen	20.08. 1915 Bad Homburg	Medizinstudium, Verwendung synthetischer Farbstoffe zum Anfärben von Zellen und Geweben, Entwicklung von Salvarsan als Chemotherapeutikum, Nobelpreis 1908 (Medizin)

Name Vorname	Geb.datum und -ort	Sterbedatum und -ort	Studium und einige wichtige Leistungen
Erlenmeyer, Emil	28.06. 1825 Wehen	22.01. 1909 Aschaffenburg	Medizin- und Chemiestudium, Postulat der Doppelbindung für Ethen und der Dreifachbindung für Ethin, Bildung des Begriff der Wertigkeit, Beschäftigung mit der Frage, wie viel OH-Gruppen ein C-Atom tragen kann, Erfindung des Erlenmeyer-Kolbens
Faraday, Michael	22.09. 1791 Newington Butts	25.08. 1867 Hampton Court	Einer der bedeutendsten Naturforscher aller Zeiten, Autodidakt, Entdeckung des Elektromagnetismus, Isolation von Benzen und Buten, Isomerie des Butens, Entdeckung der elektrolytischen Grundgesetze, Erfindung des Elektromotors, Entwicklung von rost-freiem Stahl
Fehling, von Hermann	09.06. 1812 Lübeck	01.07. 1885 Stuttgart	Studium der Naturwissenschaften, besonders der Chemie, Entwicklung analytischer Methoden für technische Zwecke (Bestimmung der Wasserhärte, Zuckernachweis)
Fischer, Emil Hermann	09.10. 1852 Euskirchen	15.07. 1919 Berlin	Chemiestudium, Arbeit über Purine und Zucker, später Aminosäureforschung, Entwicklung von Veronal als Schlafmittel, Nobelpreis 1902 (Chemie)
Galenos, Claudius	129 Pergamon	um 199 Rom	Ausbildung in Mathematik, Philosophie und Medizin, Repräsentant der antiken Medizin, Bestimmung der Dichte von Salzsole
Galvani, Luigi	09.09. 1737 Bologna	04.12. 1798 Bologna	Studium der Literatur, der Philosophie und der Medizin, Annahme einer tierischen Elektrizität, vergleichende Untersuchungen zur Anatomie
Geiger, Hans	30.09. 1882 Neustadt/Weinstr.	24.09. 1945 Potsdam	Physikstudium, Versuche zur Ablenkung von $\alpha$ -Strahlen beim Durchgang von Materie, Feststellung der Identität von Ordnungs- und Kernladungszahl
Gerhardt, Charles	21.08. 1816 Strasbourg	19.08. 1856 Strasbourg	Chemiestudium, Beiträge zur Klärung der Begriffe Atom und Molekül, Prägung des Begriffs „homologe Reihe“, Entdeckung von Phenol
Gibbs, Josiah W.	11.02. 1839 New Haven	28.04. 1903 New Haven	Mathematik- und Physikstudium, bedeutende Ergebnisse zur statistischen Mechanik, Thermodynamik und chemischen Gleichgewichtslehre
Glauber, Johann Rudolph	1604 Karlstadt	10.03. 1670 Amsterdam	Apothekerlehre, Entdeckung zahlreicher Stoffklassen und einzelner Stoffe, Ordnung der Metalle nach dem Grad ihrer Auflösbarkeit in Mineralsäuren, Gewinnung organischer Naturstoffe, breite Anwendung chemischer Substanzen für medizinische Zwecke
Guldberg, Cato Maximilian	11.08. 1836 Kristiania	14.01. 1902 Kristiania	Naturwissenschaftliches Studium, Untersuchung von Problemen der chemischen Affinität, Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes
Hartmann, Johannes	15.01. 1568 Amberg	17.12. 1631 Kassel	Studium der Mathematik, Inhaber des ersten Lehrstuhls für Iatrochemie in Deutschland, Gründung eines chemischen Universitätslaboratoriums
Hasselbalch, Karl Albert	1874 Jutland	1962	Medizinstudium, Beschreibung einer geeigneten Methode, um den Blut-pH mit einer Wasserstoffelektrode zu messen, später Landwirt, Einführung der Bestimmung des Boden-pH
Haworth, Sir Walter Norman	19.03. 1883 White Coppice	18.03. 1950 Barnt Green bei Birmingham	Chemiestudium, Forschungen zum Vitamin C, Konstitutionsbestimmung von Kohlenhydraten, Ermittlung der Struktur von Cellulose und Amylopektin, Nobelpreis 1937 (Chemie)
Heisenberg, Werner Karl	05.12. 1901 Würzburg	01.02. 1976 München	Mathematik- und Physikstudium, Begründung der Quantenmechanik, Formulierung der Unbestimmtheitsrelation
Helmholtz, von Hermann Ludwig	31.08. 1821 Potsdam	08.09. 1894 Berlin	Studium der Medizin und Chirurgie, Begründung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, Beweis, dass Gärung und Fäulnis chemische Vorgänge sind, Versuche bei Stoffwechselfvorgängen, Untersuchungen zum Sehvorgang, Arbeiten über reversible Prozesse
Henderson, Laurence Joseph	03.06. 1878 Lynn (Massachusetts)	10.02. 1942 Boston	Chemiestudium, eingehende Untersuchung der Säure-Base-Gleichgewichte im Körper, Einführung von Nomogrammen in die Biochemie
Henry, Thomas	28.09. 1734 Wrexham (Wales)	18.06. 1816 Manchester	Apothekerlehre, Untersuchung des Fäulnisprozesses bei Fleisch, Milch und Früchten, besonders das Stoppen durch Kohlendioxid, Herstellung von Sodawasser durch Einleiten von CO <sub>2</sub> in Wasser
Henry, William	12.12. 1774 Manchester	02.09. 1836 Pendlebury	Medizinstudium, stellte fest, dass die Menge des in einer Flüssigkeit gelösten Gases dem Druck des über der Flüssigkeit befindlichen Gases proportional ist, Identifizierung des Methans als Bestandteil des Leuchtgases

Name Vorname	Geb.datum und -ort	Sterbedatum und -ort	Studium und einige wichtige Leistungen
Hess, Hermann Heinrich	07.08. 1802 Genf	12.12. 1850 St. Petersburg	Studium der Medizin und Chemie, Untersuchung der bei chemischen Reaktionen freiwerdenden Wärmemengen
Hippokrates von Kos	um 460 v. Chr. Kos	um 370 wahrscheinlich Larisa	Einer der bedeutendsten Ärzte der Antike, Beschreibung von 236 Pflanzendrogen und der Metalle Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Blei und Eisen, Gesundheit ist die richtige Mischung der Körpersäfte: Blut, Schleim, gelbe und schwarze Galle
Hoppe-Seyler, Felix	26.12. 1825 Freyburg (Unstrut)	10.08. 1895 Wasserburg (Bodensee)	Medizinstudium, belegte auch chemische und physiologische Vorlesungen, Einführung neuer physikalisch-chemischer Analysemethoden bei der Untersuchung von Körperflüssigkeiten, Untersuchungen zum Sauerstofftransport im Blut
Hund, Friedrich	04.02. 1896 Karlsruhe	31.03. 1997 Göttingen	Mathematik-, Physik- und Geographiestudium, bedeutende Arbeiten zum Atombau und zur Quantentheorie, Entwicklung der MO-Theorie
Ingold, Sir Christopher Kelk	28.10. 1893 Ilford	08.12. 1970 London	Chemiestudium, exzellenter Chemiker, Physiker und Mathematiker, bearbeitete alle Teile der theoretischen Chemie, Prägung der Begriffe Mesomerie, elektrophil, nucleophil, induktiver Effekt
Joule, James Prescott	24.12. 1818 Salford (bei Manchester)	11.10. 1889 Sale (bei London)	Privatstudium der Chemie, Physik und Mathematik bei Dalton, Untersuchung elektromagnetischer Kräfte, Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents
Jungius, Joachim	22.10. 1587 Lübeck	23.09. 1657 Hamburg	Studium der Mathematik und der Logik, später der Medizin, Weiterentwicklung der Atomistik, Forderung nach Anwendung der Waage bei chemischen Experimenten, Erklärung der Rotfärbung eines Eisenstabes beim Eintauchen in eine Kupfersulfatlösung
Kekulé von Stradonitz, August	07.09. 1829 Darmstadt	13.07. 1896 Bonn	Architektur-, später Chemiestudium, Formulierung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms, Lehre von der direkten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, Entwicklung des Benzenmodells und der Oszillationshypothese
Kirchhoff, Gustav Robert	12.03. 1824 Königsberg	17.10. 1887 Berlin	Studium der Mathematik und Physik, entscheidender Anteil an der Entdeckung der Grundgesetze der elektromagnetischen Strahlung, Methode der Spektralanalyse als neues analytisches Verfahren, Entdeckung von Caesium und Rubidium
Kjeldahl, Johann Gustav	16.08. 1849 Jaegerspris (Dänemark)	18.07. 1900 Tisvildeleje (Dänemark)	Chemiestudium, Beschäftigung mit zuckerbildenden Enzymen, Entwicklung einer neuen Methode zur Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen
Knoevenagel, Emil	18.06. 1865 Linden (bei Hannover)	11.08. 1921 Berlin	Chemiestudium, Untersuchung der Kondensation der Malonsäure mit Aldehyden oder Ketonen und andere Arbeiten auf anorganischem, organischem und physiko-chemischem Gebiet
Kossel, Albrecht	16.09. 1853 Rostock	05.07. 1927 Heidelberg	Medizinstudium, Untersuchung der Chemie des Zellkerns, Entdeckung von Adenin, Thymin, Cytosin, Uracil, Nobelpreis 1910 (Medizin)
Lambert, Johann Heinrich	26.08. 1728 Mülhausen (Elsass)	25.09. 1777 Berlin	Autodidakt, Mathematiker, Astronom, Philosoph, Vorstellungen vom absoluten Nullpunkt, Entwicklung von Messmethoden für die Lichtstärke und Lichtabsorption
Lavoisier, Antoine Laurent	26.08. 1743 Paris	08.05. 1794 Paris	Jurastudium, später intensive Beschäftigung mit Chemie, wissenschaftliche Aufklärung des Verbrennungsvorgangs unter Benutzung der Waage, Untersuchung des Atmungsvorgangs, wesentliche Elemente der heutigen anorganischen Nomenklatur, neues Symbolsystem, Neudefinition von Element, Säure, Base, Salz
Le Chatelier, Henry Louis	08.10. 1850 Paris	17.09. 1936 Miribel-les-chelles	Studium der Chemie, Physik und des Ingenieurwesens, Formulierung des Prinzips des kleinsten Zwangs, Erfindung eines Thermoelements, Ermittlung der spezifischen Wärme von Gasen
Leukippos aus Milet	um 490 v. Chr.	um 420 v. Chr.	mit Demokrit Begründung der spekulativen Atomtheorie
Lewis, Gilbert Newton	23.10. 1875 Weymouth (Massachusetts)	23.03. 1946 Berkeley (Kalifornien)	Chemie- und Ökonomiestudium, Verbreitung der Thermodynamik in Amerika, Arbeiten über die Valenztheorie, Untersuchung von Bindungsenergien, Weiterentwicklung der Säure-Base-Theorie
Libavius, Andreas	um 1550 Halle	25.07. 1616 Coburg	Studium der Philosophie und Medizin, in Form von Briefen an berühmte Ärzte Behandlung praktischer Operationen wie Lösen, Destillieren und Sublimieren, Forderung nach Einrichtung chemischer Laboratorien, Beschäftigung mit der Darstellung von Mineralsäuren

Name Vorname	Geb.datum und -ort	Sterbedatum und -ort	Studium und einige wichtige Leistungen
Liebig, Freiherr von, Justus	12.05. 1803 Darmstadt	18.04. 1873 München	Chemiestudium ohne Abschluss, Einrichtung des chemischen Praktikums als Ergänzung zur Experimentalvorlesung, Lehrer vieler berühmter Chemiker, Weiterentwicklung der organischen Elementaranalyse, Forcierung der Entwicklung der Agrikulturchemie, Versuch, eine naturwissenschaftliche Grundlage für die Medizin zu schaffen, Bearbeitung von praktischen Problemen (Fleischextrakt, Herstellung von Backpulver und Säuglingsnahrung), wesentliche Beiträge zur Popularisierung der Chemie
Lomonossow, Michail Wassiljewitsch	19.11. 1711 Denisovka (bei Archangelsk)	15.04. 1765 St. Petersburg	Studium der Philosophie, Mathematik, Chemie und Mineralogie, Tätigkeit auf vielen Gebieten der Künste und der Naturwissenschaften, durch Wägungen Beweis für die Erhaltung der Masse bei chemischen Reaktionen, Beschäftigung mit der Ursache für Krankheit
London, Fritz Wolfgang	07.03. 1900 Breslau	30.03. 1954 Durham	Studium der Philosophie, später der theoretischen Physik, beschäftigte sich mit Spektroskopie und Quantenmechanik, quantenmechanische Deutung zwischenmolekularer Wechselwirkungen, Mitbegründer der VB-Theorie
Loschmidt, Joseph	15.03. 1821 Putschirn (bei Karlsbad)	08.07. 1895 Wien	Philologie- und Philosophiestudium, später Naturwissenschaften, Berechnung des Durchmessers von Molekülen mit der kinetischen Gastheorie, daraus Schätzung der Anzahl der Moleküle je Milliliter eines Gases, Vermutungen zu Doppel- und Dreifachbindungen und zur Struktur des Benzens
Markownikow, Wladimir W.	10.12. 1838 Tschjornoretshje	29.01. 1904 Moskau	Studium der Staatswissenschaften, später der Chemie, Untersuchung der Addition von Halogenwasserstoffen an unsymmetrische Alkene, wesentliche Arbeiten zur Chemie des Erdöls, Entdeckung von Naphthenen im Erdöl
Mendelejew, Dmitri Iwanowitsch	08.02. 1834 Tobolsk	02.02. 1907 St. Petersburg	Chemiestudium, Entwicklung des Periodischen Systems der Elemente, weitreichende Schlussfolgerungen für bis dahin unbekannte Elemente, Untersuchung des Erdöls
Menten, Maud Leonora	20.03. 1879 Port Lambton	02.07. 1960 Ontario	Medizinstudium, Konzepte zur Beschreibung biologischer Reaktionen, Untersuchungen zu Blutzucker und Hämoglobin, studierte außerdem Sprachen, Musik und Kunst
Meyer, Julius Lothar	19.08. 1830 Varel (Oldenburg)	12.04. 1895 Tübingen	Medizinstudium, später der mathematischen Physik, Untersuchungen der Gase des Blutes und zur Einwirkung von Kohlenmonoxid auf Blut, Entwicklung des kurzperiodischen Systems der Elemente, Neuberechnung von Atommassen, Ermittlung von physikalisch-chemischen Konstanten
Michaelis, Leonor	16.01. 1875 Berlin	09.10. 1949 New York	Medizin- und Chemiestudium, Arbeiten zu Redoxreaktionen in lebenden Systemen und zu enzymkatalysierten Reaktionen
Mitscherlich, Eilhard	07.01. 1794 Neuende	28.08. 1863 Schönberg (Berlin)	Philologie-, später Medizinstudium, fand mit Liebig die Formel für Milchsäure, konnte die Zusammensetzung von Iodoform, Harnsäure und Hippursäure klären, Untersuchungen zur Inversion des Rohrzuckers und der optischen Inaktivität der Traubensäure
Mohr, Karl Friedrich	04.11. 1806 Koblenz	28.09. 1879 Bonn	Studium der Botanik, Chemie, Physik und Mineralogie, wichtige Arbeiten auf dem Gebiet der analytischen Chemie, Ausbau der Maßanalyse, Konstruktion verschiedener Laborgeräte
Mulder, Gerardus Johannes	27.12. 1802 Utrecht	18.04. 1880 Bennekom (Niederlande)	Medizinstudium, Entwicklung der Proteintheorie, nach der die im Tierreich entstehenden eiweißartigen Stoffe auf dieselbe Ausgangssubstanz (Protein) zurückgeführt und in Pflanzen synthetisiert werden können.
Nernst, Walter Hermann	25.06. 1864 Briesen (Westpreußen)	18.11. 1941 Ober-Zibelle (Oberlausitz)	Physikstudium, Arbeit an der Dissoziationstheorie, Klärung von Vorgängen an galvanischen Zellen und zum Verteilungsgleichgewicht eines Stoffes in zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln, Berechnung von Gleichgewichtslagen bei Reaktionen von Gasen
Newman, Melvin Spencer	10.03. 1908 New York, City	30.05. 1993 Columbus (Ohio)	Chemie- und Mathematikstudium, Untersuchung sterischer Effekte und von „overcrowded“ Molekülen, Arbeiten zu polycyclischen Kohlenwasserstoffen
Newton, Isaac	25.12. 1642 Woolsthorpe (Lincolnshire)	21.03. 1727 Kensington (London)	Studium der Sprachen, Geschichte, Optik und Mathematik, Ausarbeitung der Korpuskulartheorie, der Gravitationstheorie, der Infinitesimalrechnung, Herstellung niedrig schmelzender Legierungen
Ostwald Wilhelm	02.09. 1853 Riga	04. 04. 1932 Großbothen (Leipzig)	Chemiestudium, Untersuchung von Elektrolytlösungen, Erkenntnis, dass mehrprotonige Säuren stufenweise dissoziieren, Kinetik- und Katalysatorforschung, Nobelpreis 1909 (Chemie)

Name Vorname	Geb.datum und -ort	Sterbedatum und -ort	Studium und einige wichtige Leistungen
Paracelsus, Theophrastus	Ende 1493 Einsiedel (bei Zürich)	24.09.1541 Salzburg	Unterricht in Chemie und Medizin, Studium an verschiedenen europäischen Universitäten, Begründung der Iatrochemie, schuf die Voraussetzung dafür, dass die Chemie zum Ausbildungsbestandteil der Ärzte und Apotheker wurde, Verwendung von Metallen und ihren Verbindungen in der Medizin
Pasteur, Louis	27.12.1822 Dôle	28.09.1895 Villeneuve l'Etang	Chemiestudium, Arbeiten über optisch aktive Verbindungen, Begründung der modernen Stereochemie, Feststellung, dass Gärung eine physiologische Funktion der Hefe ist, Züchtung von Mikroben der Milchsäure-, Buttersäure- und Essigsäuregärung, Zurückdrängung der anaeroben Gärung durch Sauerstoffzutritt, auch durch Erhitzen auf 45–65 °C können Zersetzungsprozesse verlangsamt werden
Pauli, Wolfgang	25.04.1900 Wien	15.12.1958 Zürich	Physik- und Mathematikstudium, wesentliche Beiträge zur Relativitätstheorie und zur Quantenmechanik
Pauling, Linus Carl	28.02.1901 Portland (Oregon)	19.08.1994 Palo Alto	Studium der chemischen Verfahrenstechnik, theoretische Arbeiten zur Natur der chemischen Bindung, Untersuchungen zur Struktur von Antikörpern und Proteinen, molekulare Grundlagen der Anästhesie, Nobelpreis 1954 (Chemie), Friedensnobelpreis 1962
Pettenkofer, von Max Joseph	03.12.1818 Lichtenheim	10.02.1901 München	Studium der Pharmazie und Medizin, zwischenzeitlich Schauspieler, später Studium der Chemie, Versuche zur Ermittlung der menschlichen Stoffbilanz mit einem Respirationsapparat, Untersuchung von Problemen der Hygiene
Pfeffer, Wilhelm	09.03.1845 Greibenstein (Kassel)	31.01.1920 Leipzig	Chemiestudium, Arbeiten auf dem Gebiet der Pflanzenphysiologie, Messung der bei den Vorgängen an den Zellwänden wirkenden osmotischen Kräfte, Bau eines Osmometers
Pitzer, Kenneth Sanborn	06.01.1914 Pomona (Kalifornien)	26.12.1997 Berkeley	Chemiestudium, quantentheoretische und thermodynamische Studien zur Struktur und zu den Eigenschaften von Molekülen
Prelog, Vladimir	23.07.1906 Zarajevo	07.01.1998 Zürich	Chemiestudium, bedeutende Arbeiten zur Stereochemie, über Alkaloide und Antibiotika, Nobelpreis 1975 (Chemie)
Priestley, Joseph	13.03.1733 Fieldhead (Leeds)	06.02.1804 Northumberland (Pennsylvania)	Studium der Theologie, der Philosophie und der Naturwissenschaften, Untersuchung verschiedener wasserlöslicher Gase, Entwicklung der pneumatischen Wanne, Entdeckung von Sauerstoff, Herstellung von Chlorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxid etc.
Richter, Jeremias Benjamin	10.03.1762 Hirschberg	04.04.1807 Berlin	Studium der Philosophie und Mathematik, autodidaktische Ausbildung in Chemie, Einführung der Mathematik in die Chemie
Röntgen, Wilhelm Conrad	27.03.1845 Lennep	10.02.1923 München	Ausbildung zum Maschineningenieur, dann Physikstudium, Arbeiten zur Kristallphysik, Entdeckung und Untersuchung von Röntgenstrahlen
Rutherford, Lord (Baron of Nelson), Ernest	30.08.1871 Brightwater (Neuseeland)	19.10.1937 Cambridge	Studium der Mathematik und Physik, Forschungen an radioaktiven Substanzen, Postulat von der Existenz eines Atomkerns, Voraussage der Existenz von Neutronen, Erkenntnis, dass Wasserstoffkerne Protonen sind, Nobelpreis 1908 (Chemie)
Sala, Angelus	1576 Vicenza (Venetien)	02.10.1637 Güstrow	Anhänger von Paracelsus bei der Anwendung von quecksilber- und antimonhaltigen Heilmitteln, klärte den für eine Mutation gehaltenen Vorgang der Bildung von Kupfer an einem in Kupfersulfatlösung eingetauchten Eisenstab, erkannte das Prinzip der Unzerstörbarkeit des Stoffes
Sanger, Frederick	13.08.1918 Rendcomb (Gloucestershire)		Chemiestudium, Strukturbestimmung von Proteinen, Klärung der Peptidsequenz des Insulins, Sequenzanalyse der DNA eines Bakteriophagen, Nobelpreis 1958 und 1980 (Chemie)
Scheele, Carl Wilhelm	09.12.1742 Stralsund	21.05.1786 Köping	Apothekerlehre, war maßgeblich an der Entdeckung vieler Elemente (Wasserstoff, Fluor, Chlor, Sauerstoff u. a.) beteiligt, erweiterte die Anzahl der damals bekannten organischen Säuren (Harnsäure, Milchsäure, Schleimsäure), Weiterentwicklung analytischer Methoden
Scherer von, Johann Joseph	13.03.1814 Aschaffenburg	17.02.1869 Würzburg	Medizin- und Chemiestudium, Mitbegründer der Klinischen Chemie, quantitative Analysen von Blut, Harn, Galle, Isolierung von Inosit und Hypoxanthin aus Fleischsaft
Schiff, Hugo	26.04.1834 Frankfurt/Main	08.09.1915 Florenz	Chemiestudium, beschäftigte sich mit vielen Problemen der Organischen Chemie, befasste sich mit der Biuretreaktion und mit der Reaktion von Aminen mit Aldehyden

Name Vorname	Geb.datum und -ort	Sterbedatum und -ort	Studium und einige wichtige Leistungen
Schmidt, Carl	13.06. 1822 Mitau (bei Riga)	27.02. 1894 Dorpat	Studium der Naturwissenschaften und der Medizin, zahlreiche bahnbrechende Arbeiten über Verdauung, Stoffwechsel, Blut, Lymphe u. a., prägte den Begriff „Kohlenhydrat“
Schrödinger, Erwin	12.08. 1887 Wien	05.01. 1961 Wien	Physik- und Mathematikstudium, Begründung der Wellenmechanik, Nobelpreis 1933 (Physik)
Seignette, Elie	1632 La Rochelle	1698	Apotheker, Entwicklung einer Herstellungsmethode für Kalium-Natrium-Tartrat
Sørensen, Søren Peter Laurits	09.01. 1868 Havrebjerg (Dänemark)	12.02. 1939 Kopenhagen	Studium der Medizin und Chemie, beschäftigte sich mit der Reindarstellung von Salzen, Untersuchung an Proteinen und Enzymen, Synthese von Aminosäuren, Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffionenkonzentration auf die Enzymaktivität, Einführung des Begriffs „pH-Wert“
Stahl, Georg Ernst	21.10. 1660 Ansbach	14.05. 1734 Berlin	Medizinstudium, begründete die Phlogistontheorie als Erklärung für die Verbrennung bzw. für die Oxidation der Metalle, aber auch die Atmung und die Gärung, erstmalige Kopplung von Oxidations- und Reduktionsvorgängen, Deutung von Salzen als Verbindungen von Säuren und Basen, Schöpfer des animistischen Systems
Teclu, Nicolae	07.10. 1839 Kronstadt (Rumänien)	26.07. 1916 Wien	Architektur-, später Chemiestudium, Beschäftigung mit Verbrennungsvorgängen, Entwicklung eines leicht zu regulierenden Gasbrenners
Thomson, Sir (Lord Kelvin of Largs), William	26.06. 1824 Belfast	17.12. 1907 Netherhall	Naturwissenschaftliches Studium, gehört zu den Begründern der Thermodynamik, führte die absolute Temperaturskala ein, Aufstellung der Zustandsgleichung der Gase
Tollens, Bernhard Christian Gottfried	30.07. 1841 Hamburg	31.01. 1918 Göttingen	Chemiestudium, maßgebliche Beteiligung an der Erforschung von Zucker, fand den Zuckerabbau mit Schwefelsäure und die spez. Drehung bei Trauben- und bei Rohrzucker
Traube, Moritz	12.02. 1826 Ratibor (Schlesien)	28.06. 1894 Berlin	Chemie- und Medizinstudium, untersuchte den Stoffwechsel in Pflanzen und im Muskel sowie die Gärung und Fermentierung, Modell zum Einfluss des osmotischen Drucks auf Zellvorgänge
Trommsdorff, Johann Bartholomäus	08.05. 1770 Erfurt	08.03. 1837 Erfurt	Apothekerlehre, gründete das erste pharmazeutisch-chemische Institut Deutschlands, Isolierung von Zimtsäure, Darstellung von Oxal- und Äpfelsäure
Tswett, Michail Semjonowitsch	14.05. 1872 Asti	26.06. 1919 Woronesh	Studium der Naturwissenschaften, Forschungen über Blattpigmente, Benutzung chromatografischer Methoden
Tyndall, John	21.08. 1820 Leighlin (Irland)	04.12. 1893 Hindhead	Physikstudium, Untersuchung der Lichteinwirkung in Rauch und Stäuben
van der Waals, Johannes Diderik	23.11. 1837 Leiden	08.03. 1923 Amsterdam	neben der Tätigkeit als Lehrer Studium der Mathematik und Physik, Beschreibung des Zusammenhangs der Zustandsgrößen der realen Gase und der Flüssigkeiten, Beschreibung der in Flüssigkeiten wirkenden Molekularkräfte, Nobelpreis 1910 (Physik)
van Slyke, Donald Dexter	29.03. 1883 Pike, N. Y.	04.05. 1971 Upton, N.Y.	Chemiestudium, physikochemische Beschreibung der Gas- und Elektrolytgleichgewichte im Blut
Van't Hoff, Jacobus Henricus	30.08. 1852 Rotterdam	01.03. 1911 Berlin	Technologiestudium, Konzept des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, Grundlagen der modernen chemischen Kinetik, Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und des chemischen Gleichgewichts, Berechnung des osmotischen Drucks
Waage, Peter	29.06. 1833 Flekkefjord (Norwegen)	13.01. 1900 Kristiania (Oslo)	Studium der Medizin, Chemie und Mineralogie, Arbeiten zur chemischen Affinität, Formulierung des Massenwirkungsgesetzes
Walden, Paul	26.07. 1863 Rosenbeck bei Riga	22.01. 1957 Gammertingen	Studium der Chemie und Physik, Beobachtung der Inversion der Konfiguration an einem asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatom bei Substitutionsreaktionen, Forschungen zu Elektrolyse, Osmose und Oberflächenspannung
Warburg, Otto Heinrich	08.10. 1883 Freiburg (Breisgau)	01.08. 1970 Berlin	Chemie- und Medizinstudium, grundlegende Entdeckungen auf dem Gebiet der Gärung, der Fotosynthese und des Stoffwechsels von Geschwülsten, Nobelpreis 1931 (Medizin)

Name Vorname	Geb.datum und -ort	Sterbedatum und -ort	Studium und einige wichtige Leistungen
Watson, James Dewey	06.04. 1928 Chicago		Biologie- und Zoologiestudium, Erarbeitung von Strukturmodellen für die DNA, Untersuchung der Rolle der RNA in der Proteinsynthese
Watt, James	19.01. 1736 Greenock (Glasgow)	19.08. 1819 Heathfield (Birmingham)	Arbeit als Mechaniker, Entwicklung von betriebsfähigen Dampfmaschinen, Vermutung, dass Wasser kein Element ist, Einführung von Lackmus als Indikator
Wiegleb, Johann Christian	21.12. 1732 Langensalza	16.01. 1800 Langensalza	Apothekerlehre, entdeckte die Oxalsäure, untersuchte die Salpeterbildung und Borsäureester
Wilson, Charles Thomson Rees	14.02. 1869 Glencorse	15.1. 1959 Edinburgh	Studium der Meteorologie, Entwicklung einer Methode zur Sichtbarmachung elektrisch geladener Teilchen durch Nebelspuren
Wislicenus, Johannes	24.06. 1835 Kleineichstedt (Querfurt)	05.12. 1902 Leipzig	Studium der Mathematik, der Naturwissenschaften, der Chemie, Durchführung der Milchsäuresynthese, Rückführung deren Isomerie auf unterschiedliche räumliche Anordnung der Atome, Untersuchung von Acetessigester und seiner Derivate
Wöhler, Friedrich	31.07. 1800 Eschersheim	23.09. 1882 Göttingen	Studium der Medizin, Methode zur Herstellung des metallischen Aluminiums, Synthese von Harnstoff aus Ammoniumcyanat, Arbeiten über die Natur der Harnsäure, Entdeckung des Calciumcarbids als Grundlage für die Ethinherstellung

## Quellenverzeichnis

- Abb. 1.2 nach Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Abb. 1.6 nach Riedel, E.: Allgemeine und Anorganische Chemie. 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1999
- Abb. 1.11 nach Jäckel, M.; Risch, K.T. (Hrsg.): Chemie heute Sek. II, Schroedel Verlag im Bildungshaus Diesterweg Bildungsmedien, Hannover, 2001
- Abb. 1.13 nach Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Abb. 1.14 nach (b) Riedel, E.: Allgemeine und Anorganische Chemie. 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1999
- Abb. 1.15 nach Riedel, E.: Allgemeine und Anorganische Chemie. 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1999
- Abb. 2.6 nach Jäckel, M.; Risch, K.T. (Hrsg.): Chemie heute Sek. II, Schroedel Verlag im Bildungshaus Diesterweg Bildungsmedien, Hannover, 2001
- Abb. 2.10 Karlson, P., Doenecke, D., Koolmann, J.: Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. 14. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1994
- Abb. 2.11 Römpf Lexikon Chemie, 10. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1996
- Abb. 2.12 nach Riedel, E.: Allgemeine und Anorganische Chemie. 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1999
- Abb. 2.14 nach Beyermann, K.: Chemie für Mediziner. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1993
- Abb. 2.20 nach Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Abb. 2.21 nach Jäckel, M.; Risch, K.T. (Hrsg.): Chemie heute Sek. II, Schroedel Verlag im Bildungshaus Diesterweg Bildungsmedien, Hannover, 2001
- Abb. 2.23 nach Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Abb. 2.25 nach Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Abb. 2.26 nach Klinke, R., Silbernagl, S.: Lehrbuch der Physiologie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2003
- Abb. 2.27 Silbernagl, S., Despopoulos, A.: Taschenatlas der Physiologie. 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2003
- Abb. 2.28 Silbernagl, S., Despopoulos, A.: Taschenatlas der Physiologie. 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2003
- Abb. 3.1 (unten) Beyermann, K.: Chemie für Mediziner. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1993
- Abb. 3.2 nach Beyermann, K.: Chemie für Mediziner. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1993
- Abb. 3.10 nach Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Abb. 3.31 Henry Brunner, Rechts oder links. In der Natur und anderswo, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- Abb. 3.34 (rechts) Henry Brunner, Rechts oder links. In der Natur und anderswo, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- Abb. 3.40 Traditio et Innovatio, Heft 1, 2002, S. 7
- Abb. 3.45 (rechts) Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Abb. 3.46 Oestmann, J.W.: Radiologie. Ein fallorientiertes Lehrbuch. Thieme, Stuttgart, 2002
- Abb. 5.1 nach Jäckel, M.; Risch, K.T. (Hrsg.): Chemie heute Sek. II, Schroedel Verlag im Bildungshaus Diesterweg Bildungsmedien, Hannover, 2001
- Abb. 5.4 nach Löffler, G., Petrides, P.E.: Biochemie und Pathobiochemie. 7. Aufl., Springer, Berlin, 2003
- Abb. 5.10 Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Abb. 5.11 Abdolvahab-Emminger, H. (Hrsg.): Physikum EXAKT. 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2002
- Abb. 5.12 (a) nach Karlson, P., Doenecke, D., Koolmann, J.: Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. 14. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1994; (b) Koolmann, J., Röhm, K.-H.: Taschenatlas der Biochemie. 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2003
- Abb. 5.41 Karlson, P., Doenecke, D., Koolmann, J.: Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. 14. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1994
- Tab. 1.10 nach Mortimer, C.E.: Chemie. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2001
- Tab. 2.4 nach Beyermann, K.: Chemie für Mediziner. 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1993
- Tab. 2.12 nach Krieg, B.: Chemie für Mediziner. 6. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1999
- Tab. 3.9 nach Hennig et al.: Grundlagen der Chemie für Mediziner systematisch. Uni-Med Verlag, Bremen, 2002
- Tab. 4.14, 4.18 nach Wünsch et al.: Grundkurs Organische Chemie. 6. Aufl., Barth, Leipzig, 1993
- Tab. 5.1 nach Hennig et al.: Grundlagen der Chemie für Mediziner systematisch. Uni-Med Verlag, Bremen, 2002
- Tab. 5.9 nach Löffler G., Petrides, P.E.: Biochemie und Pathobiochemie. 7. Aufl., Springer, Berlin, 2003
- Anhang Tabelle 3 nach Tafelwerk, Volk und Wissen Verlag, 2. Aufl. 1994
- Abbildungen zu den Inhaltsübersichten Kap. 1–6 Bildquelle photoDisc, Inc

## Sachverzeichnis

Halbfette Seitenzahl = Haupttextstelle

### A

- $\alpha$ -Helix 171
- $\alpha$ -Ketoglutarat 153
- $\alpha$ -Ketoglutar säure 153
- $\alpha$ -Strahlen 9
- $\alpha$ -Tocopherol 137
- $\alpha$ -Zerfall 9
- Acetaldehyd 114, 145
- Acetanhydrid 154
- Acetat 151
- Acetessigsäure 153
- Acetoacetat 153
- Aceton 145
- Acetophenon 145
- Acetyl-Coenzym A 154f
- Acetylcholin 142
- Acetylen 94, 129
- Acrolein 145
- Acrylat 151
- Acrylnitril 129
- Acrylsäure 151
- Additions-Eliminierungs-Reaktion 154
- Additions-Reaktion 118
- Adenin 193
- Adenosin 193f
- Adsorption 79
- Adsorptionschromatografie 112
- Aerosol 5
  - Inhalationstherapie 6
- Affinitätschromatografie 113
- Agar-Agar 184
- Aggregatzustand 4
  - Änderung 5
- Aglykon 180
- Aktivierungsenergie 51
- Aktivität 55
  - Enzyme 53
  - optische 106
- Alanin 168
- Aldehyd 95, 144, 178
  - Addition von Wasser 146
  - Beispiele 145
- Aldol 149
- Alkalimetall 18
- Alkaloid 160
- Alkan 125
- Alken 127
- Alkin 129, 134
- Alkohol 94, 132
  - Konzentrationsbestimmung 114
- Alkylhalogenid 131
- Alkylrest 93
- Aluminium 19
- Amalgam 75
- Ameisensäure 135, 151ff
- Amid-Lokalanästhetikum 111
- Amin 95, 141
  - Beispiel 143
  - biogenes 143
  - Salzbildung 141
- Aminogruppe
  - Aminosäuren 169
  - Transaminierung 147
- Aminosäure 165
  - D/L-Nomenklatur 107
  - essenzielle 165f
  - Klassifikation 165
  - neutrale 167
  - proteinogene 165f
- Ammoniak 141
  - Protolysereaktion 58
  - Puffer 65
  - Säure-Base-Theorie 58
- Ammoniumchlorid
  - Neutralisation 61
  - Puffer 65
- Amphetamin 143
- Ampholyt 58
  - Aminosäuren 167
  - Neutralisation 61
  - Proteinlösungen 173
- Amylopektin 184
- Amylose 184
- Anästhetika 79
- Anfangsgeschwindigkeit 48
- Anhydrid 154
- Anilin 141f
- Anion
  - Definition 4
  - Ionenradius 26
  - Ionenverbindung 24
  - nucleophile Teilchen 117
- Anode
  - Definition 4
  - Elektrophorese 167
- Anomer 176
- Anpassungstheorie, Enzyme 53
- Antimon 20
- Antipode, optische 106
- Äpfelsäure 153
- Äquivalentdosis 10
- Äquivalentkonzentration 39
- Äquivalenzpunkt, Aminosäuren 168
- Ar-Säure 178
- Arachidonsäure 187
- Aren 130
- Argon 21
- Arrhenius-Gleichung 51
- Arsen 20
- Arylrest 93
- Ascorbinsäure 162, 179
- Asparaginsäure 168
- Astat 21
- Atom 7
  - Aufbau 7
  - Avogadro-Zahl 7, 204
  - Bausteine 7
  - Bindigkeit 27
  - Definition 3
  - Dimension 7
  - Elektronegativität 31
  - Kernladungszahl 8
  - Nuklid 8
  - Orbital 13
  - Ordnungszahl 8
  - Symbol 4
- Atombindung 26, 33
  - Elektronegativität 31
  - Orbitalüberlappung 29
  - polare 29
- Atommasse 8f

- Atommodelle 12
- Atomorbital *siehe* Orbital
- Atomradius 16
- Atto 203
- Aufschlammung 5
- Autoprotolyse 59
- Avogadro-Zahl 7, 204
- Azomethin 147

### B

- $\beta$ -Carotin 191
- $\beta$ -Eliminierung 118
- $\beta$ -Faltblatt 172
- $\beta$ -Strahlen 9
- $\beta$ -Zerfall 9
- Baeyer-Spannung 126
- Barbitursäure 120
- Barium 18
- Base 57
  - Gleichgewichtskonstante 59
  - konjugierte 58
  - Konzentration 63
  - Nukleinsäuren 192f
  - pH-Wert-Berechnung 61
  - Stärke 59
- Basenkonstante 60
- Basenpaare, komplementäre 195
- Basiseneinheit 204
- Basisgröße 204
- Bence-Jones-Protein 173
- Benzaldehyd 145
- Benzen 91, 130
  - Bindungsverhältnisse 91
  - elektrophile Substitution 119
  - Formelschreibweisen 92
- Benzin 126
- Benzoat 151
- Benzoessäure 151
- Benzol *siehe* Benzen 91
- Bequerel 10
- Beryllium 18
  - Nuklide 9
- Bienenwachs 188
- Bildungsenthalpie 42
- Bindigkeit 27
- Bindung
  - chemische 23
  - dative 31
  - glykosidische 181
  - intermolekulare 31
  - intramolekulare 31
  - koordinative 31
  - kovalente 26, 113
  - metallische 23
- Bindungsenergie 91
- Bindungsmodell
  - Metalle 23
  - quantenchemisches 28
- Bindungsspaltung 117
- Bindungswertigkeit 27
- Biomembran 189
- Biotin 162
- Bismut 20
- Biuretbildung 157
- Blei 19

- Blut  
 – Ethanolgehalt 135  
 – Gefrierpunktniedrigung 81  
 – pH-Wert 60  
 Bohr-Atommodell 12  
 Bor 19  
 – Nuklide 9  
 Bortrifluorid 59  
 Brenztraubensäure 120, 153  
 2-Brom-1-chlor-propen 102  
 Brom 21  
 Brønsted-Theorie 58  
 Brückenringssystem 127  
 Buta-1,3-dien 129  
 Butan 94, 125f  
 Butanol 133  
 Butansäure 151  
 Buttersäure 151  
 Butyrat 151
- C**  
 C-Atom, asymmetrisch substituier-  
 tes 106, 176  
 C-Nucleophile 148  
 Cadmium 22  
 Calcium 18  
 Carageen 184  
 Carbonsäure 95, **150**  
 – Additions-Eliminierungs-Reak-  
 tion 154  
 – Derivate 154  
 – Fett 186  
 Carbonsäureamid 95, **157**  
 Carbonsäureanhydrid 154  
 Carbonsäureester 95, **154**  
 Carbonsäurehalogenid 154  
 Carbonsäurethioester 95, **154**  
 Carboxylaktivität 152  
 Carbonylgruppe 144, 146  
 Carboxylgruppe 150  
 Cäsium 18  
 Cellobiose 182  
 Cellulose 182ff  
 Chalkogen 20  
 Chelatkomplex 67  
 Chemie  
 – Begriffserklärung 3  
 – Geschichte 207  
 Chemisorption 79  
 Chinhydron-Elektrode 136  
 Chinon 136  
 Chiralität 105  
 Chitin 184  
 Chlor 21  
 – Lewis-Formel 27  
 – Oxidationsmittel 75  
 – Reaktion mit Natrium 25  
 Chlordifluormethan 132  
 Chloressigsäure 153  
 Chlorethen 129  
 Chlormethan 131  
 Chloroform 131  
 Chlorophyll 159  
 Cholestan 190  
 Cholesterol 190  
 Cholin 142, 155, 189  
 – Acetylgruppenübertragung 155  
 Chrom 22  
 Chromatin 196  
 Chromatografie 112  
 Chromoprotein 171
- CIP-System 107  
 cis-trans-Isomer 101  
 Citrat 153  
 Citronensäure 153  
 Cobalt 22  
 Codon 196  
 Coenzym A 162  
 Cycloalkan 126  
 Cycloalkan 130  
 Cycloalkin 130  
 Cyclobutan 126  
 Cyclohexan 94  
 – Konformere 103  
 Cyclohexan-1,2-diol 104  
 Cyclohexanol, Sesselformen 104  
 Cyclohexanon 145  
 Cyclohexen 94  
 Cyclopentan 126  
 Cyclopropan 126  
 Cysteamin 139  
 Cytosin 193
- D**  
 D-Aldose-Stammbaum 174  
 D-Enantiomer 107  
 D-Fructose 174  
 D-Glucose 177  
 D-Glycerinaldehyd 174  
 d-Orbital 14  
 D-Penicillamin 139  
 D-Ribose 193  
 D/L-Nomenklatur 107  
 Dalton, Elementdefinition 3  
 Daniell-Element 73  
 Decan 125  
 Dehydratisierung 118  
 – Alkohol 134  
 – Carbonsäure 155  
 Dehydrierung 118  
 – Aldehyde 144  
 – Doppelbindung 118  
 Dehydrohalogenierung 118  
 Deka 203  
 Dekantieren 112  
 Desorption 79  
 2-Desoxy-D-Ribose 193  
 Desoxyribonukleinsäure 194f  
 2-Desoxy-ribose 176  
 Desoxyribose 194  
 Destillieren 112  
 Deuterium 8  
 Dextran 184  
 Dezi 203  
 Diabetes mellitus 81  
 Diacylglycerol 189  
 Dialyse 81  
 2,3-Dihydroxy-butan-1,4-disäure 153  
 Diastereomerie 101  
 Dichlordifluormethan 132  
 Dichlormethan 131  
 Diederwinkel 102  
 Diffusion 80  
 Dimension, atomare 7  
 Dimer 151  
 Dimethylamin 141f  
 Dipeptid 169  
 Dipol 30  
 Disaccharid 181  
 Disproportionierung 72  
 Dissoziation 55  
 Dissoziationsgrad 55
- Distickstoffmonoxid, Lewis-For-  
 mel 27  
 Distomer 110  
 Disulfid 139  
 Disulfidbrücke  
 – Peptide 170  
 – Proteine 139  
 – Tertiärstruktur 172  
 Diterpen 190  
 Dithioglycerin 140  
 Dodecan 125  
 Doppelbindung 90  
 – Alkene 127  
 – Dehydrierung 118  
 – Fettsäuren 186  
 – Formen 91  
 – Hydrierung 118  
 – isolierte 91  
 – Kohlenwasserstoff 97  
 – Konfigurationsisomere 101  
 – konjugierte 90  
 – kumulierte 91  
 – Stereoisomerie 110  
 Doppelhelix 194  
 Dreifachbindung 90  
 – Alkine 129  
 – Kohlenwasserstoff 97  
 Druck 204  
 – Chromatografie 114  
 – Enthalpie 42  
 – Löslichkeit, Gas 79  
 – molares Volumen 38  
 – osmotischer 80  
 – Reaktionsenthalpie 41  
 Dünnschichtchromatografie 113
- E**  
 E/Z-Nomenklatur 102  
 Edelgas, Oktettregel 23  
 Edelmetall 74  
 EDTA (Ethylendiamintetraacetat) 68  
 Edukt (chemische Reaktion) 37  
 Effekt  
 – induktiver 117  
 – mesomerer 117  
 Eigenschaft, kolligative 81  
 Einfachbindung  
 – Kohlenwasserstoffe 93, 125  
 – Konfigurationsisomerie 101  
 Einheit (Größenordnungen) 203  
 Eisen 22  
 – Redoxpaar 75  
 – Spannungsreihe 75  
 Eiweiß *siehe* Protein 165  
 Elektrolyse 77  
 Elektrolyt 54  
 – amphoterer 58  
 – echter 54  
 – potenzieller 54  
 Elektron 7  
 – -Strahlen 9  
 – Bohr-Atommodell 12  
 – Eigenrotation 14  
 – Hund-Regel 15  
 – Hülle 11, 16  
 – Ionisierungsenergie 17  
 – Welle-Teilchen-Dualismus 12  
 Elektronegativität 16, **31**  
 Elektronenaffinität 16  
 Elektronenbilanz 70  
 Elektronengasmodell 23

- Elektronenhülle 11, 16  
 Elektronenkonfiguration 15  
 – Hybridisierung 89  
 – Kohlenstoff 87f  
 Elektronenpaarabstoßungsmodell 28  
 Elektronenpaarbindung 26  
 Elektronenwelle, Eigenschwin-  
 gung 12  
 Elektronenwolke 13  
 Elektrophile 117  
 Elektrophorese 167  
 Element, chemisches  
 – Definition 8  
 – Eigenschaften 16  
 – Periodensystem 16  
 – Symbole 4  
 Element, galvanisches 73  
 Elementarladung, negative 7, 204  
 Elementarreaktion 111  
 Elementarteilchen 7  
 Eliminierungsreaktion 118  
 Emulsion 5  
 Enamin 147  
 Enantiomer 101  
 Energie 204  
 – freie 43, 51  
 – innere 41  
 Energiebedarf 42  
 Energiedosis 10  
 Energieerhaltungssatz 41  
 Energieverteilungskurven 50  
 Enthalpie 41  
 – Änderung 42  
 – Bildungsenthalpie 42  
 – freie 43  
 – Lösungsenthalpie 43  
 – Reaktionsenthalpie 41  
 Entropie 43  
 Enzym 52  
 – Alkoholdehydrogenase 136  
 – pH-Wert-Änderung 66  
 Enzym-Substrat-Komplex 52  
 Ephedrin 143  
 Epimerisierung 109  
 Erdalkalimetall 18  
 Erdmetall 19  
 Essigsäure 151, 153  
 – Reaktion mit Ethanol 44  
 – Titrationskurve 64  
 Ester  
 – Fett 186  
 – Phospholipid 188  
 – Phosphorsäure 188  
 – Wachs 188  
 Esterbildung  
 – Alkohol 134  
 – intramolekulare 156  
 Esterkondensation 156  
 Ethan 89, 125, 133  
 – Orbitaldarstellung 90  
 Ethanal 145  
 Ethandisäure 152  
 Ethanol 133, 135  
 – chemische Reaktion 134  
 – Darstellungsmöglichkeiten 96  
 – Konzentrationsbestimmung 114  
 – Siedepunkt 133  
 – Wirkung 135  
 Ethanolamin 189  
 Ethansäure 151  
 Ethanthiol 139  
 Ethen 94, 128f  
 – Orbitaldarstellung 90  
 –  $sp^2$ -Hybridisierung 90  
 Ether 94, 137  
 Ethin 94, 129  
 Ethylamin 141f  
 Ethylen 94, 128f  
 Ethylenglykol 133  
 Eutomer 110  
 Exa 203  
 Extinktion 114  
 Extrahieren 112
- F**  
 Faltblattstruktur, Proteine 171  
 Faraday-Konstante 75, 204  
 Farbindikator (pH-Wert-Messung) 62  
 Fehling-Lösung 149, 179  
 Femto 203  
 Fett 186  
 Fettsäuren 150, 186  
 Filtrieren 112  
 Fischer-Projektion 106  
 – 2-Desoxy-ribose 176  
 – D-Fructose 176  
 – L-Milchsäure 106  
 – Zucker 176  
 Fläche 204  
 Flavinmononucleotid 161  
 Fließgleichgewicht 47  
 Fluor 21  
 Flüssigkeit  
 – Eigenschaften 4  
 – Löslichkeit, Gas 79  
 – Verteilung einer Substanz 78  
 Folgereaktion 50  
 Folsäure 162  
 Formaldehyd 145  
 Formeleinheit 26  
 Formelmasse 38  
 Formeln, wichtige 203  
 Formiat 151  
 Francium 18  
 Fructose  
 – Intoleranz 185  
 – Reduktion 178  
 – Tautomerie 179  
 Fumarat 152  
 Fumarsäure 152  
 Furanose 176f
- G**  
 Galaktosämie 185  
 Gallium 19  
 Gärung, alkoholische 135  
 Gas  
 – Eigenschaften 4  
 – ideales 4  
 – Löslichkeit in Flüssigkeit 79  
 – reales 4  
 Gasembolie 79  
 Gaskonstante, universelle 204  
 Gefrierpunktseriedrigung 81  
 Gefriertrocknen 112  
 Gelchromatografie 113  
 Gemenge 5  
 Gemisch 5  
 Germanium 19  
 Geschichte 207  
 Geschwindigkeit 204  
 Geschwindigkeitsgleichung 48
- Gesetz  
 – Erhaltung der Masse 37  
 – Henry-Dalton-Gesetz 79  
 – konstante Proportionen 37  
 – Lambert-Beer-Gesetz 114  
 – multiple Proportionen 37  
 – van't-Hoff'sches Gesetz 80  
 Gibbs-Donnan-Gleichgewicht 82  
 Gibbs-Energie 43  
 Gibbs-Helmholtz-Gleichung 43  
 Giga 203  
 Gitterenergie 25  
 Glaselektrode 76  
 Gleichgewicht  
 – Gibbs-Donnan-Gleichgewicht 82  
 – heterogenes 77  
 – Membranen 80  
 – Salzlösung 55  
 – thermodynamisches 44  
 Gleichgewicht, chemisches 45  
 – Beeinflussung 46  
 – Kinetik 50  
 – Übungsaufgabe 46  
 Gleichgewichtskonstante 45  
 – Komplexbildung 67  
 – Protonenübertragungsreaktion 59  
 Gleichung, chemische 37  
 – Aufstellen 38  
 – Redoxgleichung 70  
 – Stöchiometrie 37  
 Glucose  
 – Diabetes mellitus 81  
 – Oxidation 179  
 – Reduktion 178  
 – Verbrennung 38  
 Glycerin 133  
 Glycerol 133  
 – Fett 186  
 Glycerolnitrat 134  
 Glykan 183  
 Glykogen 184  
 Glykolipid 188  
 Glykoprotein 171  
 Glykosid 180  
 Gold 22  
 Gonan 190f  
 Gray 10  
 Grenzstrukturen, mesomere 91  
 Größenordnungen 203  
 Grundumsatz 42  
 Gruppe  
 – funktionelle 93  
 – prosthetische 170  
 Guanin 193
- H**  
 Halbacetal, Zucker 176  
 Halbäquivalenzpunkt 64  
 Halbedelmetall 74  
 Halbwertszeit  
 – Radioisotope 10  
 – Reaktionsordnung 49  
 Halbzelle 73  
 Halogen 21  
 Halogenkohlenwasserstoff 94, 131  
 Häm 159  
 Harnsäure 160  
 Hauptquantenzahl 14  
 Haworth-Darstellung 177  
 HDL (high density lipoprotein) 188  
 Hektar 204

- Hekto 203  
 Helium 21  
 – Nuklide 9  
 Helixstruktur, Proteine 171  
 Hemicellulose 184  
 Hemmung  
 – kompetitive 53  
 – nichtkompetitive 53  
 Henderson-Hasselbalch-Gleichung 65  
 Henry-Dalton-Gesetz 79  
 – Atmung 79  
 Heptan 125  
 Hess-Satz 42  
 Heteroaromat 158  
 Heterocyloalkan 158  
 Heterocyloalken 158  
 Heterocyclus 96, **158**  
 – mehrkerniger 160  
 Heteroglykan 183  
 Heterolyse 116  
 Hexadecansäure 187  
 Hexan 100, **125**  
 Histamin 142  
 Höhenkrankheit 47  
 Homoglykan 183  
 Homolyse 116  
 Hund-Regel 15  
 Hybridisierung  
 – sp-Hybridisierung 87  
 – sp<sup>2</sup>-Hybridisierung 87  
 – sp<sup>3</sup>-Hybridisierung 88  
 Hybridisierungsmodell 87  
 Hydratisierung 54, 118  
 Hydrierung 118  
 – enantioselektive 109  
 Hydrochinon 136  
 Hydrolyse 44  
 – alkalische 187  
 – Fett 187  
 2-Hydroxy-1,2,3-propan-tricarbon-säure 153  
 2-Hydroxy-butan-1,4-disäure 153  
 3-Hydroxy-butansäure 98  
 2-Hydroxy-propansäure 153  
 Hydroxylapatit 56  
 Hypophysenadenom, MRT 116
- I**  
 I-Effekt 117  
 Imidazol 96  
 Indikator (pH-Wert-Messung) 62  
 – Farbumschlag 63  
 – Umschlagspunkte 62  
 Indium 19  
 Indol 96  
 Internationales Einheitensystem 204  
 Iod 21  
 Ion  
 – Definition 4  
 – Elektrolyte 54  
 – Hydratisierung 54  
 Ionenaustauscherchromatografie 113  
 Ionenbindung **23, 33**  
 Ionendosis 10  
 Ionenprodukt, Wasser 59  
 Ionenradius 26  
 Ionenverbindung **4, 23**  
 – Bildung 25  
 – Eigenschaften 24  
 – Elektrolyte 54  
 – Nomenklatur 24  
 Ionisierungsenergie 17  
 IR-Spektroskopie 115  
 Isobutyl 97  
 Isomaltose 183  
 Isomerie 100  
 – cis-trans 101  
 – Enantiomere 101  
 – Konfigurationsisomerie 110  
 – optische 105  
 Isopren 128f, 190  
 Isoprenoid 190  
 Isopropyl 97  
 Isotop 8  
 – medizinisches 11
- J**  
 Joule 204
- K**  
 Kalium 18  
 Karies 185  
 Katalysator 51  
 – Enzyme 52  
 – Vitamin 160  
 Katalyse 51  
 – heterogene 52  
 – homogene 52  
 Kathode  
 – Definition 4  
 – Elektrophorese 167  
 Kation  
 – Beispiele 25  
 – Definition 4  
 – elektrophile Addition 128  
 – elektrophile Teilchen 117  
 – Ionenradius 26  
 – Ionenverbindung 24  
 Keil-Strich-Projektion 96  
 – L-Milchsäure 106  
 Kelvin 204  
 Kernladungszahl 8  
 Keto-Enol-Tautomerie 120, **148**  
 Keton 95, **144**  
 – Beispiele 145  
 Kilo 203  
 Kilogramm 204  
 Kinetik 48  
 – chemisches Gleichgewicht 50  
 – Michaelis-Menten-Gleichung 52  
 Knallgas-Reaktion 72  
 Koffein 160  
 Kohlendioxid, Lewis-Formel 27  
 Kohlenhydrat 174  
 – D/L-Nomenklatur 107  
 – Klassifizierung 174  
 Kohlenstoff 19, **87**  
 – Bindungsverhältnisse 87  
 – Eigenschaften 87  
 – Elektronenkonfiguration 87f  
 – Valenzelektronen 87  
 Kohlenwasserstoff 125  
 – aromatischer 130f  
 – cyclischer 98  
 – gesättigter 125  
 – Klassifizierung 93  
 – Konformationsisomerie 102  
 – Mehrfachbindungen 97  
 – ungesättigter 127  
 – verzweigter 97  
 Komplexbildung 66
- Komplexbildungskonstante 67  
 Konfigurationsisomerie  
 –  $\sigma$ -Diastereomere 110  
 – Doppelbindung 101  
 Konformationsisomerie 102  
 Konglomerat 5  
 Konstitutionsisomerie 100  
 Konzentration  
 – Massenkonzentration 40  
 – Osmolarität 81  
 – Reaktionsgeschwindigkeit 48  
 – Stoffmenge 39  
 Koordinationszahl 31  
 Körperflüssigkeit, pH-Wert 60  
 Kraft 204  
 – elektromotorische 73  
 Kristall 25  
 Kristallisieren 112  
 Krypton 21  
 Kupfer 22  
 – Redoxpaar 75
- L**  
 L-Aldohexose 175  
 L-Aminosäure 165  
 L-Ascorbinsäure 162  
 L-Cystein 139  
 L-Dopa 110  
 L-Enantiomer 107  
 L-Methionin 139  
 L-Milchsäure 106  
 Lachgas, Lewis-Formel 27  
 Lackmus 62  
 Lactam-Lactim-Tautomerie 120, 193  
 Lactat 153  
 Lactobacillinsäure 127  
 Lacton 156  
 Lactose 182  
 Lambert-Beer-Gesetz 114  
 Lavoisier, Elementdefinition 3  
 LDL (low density lipoprotein) 188  
 Länge 204  
 Levodopa 110  
 Lewis-Formel 26  
 Lewis-Modell 26  
 Lewis-Säure-Base-Theorie 59  
 Ligand 31  
 – Aminosäuren 169  
 – Komplexbildung 67  
 Ligandenaustausch 67  
 Linolensäure 187  
 Lipid 185f  
 Lipiddoppelschicht 189  
 Lipoprotein 171, **188**  
 Lithium 18  
 – Nuklide 9  
 Logarithmus 205  
 Lokant 97  
 Loschmidt-Zahl 7  
 Löslichkeit 55  
 – Feststoff 78  
 – Ionenkristall 78  
 – Molekülkristall 78  
 – Gas 79  
 – Stickstoff 79  
 Löslichkeitsprodukt 55  
 Lösung 6, 54  
 – echte 6  
 – hypertonische 81

- hypotonische 81
- isotonische 81
- kolligative Eigenschaft 81
- kolloidale 6
- wässrige 54
- Lösungsenthalpie 43
- Lösungsmittel 54
  - Hydratisierung 54
  - Löslichkeit 78
  - Osmose 80
  - Tautomeriegleichgewicht 149
- Lysin 168
- M**
- M-Effekt 117
- M-Helix 108
- Magensaft, pH-Wert 60
- Magnesium 18
- Magnetquantenzahl 14
- Makropeptide 169
- Malat 153
- Maleinat 152
- Maleinsäure 152
- Malonat 152
- Malonsäure 152f
- Maltose 182
- Mangan 22
- Maßlösung 63
- Masse 204
  - Berechnung 39
  - molare 38
- Masseanteil 39
- Masseneinheit 204
  - atomare 8
- Massenkonzentration 40
- Massenspektrometrie 115
- Massenwirkungsgesetz
  - Löslichkeit 55
  - pH-Wert 62
  - Pufferlösung 64
  - Wasser 59
- Massenwirkungskonstante 45
- Massenzahl 8
- Materie
  - Aggregatzustand 4
  - Einteilung 3
- Mega 203
- Membran
  - Dialyse 81
  - Gibbs-Donnan-Gleichgewicht 82
  - Gleichgewichte 80
  - Osmose 80
  - semipermeable 80
- Menthol 191
- Mesomerie 27
  - Carbonsäureamid 157
  - Peptidbindung 170
  - Pyridin 159
  - Pyrrol 158
- Metall
  - edles 74
  - Eigenschaften 23
  - Oxidationszahl 69
  - Spannungsreihe 74
  - unedles 74
- Metallbindung 33
- Metallprotein 171
- Meter 204
- Methan 88, 125f
  - Lewis-Formel 28
  - Orbitaldarstellung 89
- Methanal 145
- Methanol 133, 153
- Methansäure 151
- 2-Methyl-buta-1,3-dien 128f
- Methyl-phenyl-keton 145
- Methylamin 141f
- Methylchlorid 131
- Methylenchlorid 131
- 5-Methyl-hex-1-en-3-on 98
- Methylorange 62
- 2-Methyl-pentan 101
- Methylrot 62
- Michaelis-Konstante 52
- Michaelis-Menten-Gleichung 52
- Michaelis-Menten-Theorie 52
- Mikro 203
- Milchsäure 153
- Milli 203
- Mischelement 8
- Mol 7, 37, 204
- Molekül 4
  - achirales 105
  - chirales 105
  - stereogenes Zentrum 106
  - Wechselwirkung 32
- Molekülorbitaltheorie 28
- Molekülverbindung 4
- Momentangeschwindigkeit 48
- Monocarbonsäure 151
- Monosaccharid 174
- Monoterpen 190
- Mutarotation 176
- myo-Inosit 189
- Myricylpalmitat 188
- N**
- N-Nucleophile 147
- Nano 203
- Naphthalen 130
- Natrium 18
- Natrium-Ammonium-Tartrat, Enantiomerie 104
- Natriumchlorid 25
- Naturkonstante 204
- Nebenquantenzahl 14
- Neon 21
- Neopentan 94
- Nernst-Gleichung 77
- Nernst-Verteilungssatz 78
- Neutralisation 61
- Neutralisationsenthalpie 61
- Neutralpunkt 63
- Neutron 7
- Newman-Projektion 96
  - Butan-Konformere 103
- Newton 204
- Newtonmeter 204
- Niacin 162
- Nichtelektrolyt 54
  - osmotischer Druck 81
- Nickel 22
- Nicotinsäure 151
- Nicotinsäureamid 162
- Nitroglycerin 134
- Nitroverbindung 95
- NMR-Spektroskopie 115
- Nomenklatur
  - cis/trans-Nomenklatur 104
  - D/L-Nomenklatur 107
  - E/Z-Nomenklatur 102
  - Komplexbildung 67
- Nucleosid 193
- organische Verbindung 92, 97
- R/S-Nomenklatur 107
- Substituenten 97
- Terpene 190
- Nonan 125
- Normalität 39
- Normdruck 204
- Nucleophile 117
  - Ether 137
- Nucleoprotein 171
- Nukleinsäure 192
- Nukleon 8
- Nukleosid 193
- Nukleotid 193
- Nuklid 8
- Nullpunkt, absoluter 204
- O**
- O-Nucleophile 146
- Octadecansäure 187
- Octan 125
- OH-Gruppe
  - Alkohol 132
  - Carbonsäurederivate 154
  - D/L-Nomenklatur 107
  - Disaccharide 181
  - glykosidische 176, 180
  - Konformationsisomerie 103
  - mesomerer Effekt 118
- Oktettregel 23
- Oligopeptid 169
- Oligosaccharid 182
- Ölsäure 187
- On-Säure 178
- Orbital 13
  - Ethan 90
  - Ethen 90
  - Methan 89
  - Überlappung 29
- Ordnungszahl 8
- Ordnungszustand 43
- Organische Chemie 87
- Osmol 81
- Osmolalität 81
- Osmolarität 81
- Osmose 80
- Oxalacetat 153
- Oxalat 152
- Oxaleisigsäure 153
- Oxalsäure 152f
- Oxidation 69
  - Alkohol 135
  - Cystein 140
  - Glucose 179
  - Hydrochinon 137
  - Thiol 139
- Oxidationszahl 69
- Oxo-butan-disäure 153
- Oxobersteinsäure 153
- 2-Oxoglutarat 153
- 2-Oxopropansäure 153
- P**
- $\pi$ -Bindung 88, 90
  - Konfigurationsisomerie 101
- $\pi$ -Diastereomere 110
- P-Helix 108
- p-Hydroxyacetanilid 155
- p-Orbital
- Hybridisierung 90

- Kohlenstoff 87
  - Palmitinsäure 187
  - Pantothensäure 162
  - Papierchromatografie 113
  - Parallel-Reaktion 50
  - Parkinson, Morbus 110
  - Pascal 204
  - Pauli-Prinzip 15
  - Pektin 184
  - Pentan 125
  - Peptid 169
  - Peptidbindung 169
    - Mesomerie 170
  - Periodensystem, Elemente 16
  - Peroxid 137f
  - Peta 203
  - pH-Wert 57
    - Berechnung 61
    - Blut 66
    - isoelektrischer Punkt 167
    - Körperflüssigkeit 59
    - Messung 62, 76
    - Nernst-Gleichung 76
    - neutrale Aminosäure 167
    - Pufferlösung 64
    - Säure-Base-Titration 63
  - Phase 5
    - heterogenes Gleichgewicht 77f
    - Katalyse 52
    - reine 76
    - stationäre (Chromatografie) 112
  - Phenol 94, **136**, 153
  - Phenolphthalein 62
  - Phosgen 131
  - Phospholipid 188
  - Phosphoprotein 171
  - Phosphor 20
  - Phosphorsäure
    - Ester 188
    - Titrationskurve 64
  - Photometrie 114
  - Phytol 191
  - Pico 203
  - Pitzer-Spannung 127
  - Plasmozytom 173
  - Platin 22
  - pOH-Wert 58
  - Polonium 20
  - Polyacrylnitril 129
  - Polybutadien 129
  - Polyethylen 129
  - Polyisopren 129
  - Polymer 128
  - Polymerisation 128
  - Polypeptid 169
  - Polypropylen 129
  - Polysaccharid 183
  - Polystyrol 129
  - Polytetrafluorethylen 129
  - Polyvinylchlorid 129
  - Porphin 159
  - Positron 9
  - Primärstruktur
    - Nukleinsäure 194
    - Protein 171
  - Prochiralität 106
  - Produkt (chemische Reaktion) 37
  - Prop-2-ensäure 151
  - Propan 125f, 133
  - Propanon 145
  - Propansäure 151
  - Propen 129
  - Propenal 145
  - Propionat 151
  - Propionsäure 151
  - Propylen 129
  - Protein **165**, 170
    - fibrilläres 170
    - globuläres 170
    - Struktur 171
  - Protolysegleichgewicht 62
    - Wasser 59
  - Protolysereaktion 58
  - Proton 7
  - Protonendonator
    - Brønsted-Theorie 58
    - Phenol 136
  - Protonenübertragungsreaktion 58
    - Gleichgewichtskonstante 59
  - Puffer 64
  - Pufferkapazität 65
  - Pufferlösung 64
  - Puffersystem
    - Körper 66
    - Proteine 173
  - Punkt, isoelektrischer 167
  - Purin 96, 160
  - Purinbase 193
  - Pyranose 176f
  - Pyridin 96
    - Mesomerie 159
  - Pyridin-3-carbonsäure 151
  - Pyridoxin 162
  - Pyrimidin 96
  - Pyrimidinbase 193
  - Pyrrol 96
    - Mesomerie 159
  - Pyruvat 153
- Q**
- Quantenzahl 14
  - Quartärstruktur
    - Hämoglobin 172
    - Protein 173
  - Quecksilber 22
- R**
- R/S-Nomenklatur 107
  - Racemat 108
  - Radikal
    - Definition 26
    - radikalische Reaktionen 116
    - radikalische Substitution 119
  - Radioaktivität 9
    - Messung 10
    - natürliche 11
  - Radioisotop 9
    - Forschung 10
    - medizinische Diagnostik 10
    - Strahlungsarten 9
  - Radionuklid *siehe* Radioisotop 9
  - Radiotherapie, interstitielle 59
  - Radium 18
  - Radon 21
  - Reaktand 37
  - Reaktion
    - endergone 44
    - endotherme 41f
    - exergone 43
    - exotherme 41f
    - gekoppelte 44
    - komplexe 116
  - polare 116
  - radikalische 116
  - Typen 116
  - Reaktion, chemische 37
    - 0. Ordnung 49
    - 1. Ordnung 49
    - 2. Ordnung 49
    - Alkane 125
    - Alkene 128
    - Alkohol 134
    - Amin 141
    - Aminosäure 167, 173
    - Carbonsäure 151
    - Carbonylgruppe 144
    - Ether 136
    - freiwilliger Ablauf 43
    - Gesetze 37
    - Halogenwasserstoff 131
    - Kinetik 48
    - Monosaccharide 178
    - Phenole 135
    - Stöchiometrie 37
    - Thermodynamik 40
    - Thiole 138
    - Typen 116
  - Reaktionsenthalpie 41
    - Berechnung 42
    - Hess-Satz 42
    - Redoxpaare 75
  - Reaktionsgeschwindigkeit 48
    - Substratkonzentration 52
    - Temperaturabhängigkeit 50
  - Reaktionsgleichung *siehe* Gleichung, chemische 37
  - Reaktionsordnung 48
  - Redoxamphoterie 72
  - Redoxgleichung 70
  - Redoxpaar 69
  - Redoxpotenzial, pH-Abhängigkeit 76
  - Redoxreaktion 69
    - Aldehyd 149
    - Alkohol 135
    - quantitative Beschreibung 72
  - Redoxverhalten
    - Aldehyde 149
    - Alkohol 135
    - Carbonsäuren 152
    - Monosaccharide 178
  - Redoxvorgang 69
  - Reduktion 69
  - Reinelement 8
  - R<sub>f</sub>-Wert 113
  - Riboflavin 161
  - Ribonukleinsäure 194f
  - Ring
    - Cycloalkane 126
    - Heterocyclen 158
    - kondensierter 127
    - kondensierter, aromatischer 130
    - Steroide 191
    - Zucker 176
  - Ringspannung 126
  - Ringsystem
    - Ascorbinsäure 179
    - Beispiele 127
    - Kohlenwasserstoffe 130
    - Pitzer-Spannung 127
    - Steroide 190
  - Rubidium 18
  - Ruhemasse
    - Elektron 204

- Neutron 204
- Proton 204

## S

- $\sigma$ -Bindung 88
- $\sigma$ -Diastereomere 110
- s-Orbital 13
- Saccharose 182
- Salbutamol 99
- Salicylaldehyd 145
- Salz 23
  - Amine 141
  - Carbonsäuren 153
  - Fettsäuren 186
  - inneres 166
  - Löslichkeit 55
  - medizinisch relevantes 23
  - Monocarbonsäuren 151
- Salzsäure
  - Pufferung 65
  - Titration 63
- Sättigung 55
- Sauerstoff 20
- Säulenchromatografie 113
- Säure 57
  - Gleichgewichtskonstante 59
  - Konzentration 64
  - korrespondierende 58
  - pH-Wert-Berechnung 61
  - salpetrige 142
  - Stärke 59
- Säure-Base-Reaktion, Amino-  
säure 167
- Säure-Base-Theorie
  - Brønsted 58
  - Lewis 59
- Säure-Base-Titration 62
- Säurekonstante 60, 206
- Schiff-Base 147
- Schlüssel-Schloss-Prinzip 53
- Schmelzpunkt 5
- Schrödinger-Gleichung 12
- Schwefel 20
- Seifenbildung 187
- Sekundärstruktur
  - Nukleinsäure 194
  - Protein 171
- Sekunde 204
- Selen 20
- Serin **166**, 189
- Sesselkonformation 178
- SH-Bindung 139
- SI (Internationales Einheitensystem) 204
- SI-Einheit 204
- Sichelzellanämie 173
- Siedepunkt 5
  - Aldehyd 144
  - Alkohol 144
  - Ether 137
  - gesättigter/ungesättigter Kohlenwasserstoff 144
  - Kohlenwasserstoff 133
- Sievert 10
- Silber 22
  - Reduktionsmittel 75
- Silberchlorid 56
- Silicium 19
- Skleroprotein 170
- Solvatation 54
- Sorbat 151
- Sorbinsäure 151
- sp-Hybridisierung 88
- sp<sup>2</sup>-Hybridisierung 88
  - Ethen 90
- sp<sup>3</sup>-Hybridisierung 88
- Spannungsreihe, elektrochemische 74
- Speichel, pH-Wert 60
- Spektroskopie 114
- Sphäroprotein 170
- Sphingolipid 188
- Sphingolipidose 190
- Spiegelbildisomerie 105
- Spinquantenzahl 14
- Spiran 127
- Squalen 191
- Standard-Bildungsenthalpie 42
- Standardwasserstoffelektrode 73
- Stärke 183
- Stearinsäure 187
- Sterculinsäure 127
- Stereochemie 100
- Stereoisomerie 101
- Steroid 190
- Stickstoff 20
  - Löslichkeit 79
- Stöchiometrie 37
- Stoff 5
  - polarer 78
  - unpolare 78
- Stoffgemisch 5
- Stoffklassen 125
- Stoffmenge 7, 37f, 204
  - Mol 37
  - Osmol 81
  - Osmolalität 81
  - osmotischer Druck 81
- Stoffmengenkonzentration 39
- Stofftrennung 112
- Strahlenbelastung 11
- Strahlentherapie 11
- Strahlungsart 9
- Strontium 18
- Strukturaufklärung 112
- Strukturformel 93
- Styrol 129
- Sublimieren 112
- Substanz
  - Charakterisierung 114
  - hydrophile 78
  - hydrophobe 78
  - Reindarstellung 112
  - Verteilung 78
- Substituent
  - elektronenschiebender 117
  - elektronenziehender 117
- Substituenteneffekt 117
- Substitution
  - elektrophile **119**, 130
  - nucleophile 119f
  - radikalische 119
- Substitutionsreaktion, Benzen 130
- Sulfon 140
- Sulfonsäure 95, **139**
- Sulfoxid 140
- Summenformel 93
- Suspension 5
- Svante-Arrhenius-Gleichung 51
- Symbol
  - elektrophile Reaktion 117
  - Elemente 3

- Enthalpie 42
- nucleophile Reaktion 117
- radikalische Reaktion 116
- System
  - abgeschlossenes 41
  - geschlossenes 41
  - grobdisperses 6
  - heterogenes 5
  - homogenes 5
  - kolloidal-disperses 6
  - mesomeres 27
  - molekular-disperses 6
  - offenes 41
  - Ordnungszustand 43
  - Zustandswahrscheinlichkeit 43
- Szintigramm, Schilddrüse 10f

## T

- Tartrat 153
- Taurin 139
- Tautomerie 120
  - Fructose 179
  - Keto-Enol-Tautomerie 120, **148**
  - Lactam-Lactim-Tautomerie 120, 193
- Tautomeriegleichgewicht 149
- Technetium 11, **22**
- Teilchen
  - elektrophiles 117
  - nucleophiles 117
  - radikalisches 26
- Tellur 20
- Temperatur 204
  - Enthalpie 42
  - Konformationsisomerie 102
  - Löslichkeit eines Gases 79
  - molares Volumen 38
  - Nernst-Gleichung 76
  - osmotischer Druck 80
  - Reaktionsgeschwindigkeit 50
  - Tautomeriegleichgewicht 149
- Tera 203
- Terpen 190
- Tertiärstruktur
  - Myoglobin 172
  - Proteine 172
- Tetrachlormethan 131
- Tetrafluorethen 129
- Tetrahydrofolsäure 162
- Tetrahydropyran 96
- Tetraterpen 190
- Thalidomid 111
- Thallium 19
- Theophyllin 160
- Thermodynamik 40
  - 1. Hauptsatz 41
  - 2. Hauptsatz 43
- Thiamin 161
- Thioether 140
- Thiol 95, 138
- Thymin 193
- Titer 63
- Titrationkurve
  - Alanin-Hydrochlorid 168
  - Aminosäure 168
  - Essigsäure 64
  - Farbindikator 64
  - Säuren mit Lauge 63
- Tollens-Reagens **150**, 179
- Toluen 130
- Torsionswinkel 102

- Tracer-Methode 10  
 Transaminierung 147  
 Trehalose 182  
 Trichloressigsäure 153  
 Trichlorfluormethan 132  
 Trichlormethan 131  
 Triglycerid 186  
 Trimethylamin 141f  
 Triplett 196  
 Triterpen 190  
 Tritium 8  
 Tryptamin 142
- U**
- Übungsaufgaben, Lösungen 199  
 Unbestimmtheitsbeziehung 13  
 Uracil 193  
 Urease 157  
 Urin  
 – Gefrierpunktserniedrigung 81  
 – pH-Wert 60  
 Uronsäure 178  
 UV/VIS-Spektroskopie 114
- V**
- Vaginalsekret, pH-Wert 60  
 Valenzbindungstheorie 28  
 Valenzelektron  
 – Chlor 27  
 – Kohlendioxid 27  
 – Kohlenstoff 87  
 – Lewis-Modell 26  
 – Wasserstoff 27  
 van't-Hoff-Gesetz 80  
 Van-der-Waals-Wechselwirkung 32  
 van-Slyke-Reaktion 143  
 Vanadium 22  
 Verbindung  
 – diastereomere 176  
 – epimere 175  
 – heterocyclische 93, **158**  
 – metastabile 44  
 Verbindung, chemische 4  
 Verbindung, organische  
 – Klassifizierung 93  
 – Reaktionstypen 116  
 – Stereochemie 100  
 – Strukturaufklärung 112  
 Veresterung  
 – Carbonsäure 154  
 – Ethanol 134  
 – Phosphorsäure 188  
 Verseifung 187  
 Verteilungschromatografie 112  
 Vinyl 97  
 Vinylchlorid 129  
 Vitamin  
 – B<sub>1</sub> 161  
 – B<sub>2</sub> 161  
 – B<sub>6</sub> 162  
 – C 162  
 – E 137  
 Vollacetal, Monosaccharide 180  
 Volumen 204  
 – Berechnung 39  
 – molares 38  
 – Reaktionsenthalpie 41  
 – van't-Hoff-Gesetz 80  
 Volumenanteil 39  
 VSEPR-Modell 28
- W**
- Wachs 188  
 Walden-Umkehr 120  
 Wasser  
 – Autoprotolyse 59  
 – Gleichgewichtskonzentration 60  
 – Hydratisierung 54  
 – Hydrolyse 44  
 – Ionenprodukt 59  
 Wasserstoff  
 – Nuklide 9  
 Wasserstoffbrückenbindung 31  
 – Alkohol 133  
 – Cellulose 183  
 – Denaturierung 173  
 – Nukleinsäuren 195  
 – Sekundärstruktur, Proteine 171  
 Wasserstoffelektrode 76  
 Wasserstoffperoxid 72  
 – Zerfallsreaktion 44  
 Wechselwirkung  
 – hydrophobe 32  
 – Van der Waals 32  
 Weinsäure 153  
 – Stereoisomere 110  
 Welle-Teilchen-Dualismus 12  
 Wilson, Morbus 140
- X**
- Xenon 21  
 Xylen 130
- Z**
- Zahlen  
 – wichtige 203  
 – Zehnerpotenzangaben 203  
 Zehnerpotenz 203  
 Zeit 204  
 Zeitgesetz 49  
 Zelle, galvanische 73  
 Zenti 203  
 Zentralatom, Komplexbildung 67  
 Zentralion 31  
 Zentrum, stereogenes 106  
 Zimtsäure 151  
 Zink 22  
 Zinn 19  
 Zucker 176  
 Zustandswahrscheinlichkeit 43  
 Zwitterion 166





