



# Chemie

für Studierende der Medizin  
und Biowissenschaften

3., aktualisierte Auflage

Carsten Schmuck  
Bernd Engels  
Tanja Schirmeister  
Reinhold Fink

 Pearson

**EXTRAS**  
ONLINE

# **Chemie für Studierende der Medizin und Biowissenschaften**



# Chemie

für Studierende der Medizin  
und Biowissenschaften

3., aktualisierte Auflage

**Carsten Schmuck**  
**Bernd Engels**  
**Tanja Schirmeister**  
**Reinhold Fink**

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

Alle Rechte vorbehalten, auch die der fotomechanischen Wiedergabe und  
der Speicherung in elektronischen Medien. Die gewerbliche Nutzung der  
in diesem Produkt gezeigten Modelle und Arbeiten ist nicht zulässig.

Der Umwelt zuliebe verzichten wir auf Einschweißfolie.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

27 26 25 24 23

ISBN 978-3-86894-434-1 (Buch)  
ISBN 978-3-86326-335-5 (E-Book)

© 2023 by Pearson Deutschland GmbH  
St.-Martin-Straße 82, D-81541 München  
Alle Rechte vorbehalten  
[www.pearson.de](http://www.pearson.de)  
A part of Pearson plc worldwide  
Programmleitung: Doris Knuff, [doris.knuff@pearson.com](mailto:doris.knuff@pearson.com)  
Lektorat: Elisabeth Prümm, [epruemm@pearson.de](mailto:epruemm@pearson.de)  
Korrektorat: Hildegard Graf, Germering  
Herstellung: Claudia Bäurle, [cbaeurle@pearson.de](mailto:cbaeurle@pearson.de)  
Satz: Reemers Publishing Services GmbH, Krefeld  
Druck und Verarbeitung: GraphyCems, Villatuerta, Navarra

Printed in Spain

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Vorwort</b>	13
<b>Vorwort zur dritten Auflage</b>	17
<b>Kapitel 1 Aufbau der Materie</b>	19
1.1 Materie besteht aus Atomen	21
1.2 Elementarteilchen	21
1.3 Aufbau eines Atoms	21
1.4 Atommassen und Stoffmengen	23
1.5 Isotope	24
1.6 Radioaktivität und Anwendungen von Isotopen	25
1.7 Aufbau der Elektronenhülle	34
1.8 Das Periodensystem der Elemente	37
1.9 Wichtige Gruppen im Periodensystem	40
1.10 Wichtige Elemente in lebenden Organismen	44
1.11 Wechselwirkungen von Licht mit Materie und Grundlagen der Spektroskopie	45
<b>Kapitel 2 Die chemische Bindung</b>	59
2.1 Atomarer Aufbau von Stoffen	61
2.2 Die Edelgasregel	61
2.3 Die Ionenbindung	63
2.4 Die Metallbindung	69
2.5 Die kovalente Atombindung	72
2.6 Die polare Atombindung	79
2.7 Die koordinative Bindung	81
2.8 Vergleich der Bindungstypen	84
2.9 Vorhersage von Molekülstrukturen	85
<b>Kapitel 3 Zustandsformen der Materie</b>	91
3.1 Aggregatzustände	93
3.2 Arten zwischenmolekularer Kräfte	95
3.2.1 Elektrostatische Wechselwirkungen	95
3.2.2 Wasserstoffbrückenbindungen	96
3.2.3 Van-der-Waals-Wechselwirkungen	99
3.2.4 Hydrophobe Wechselwirkungen	100
3.3 Phasenumwandlungen	101

3.4	Reinstoffe und Stoffgemische . . . . .	106
3.5	Homogene und heterogene Systeme . . . . .	106
3.6	Ideale Gase . . . . .	108
3.7	Flüssigkeiten . . . . .	115
3.8	Feststoffe . . . . .	117

**Kapitel 4 Heterogene Phasengleichgewichte 123**

4.1	Einführung . . . . .	125
4.2	Allgemeine Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten . . . . .	125
4.3	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten . . . . .	127
4.4	Adsorption an Oberflächen . . . . .	129
4.5	Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten . . . . .	132
4.6	Vergleich der heterogenen Verteilungsgleichgewichte . . . . .	139
4.7	Grundlagen der Stofftrennung . . . . .	140
	4.7.1 Chromatographie . . . . .	140
	4.7.2 Fraktionierende Destillation . . . . .	145
	4.7.3 Gefriertrocknung . . . . .	146
4.8	Löslichkeit von Feststoffen . . . . .	146
4.9	Salzlösungen und das Löslichkeitsprodukt . . . . .	148
	4.9.1 Der Lösungsvorgang . . . . .	148
	4.9.2 Das Löslichkeitsprodukt . . . . .	150
	4.9.3 Löslichkeit in Gegenwart von Fremdsalzen . . . . .	154
4.10	Verteilungsgleichgewichte in Gegenwart von Membranen . . . . .	156
	4.10.1 Diffusion . . . . .	156
	4.10.2 Diffusion durch eine semipermeable Membran . . . . .	157
	4.10.3 Osmose . . . . .	159
	4.10.4 Donnan-Gleichgewicht . . . . .	161

**Kapitel 5 Chemische Reaktionen und Energetik 167**

5.1	Chemische Reaktionen sind Stoffumwandlungen . . . . .	169
5.2	Die chemische Reaktionsgleichung . . . . .	170
5.3	Quantitative Interpretation der Reaktionsgleichung . . . . .	171
5.4	Energetische Betrachtung chemischer Reaktionen: Thermodynamik . . . . .	173
	5.4.1 Erscheinungsformen von Energie . . . . .	174
	5.4.2 Der thermodynamische Begriff „System“ . . . . .	178
	5.4.3 Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ . . . . .	178
	5.4.4 Die Lösungsenthalpie beim Auflösen von Salzen in Wasser . . . . .	187
5.5	Die Triebkraft chemischer Reaktionen . . . . .	188
	5.5.1 Die Entropie $S$ . . . . .	189
	5.5.2 Die freie Enthalpie $G$ . . . . .	191

5.6	Triebkraft und Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion . . . . .	195
5.7	Das chemische Gleichgewicht . . . . .	195
5.8	Gibbs-Energie und chemisches Gleichgewicht . . . . .	199
5.9	Das Prinzip des kleinsten Zwangs . . . . .	203
5.9.1	Änderung der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer . . . . .	204
5.9.2	Änderung von Druck oder Volumen . . . . .	205
5.9.3	Temperaturänderungen . . . . .	206
5.10	Gekoppelte Reaktionen . . . . .	208
5.11	Fließgleichgewichte . . . . .	209

**Kapitel 6 Säuren und Basen** 215

6.1	Definition Säure/Base . . . . .	217
6.2	Säure-Base-Reaktionen und konjugierte Säure-Base-Paare . . . . .	219
6.3	Stärke von Säuren und Basen . . . . .	222
6.4	Autoprotolyse von Wasser, pH-Wert . . . . .	229
6.5	Berechnung von pH-Werten . . . . .	236
6.5.1	Berechnung des pH-Wertes einer starken einprotonigen Säure . . . . .	236
6.5.2	Berechnung des pH-Wertes einer schwachen einprotonigen Säure . . . . .	237
6.5.3	Berechnung des pH-Wertes starker und schwacher Basen . . . . .	238
6.5.4	Berechnung des pH-Wertes von Mischungen von Säuren und Basen . . . . .	239
6.6	Messung von pH-Werten, Indikatoren . . . . .	240
6.7	Neutralisation . . . . .	241
6.8	Titration . . . . .	243
6.8.1	Titration von Salzsäure mit Natronlauge . . . . .	244
6.8.2	Titration von Essigsäure mit Natronlauge . . . . .	246
6.8.3	pH-Werte von Salzlösungen . . . . .	247
6.8.4	Titration von Phosphorsäure mit Natronlauge . . . . .	250
6.9	Puffer . . . . .	251

**Kapitel 7 Redoxreaktionen** 263

7.1	Oxidation und Reduktion . . . . .	265
7.2	Oxidationszahlen . . . . .	266
7.3	Redoxreaktionen . . . . .	271
7.4	Aufstellen von Redoxgleichungen . . . . .	275
7.4.1	Aufstellen von Redoxgleichungen in wässriger Lösung . . . . .	276
7.5	Elektrochemische Zellen . . . . .	282

7.6	Die elektromotorische Kraft EMK .....	289
7.6.1	Standard-Halbzellenpotenziale $E^\circ$ .....	289
7.6.2	Elektrochemische Spannungsreihe – die Stärke von Reduktions- und Oxidationsmitteln .....	293
7.6.3	Die Richtung von Redoxreaktionen: Zusammenhang von EMK und Gibbs-Energie .....	295
7.7	Die Nernst'sche Gleichung. ....	298
7.7.1	Konzentrationszellen. ....	300
7.8	Elektrolyse .....	303
7.9	pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen .....	305
7.10	Vergleich von Säure-Base-Reaktionen und Redoxreaktionen .....	308
<b>Kapitel 8 Metallkomplexe</b>		<b>313</b>
8.1	Metallkomplexe .....	315
8.2	Bindung in Metallkomplexen .....	317
8.3	Ladung von Metallkomplexen .....	319
8.4	Namen von Metallkomplexen. ....	319
8.5	Struktur von Metallkomplexen .....	320
8.6	Stabilität von Metallkomplexen .....	325
8.7	Mehrzählige Liganden .....	330
8.8	Eigenschaftsänderungen bei der Komplexbildung .....	338
8.8.1	Veränderung der Farbe .....	338
8.8.2	Veränderung der Löslichkeit .....	339
8.8.3	Veränderung der Redoxeigenschaften .....	341
8.9	Biologisch wichtige Metallkomplexe .....	342
8.9.1	Metallkomplexe zur Strukturbildung .....	342
8.9.2	Metallkomplexe zur Substratbindung und -aktivierung. ....	344
<b>Kapitel 9 Aufbau und Struktur organischer Verbindungen</b>		<b>349</b>
9.1	Was ist Organische Chemie? .....	351
9.2	Das Besondere am Kohlenstoff. ....	352
9.3	Bindungsverhältnisse in organischen Verbindungen .....	355
9.3.1	Einfachbindungen: $sp^3$ -Hybridorbitale .....	355
9.3.2	Doppelbindungen: $sp^2$ -Hybridorbitale. ....	359
9.3.3	Dreifachbindungen: $sp$ -Hybridorbitale .....	361
9.3.4	Zusammenfassung der Hybridisierungstypen. ....	362
9.4	Strichschreibweise von organischen Molekülen .....	364
9.5	Stoffklassen, homologe Reihen und funktionelle Gruppen. ....	365
9.6	Strukturisomerie .....	371
9.7	Nomenklatur .....	374

9.8	Geometrische Isomere . . . . .	378
9.9	Spiegelbildisomerie oder Enantiomerie . . . . .	381
9.9.1	Chirale Moleküle . . . . .	381
9.9.2	Eigenschaften chiraler Verbindungen . . . . .	384
9.9.3	Optische Aktivität . . . . .	388
9.9.4	Nomenklatur chiraler Verbindungen: die absolute Konfiguration . . . . .	390
9.9.5	Die <i>D/L</i> -Nomenklatur nach Fischer . . . . .	394
9.10	Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren . . . . .	395
9.10.1	Diastereomere . . . . .	395
9.10.2	<i>Meso</i> -Formen . . . . .	396
9.10.3	Racemische Gemische und Racematspaltung . . . . .	398
9.11	Cycloalkane . . . . .	400
9.12	Zusammenfassung: Isomeriearten . . . . .	408
<b>Kapitel 10 Grundtypen organisch-chemischer Reaktionen</b>		<b>413</b>
10.1	Was ist ein Reaktionsmechanismus? . . . . .	415
10.2	Das Reaktionsenergiendiagramm . . . . .	416
10.3	Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion . . . . .	419
10.3.1	Die Reaktionsgeschwindigkeit $v$ . . . . .	420
10.3.2	Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit $v$ beeinflussen . .	421
10.3.3	Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit: das Geschwindigkeitsgesetz . . . . .	422
10.3.4	Die Aktivierungsenergie $E_A$ . . . . .	424
10.3.5	Katalyse . . . . .	425
10.4	Grundtypen organisch-chemischer Reaktionen . . . . .	427
10.5	Die nucleophile Substitutionsreaktion . . . . .	428
10.5.1	Die $S_N2$ -Reaktion . . . . .	431
10.5.2	Die $S_N1$ -Reaktion . . . . .	435
10.5.3	Vergleich zwischen $S_N1$ - und $S_N2$ -Reaktion . . . . .	439
10.6	Die Eliminierung . . . . .	442
10.6.1	Die $E2$ -Eliminierung . . . . .	443
10.6.2	Die $E1$ -Eliminierung . . . . .	446
10.6.3	Vergleich zwischen $E1$ - und $E2$ -Reaktion . . . . .	448
10.7	Die Addition . . . . .	449
10.7.1	Katalytische Hydrierung . . . . .	449
10.7.2	Elektrophile Addition von $HX$ und $H_2O$ . . . . .	451
10.7.3	Elektrophile Addition von Halogenen $X_2$ . . . . .	454

10.8	Elektrophile Substitution am Aromaten . . . . .	456
10.8.1	Bindungsverhältnisse im Benzen: delokalisierte Elektronen. .	457
10.8.2	Der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution . . . . .	465
10.9	Radikalreaktionen . . . . .	471

**Kapitel 11 Reaktionen von Carbonylverbindungen** 487

11.1	Einteilung von Carbonylverbindungen. . . . .	489
11.2	Struktur und Bindungsverhältnisse . . . . .	491
11.3	Reaktivität von Carbonylverbindungen . . . . .	492
11.3.1	Reaktionen an der Carbonylgruppe: Angriff eines Nucleophils . . . . .	493
11.3.2	Reaktionen an der Carbonylgruppe: Angriff eines Elektrophils . . . . .	494
11.3.3	Erhöhung der $\alpha$ -CH-Acidität: Angriff einer Base . . . . .	495
11.4	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen . . . . .	497
11.4.1	Reaktion mit Wasser: Bildung von Hydraten . . . . .	498
11.4.2	Reaktion mit Alkoholen: Bildung von Halbacetalen und Acetalen . . . . .	501
11.4.3	Reaktion mit Aminen: Bildung von Iminen und Enaminen . .	503
11.5	Keto-Enol-Tautomerie. . . . .	510
11.6	Die Aldolreaktion: Knüpfung von C–C-Bindungen. . . . .	514
11.7	Carbonsäuren . . . . .	521
11.7.1	Struktur und Bezeichnung . . . . .	521
11.7.2	Die Säurestärke von Carbonsäuren. . . . .	523
11.8	Carbonsäurederivate . . . . .	525
11.8.1	Allgemeines Reaktionsschema . . . . .	525
11.8.2	Relative Reaktivität der Carbonsäurederivate . . . . .	526
11.8.3	Carbonsäureester. . . . .	528
11.9	Ester anorganischer Säuren . . . . .	535
11.10	Lipide und Seifen . . . . .	538
11.11	Oxidation und Reduktion . . . . .	549
11.11.1	Reduktion . . . . .	550
11.11.2	Oxidation . . . . .	554
11.12	Hydrochinone und Chinone . . . . .	554

**Kapitel 12 Kohlenhydrate** 561

12.1	Einteilung von Kohlenhydraten . . . . .	563
12.2	Monosaccharide . . . . .	565
12.3	Redoxreaktionen der Monosaccharide . . . . .	573

12.4	Bildung cyclischer Halbacetale . . . . .	582
12.5	Aminozucker. . . . .	588
12.6	Glycosidbildung. . . . .	591
12.7	Disaccharide . . . . .	597
12.8	Polysaccharide . . . . .	602

**Kapitel 13 Aminosäuren, Peptide und Proteine** 613

13.1	Aminosäuren, Peptide und Proteine. . . . .	615
13.2	Aufbau und Klassifizierung von Aminosäuren . . . . .	616
13.3	Konfiguration der Aminosäuren. . . . .	619
13.4	Säure-Base-Eigenschaften der Aminosäuren. . . . .	620
13.5	Der isoelektrische Punkt IEP. . . . .	624
13.6	Chemische Reaktionen mit Aminosäuren: Schutzgruppen. . . . .	628
13.7	Peptide . . . . .	629
13.8	Proteine . . . . .	643
13.9	Enzyme. . . . .	656

**Kapitel 14 Nucleinsäuren** 673

14.1	Arten von Nucleinsäuren. . . . .	675
14.2	Aufbau der Nucleinsäuren. . . . .	675
14.3	Nucleotide . . . . .	680
14.4	Strukturen der Nucleinsäuren . . . . .	683
14.5	Chemische Stabilität der Nucleinsäuren . . . . .	691
14.6	Die Replikation der DNA. . . . .	692
14.7	Proteinbiosynthese . . . . .	697

**Lösungen zu den Übungsaufgaben** 717

**Weiterführende Literatur** 725

**Stichwortverzeichnis** 727



# Vorwort

Sie werden sich vielleicht fragen: Warum muss man als Medizinstudent\*in Chemie lernen? Anstatt etwas über Krankheiten und deren Behandlungen zu lernen, soll man sich mit chemischen Formeln und Reaktionsgleichungen beschäftigen? Wozu? Ganz einfach „**Medizin** hat eine *Menge* mit **Chemie** zu tun“, wie uns erst neulich wieder eine Ärztin bestätigte. Alle physiologischen, biochemischen und pathophysiologischen Vorgänge im Körper und auch die Wirkung von Arzneistoffen beruhen auf chemischen Reaktionen. Das Konzept dieses Chemie-Lehrbuches ist es, diese Erkenntnis von der ersten Seite an zu vermitteln. Wir besprechen daher alle wesentlichen Zusammenhänge der Chemie immer aus dem Blickwinkel der Lebensvorgänge, damit Sie die für Ihr späteres ärztliches Handeln notwendigen chemischen Grundkenntnisse möglichst praxisbezogen erlernen. Am Anfang jedes Kapitels wird daher ein medizinisches Fallbeispiel vorgestellt, das die medizinische Relevanz des jeweiligen Themas unterstreicht. Ebenso sind in die Beschreibungen chemischer Zusammenhänge zahlreiche Anwendungsbeispiele aus der Medizin und auch aus dem täglichen Leben eingebaut. Dieser Praxis und Alltagsbezug wird zudem durch eine reichhaltige durchgehend farbige Bebilderung des gesamten Buches begleitet.

Die Themenauswahl orientiert sich am Gegenstandskatalog des Instituts für Medizinische und Pharmazeutische Prüfungsfragen (IMPP), sodass alle für die Ärztliche Vorprüfung relevanten Themengebiete der Chemie detailliert besprochen werden. Die ersten Kapitel beschäftigen sich mit dem Aufbau der Materie (► **Kapitel 1** und ► **Kapitel 2**) und ihren Erscheinungsformen (► **Kapitel 3** und ► **4**). In ► **Kapitel 5** besprechen wir allgemein chemische Reaktionen und die sie begleitenden Energieveränderungen, bevor dann ausführlicher Säure-Base-Reaktionen, Redoxreaktionen und Metallkomplexe behandelt werden (► **Kapitel 6**, ► **7** und ► **8**). Die Grundlagen der organischen Chemie und der wichtigsten organisch-chemischen Reaktionen folgen in ► **Kapitel 9** und ► **10**. Dabei haben wir bewusst auf eine, sonst häufig übliche umfassende Beschreibung der gesamten Stoffchemie (also der chemischen Eigenschaften der verschiedenen Substanzklassen) verzichtet und uns stattdessen auf die übergreifenden Zusammenhänge und Konzepte beschränkt, die für das Verständnis medizinisch relevanter Sachverhalte notwendig sind. Die Chemie der für die Medizin und die Lebenswissenschaften sehr wichtigen Carbonylverbindungen wird dagegen ausführlicher diskutiert (► **Kapitel 11**). Das letzte **Kapitel 12** bietet eine Einführung in den Aufbau und das Reaktionsverhalten der wichtigsten Biomoleküle (Zucker, Aminosäuren und Proteine sowie Nucleinsäuren).

Sie brauchen für das Durcharbeiten dieses Buches keinerlei Vorkenntnisse, da alle Sachverhalte von Grund auf ausführlich besprochen werden und die einzelnen Kapitel konsequent aufeinander aufbauen. Alle zum Verständnis notwendigen Grundlagen werden erklärt, wenn sie erstmals

benötigt werden. Wo auf Grundlagen aus vorherigen Kapiteln aufgebaut wird, ist dies durch entsprechende Querverweise kenntlich gemacht. Ebenso weisen wir bei jedem Thema auf damit in Zusammenhang stehende Abschnitte in anderen Kapiteln hin. So können Sie die einzelnen Themen auch aus unterschiedlichen thematischen Blickwinkeln und damit in einem größeren, übergeordneten Zusammenhang betrachten. Einzelne Punkte werden außerdem in separat gesetzten Exkursen ausführlicher diskutiert. Ihnen als Leser bleibt somit die Wahl, ob und wie detailliert Sie sich mit diesen Zusatzinformationen auseinandersetzen möchten. Die wichtigsten Lerninhalte werden regelmäßig durch Merksätze, Definitionen und Übersichtstabellen hervorgehoben und für jedes Kapitel in einer Schlusszusammenfassung noch einmal komprimiert aufgelistet. Neben Beispielaufgaben mit vorgerechneten Lösungen im Text finden sich an jedem Kapitelende zudem zahlreiche Übungsaufgaben, die Ihnen helfen sollen, den gelernten Stoff eigenhändig anzuwenden. Diese Übungsaufgaben orientieren sich im Stil und Schwierigkeitsgrad an der medizinischen Zwischenprüfung. Die Lösungen dazu finden Sie am Ende des Buchs.



Ausführliche Lösungen zu den Übungsaufgaben im Buch, ergänzende Tabellen und zusätzliche Hintergrundinformationen finden Sie auf der begleitenden Website zum Buch unter <http://www.pearson.de>. Dort finden Sie auch ein Bonuskapitel „Mathematische Grundlagen“ zum Herunterladen, in dem wir die für das Durcharbeiten dieses Buches hilfreichen mathematischen Methoden (zum Beispiel das Rechnen mit Logarithmen und Potenzen) erklärt und zusammengestellt haben.

Sie werden eventuell feststellen, dass Ihre Vorlesung „Chemie für Mediziner“ einen etwas anderen thematischen Aufbau hat als den, den wir für dieses Buch gewählt haben. Daher kann es sein, dass Sie einige elementare chemische Grundlagen für Ihre Vorlesung bereits früher benötigen, als wir sie in unserem Buch besprechen. Die Themen, bei denen dies aus unserer Erfahrung am ehesten vorkommen kann, finden Sie an den folgenden Stellen im Buch:

- Grundlegende Regeln zum Aufbau von Molekülen (Edelgasregel) finden sich in ► **Kapitel 2.2**.
- Eine Einführung in die Lewis-Schreibweise, die mit Abstand wichtigste Formelschreibweise der Chemie, kann ► **Kapitel 2.5** entnommen werden.
- Die Strichschreibweise für organische Moleküle ist in ► **Kapitel 9.4** erläutert.
- Reaktionsgleichungen sind für die Chemie von so großer Bedeutung, dass sie in vielen Vorlesungen bereits von Beginn an verwendet werden. Wie man sie aufstellt und interpretiert wird in den ► **Kapiteln 5.2** und ► **5.3** diskutiert.
- Wie man mit Konzentrationen rechnet, wird im Zusatzkapitel „Mathematische Grundlagen“ (auf der Website) erklärt. Dort findet sich auch eine Einführung zum Umgang mit physikalische Einheiten.

Dieses Buch richtet sich primär an Studierende der Medizin und der Zahnmedizin. Es bietet aber aus unserer Sicht auch eine solide Grundlage für Biologen/Biologinnen, Chemiker\*innen, Pharmazeut\*innen und Physiker\*innen sowie für jeden, der sich für die chemischen Grundlagen der Lebensvorgänge interessiert.

Bei der Erstellung dieses Buches waren viele helfende Augen, Ohren und Hände beteiligt. Unser ganz besonderer Dank gilt unserer Kollegin Prof. Petra Högger, die uns bei allen medizinischen Inhalten kritisch begleitet hat und uns die ganze Zeit mit Rat und Tat aufmunternd zur Seite stand. Weiterhin bedanken wir uns für wichtige Informationen, Korrekturen und für viele hilfreiche Diskussionen, Hinweise und Ratschläge bei Frau Dr. med. Gesima Bahls, Prof. Wolfdieter Schenk, Prof. Claus Herdeis, Prof. Heidrun Kiewull-Schöne, Prof. Peter Scheid, Prof. Ingo Fischer, Dr. med. Elke von Haeften und Privatdozent Dr. Thorsten Schäfer. Für Korrekturlesen und Mithilfe bei der Erstellung des Manuskriptes danken wir unseren Mitarbeitern Alexander Paasche, Johannes Pfister, Verena Schulz, Thomas Schmidt, Svetlana Stepanenko, Markus Schiller, Dr. Mario Arnone, Dr. Milena Mladenovic, Dr. Sebastian Schlund, Dr. Radim Vicik, Gerd Gröger und Kathrin Eberl. Dem Verlagsteam von Pearson Education Deutschland danken wir für die angenehme und kompetente Zusammenarbeit; insbesondere Herrn Stephan Dietrich und Herrn Christian Schneider, die das gesamte Projekt von der ersten Idee bis zur Fertigstellung immer unterstützend begleitet haben. Frau Simone Ollrog und dem Produktionsteam von PTP-Berlin danken wir für die tatkräftige Unterstützung bei den Bildrecherchen und der sehr gut gelungenen graphischen Gestaltung des Buches.

Wir hoffen, dass Sie beim Durcharbeiten dieses Buches nicht nur die für das Verständnis von Lebensvorgängen wichtigen chemischen Grundlagen erlernen, sondern dabei auch selbst feststellen werden, dass Medizin tatsächlich eine Menge mit Chemie zu tun hat. Sollten Sie Fehler finden, die wir trotz aller Bemühungen übersehen haben, oder Anregungen und Verbesserungsvorschläge haben, dann teilen Sie uns diese bitte mit.

Carsten Schmuck,  
Bernd Engels,  
Tanja Schirmeister  
und Reinhold Fink



# Vorwort zur dritten Auflage

14 Jahre ist es nun schon her, seit die erste Auflage unseres Buches „Chemie für Mediziner“ auf den Markt kam, und seitdem, so deuten es zumindest die Verkaufszahlen an, hat das Buch vielen angehenden Mediziner\*innen und Zahnmediziner\*innen geholfen, sich auf die Chemieprüfungen vorzubereiten. Wir hoffen, dass Ihnen das Buch nicht nur für die Prüfungen wertvoll war, sondern dass es auch geholfen hat, zu verstehen, warum Chemie wichtig ist, wenn man die im menschlichen Körper ablaufenden Prozesse verstehen möchte.

Seit der Veröffentlichung unseres Buches haben sich die Erkenntnisse der Chemie, insbesondere aber auch der Biologie, der Biochemie, der Pharmazie und der Medizin, rasant fortentwickelt. Aber, und das mag die Studierenden der Medizin und anderer Lebenswissenschaften beruhigen: An den **Grundlagen der Chemie**, die benötigt werden, um zu einem grundlegenden Verständnis der Zusammenhänge in den Lebens- und Biowissenschaften zu gelangen, hat sich nichts geändert. Daher ist bis auf einige Umformulierungen, Korrekturen und kleinere Ergänzungen der Inhalt dieser Auflage gleichgeblieben. Wir haben allerdings, um die Bedeutung der verschiedenen Klassen von Biomolekülen zu betonen und um Platz für **viele neue weiterführende Erkenntnisse** zu schaffen, das alte Kapitel 12 (Wichtige Klassen von Biomolekülen) erweitert und auf drei Kapitel (Kohlenhydrate, ▶ Kapitel 12, Peptide und Proteine, ▶ Kapitel 13, und Nucleinsäuren, ▶ Kapitel 14) aufgeteilt.

Da wir den wesentlichen Aufbau beibehalten haben, sind **Vorkenntnisse immer noch nicht notwendig** und wir verweisen auf das alte Vorwort, falls Sie den Eindruck haben, dass Ihre Chemievorlesung einen anderen thematischen Aufbau hat. Beibehalten wurde auch der bewährte Aufbau der Kapitel, beginnend mit einem Beispiel aus der medizinischen Praxis, mit Merksätzen, Beispielkästen, Einschüben aus der medizinischen, pharmazeutischen oder biochemischen Praxis, der ausführlichen Zusammenfassung und den Lernhilfen.

Wenn sich also „so wenig“ geändert hat, womit ist der nun weiter gefasste Titel (Chemie für Studierende der Medizin und Biowissenschaften) gerechtfertigt? Tatsächlich wurden wir häufig darauf angesprochen, dass sich unser Buch nicht nur für Studierende der Medizin, sondern auch für Studierende anderer lebens- und biowissenschaftlicher Fächer, wie Biologie, Biochemie und Pharmazie, hervorragend eignen würde. Dies wollten wir durch die Titeländerung sichtbar machen. Da die wichtigen Grundlagen der Chemie für alle diese Gruppen gleich sind, mussten wir in diesem Bereich nichts ändern. Wir haben aber einige neue Exkurse zu Themen aufgenommen, die insbesondere für diese Gruppen von Interesse sein könnten.

Bei der Vorbereitung der neuen Auflage stellte sich insbesondere die Frage: „Wohin mit den vielen neuen, interessanten Entwicklungen?“ Soll

man sie diskutieren oder stören sie eher? Wenn man sie diskutiert, wie kann man das tun, ohne das Durcharbeiten der wirklich wichtigen chemischen Grundlagen zu unterbrechen? Wir fanden die neuen Erkenntnisse so interessant, dass wir entschieden haben, vieles davon aufzunehmen. Um die Lesenden aber nicht zu sehr von den Grundlagen abzulenken, präsentieren wir sie im Rahmen von Exkursen, einem Stilmittel, das sich bereits in den früheren Auflagen bewährt hat. Bei diesen Exkursen geht es weniger um die Vollständigkeit, und sie sind auch nicht für die Vorbereitung auf die (Chemie-)Prüfungen gedacht. Vielmehr sollen sie ein Hineinschnuppern in neue Erkenntnisse ermöglichen. Sie stellen sozusagen „Bonbons“ dar, die das Lernen auflockern sollen, auch wenn uns klar ist, dass viele Studierende bei chemischen Sachverhalten eher an „Saures“ denn an „Süßes“ denken. In vielen Fällen werden diese Themen später, zum Beispiel in den weiterführenden Biochemie-Vorlesungen oder Vorlesungen der Medizinischen Chemie oder Pharmakologie vertieft. Ein Beispiel sind Ribonucleinsäuren (RNA), ein Feld, in dem das Wissen, nicht nur aufgrund der neuen mRNA-Vakzine gegen Covid-19, nahezu explodiert ist. Ein weiteres Beispiel sind monoklonale Antikörper, die einen immer größer werdenden Teil des Arzneistoffschatzes einnehmen. Weitere neue Exkurse behandeln die allseits diskutierte Genschere, Theranostika, Protonentherapie, photodynamische Therapie, Nanomedizin, bioabbaubare Polymere, 3D-Bioprinting, Prinzipien bei der Entwicklung von Arzneistoffen oder cancerogene Nitrosamine sowie Nervengifte aus der Nowytschok-Gruppe. Aber auch aktuelle Aspekte der Chemie im Alltag werden präsentiert, so zum Beispiel die Funktionsweise und die chemischen Grundlagen von E-Autos und Brennstoffzellen. Auch behandeln wir die bei homöopathischen Arzneimitteln auftretenden extrem niedrigen Stoffkonzentrationen, die wir genutzt haben, um das Rechnen mit Potenzen zu üben (siehe Online-Material). In anderen Fällen enthalten die Exkurse aber auch nur (zumindest in unseren Augen) interessante Zusammenhänge, die erst viel später im Laufe des Studiums oder vielleicht auch gar nicht mehr von Bedeutung sein werden, so zum Beispiel Zusammenhänge von Genthapien und seltenen Erbkrankheiten.

Wir bedanken uns bei Frau Dr. Britta Hahn, die uns auf für Zahnmediziner\*innen wichtige Sachverhalte hingewiesen hat. Unser herzlicher Dank geht auch an die Kolleginnen und Kollegen Prof. Dr. Thomas Efferth, Prof. Dr. Mark Helm, Dr. Markus Piel und Juniorprofessorin Dr. Marie-Luise Winz, die einige neue Exkurse und Ergänzungen korrektur gelesen haben. Wir danken Annabelle Weldert und Annika Kunkel für die Erstellung vieler Abbildungen und Steven Clower für die Implementierung der neuen Texte und Abbildungen.

Nicht nur in den Natur- und Lebenswissenschaften, sondern auch im Autorenteam hat es einschneidende Veränderungen gegeben. Unser Kollege und Freund, Prof. Dr. Carsten Schmuck, verstarb im Alter von nur 51 Jahren im August 2019. Er hatte maßgeblichen Anteil an Inhalt und Ausgestaltung des Buches. Seine tiefe Kenntnis der organischen und biologischen Chemie, seine vielen wichtigen Beiträge, seinen klaren und schnörkellosen Schreibstil und seine kritische Durchsicht unserer Texte haben wir schmerzlich vermisst. Wir widmen ihm diese neue Auflage!

# Aufbau der Materie

---

# 1

1.1	<b>Materie besteht aus Atomen</b> .....	21
1.2	<b>Elementarteilchen</b> .....	21
1.3	<b>Aufbau eines Atoms</b> .....	21
1.4	<b>Atommassen und Stoffmengen</b> .....	23
1.5	<b>Isotope</b> .....	24
1.6	<b>Radioaktivität und Anwendungen von Isotopen</b> .....	25
1.7	<b>Aufbau der Elektronenhülle</b> .....	34
1.8	<b>Das Periodensystem der Elemente</b> .....	37
1.9	<b>Wichtige Gruppen im Periodensystem</b> .....	40
1.10	<b>Wichtige Elemente in lebenden Organismen</b>	44
1.11	<b>Wechselwirkungen von Licht mit Materie und Grundlagen der Spektroskopie</b> .....	45

## ■ FALLBEISPIEL Radioiodtherapie zur Tumorbekämpfung

Ein 65-jähriger Patient konsultiert den Hausarzt wegen eines Knotens auf der rechten Halsseite. Nach Schilddrüsenlabor (unauffällig) und Ultraschalluntersuchung wird ein 3,2 cm großer Knoten im rechten Schilddrüsenlappen diagnostiziert. Schilddrüsenszintigraphie mit radioaktivem Per Technetat (enthält  $^{99m}\text{Tc}$ ) zeigt eine erhöhte Aufnahme des Technetiums im Bereich des Knotens im Vergleich zum restlichen Schilddrüsengewebe. Es handelt sich also um einen „heißen“ Knoten, der im Gegensatz zu einem „kalten“ Knoten aktiver als andere Bereiche der Schilddrüse Hormone produziert. „Heiß“ und „kalt“ hat also nichts mit der Temperatur zu tun, es beschreibt, wie sich ein Knoten in der Szintigraphie verhält. Wahrscheinlich handelt es sich um einen gutartigen Tumor. Da der Patient aufgrund seines schlechten Allgemeinzustandes nicht operiert werden kann, erfolgt eine Radioiodtherapie mit  $^{131}\text{I}$  in Form von Natriumiodid-Gelatine-Kapseln.

### Erklärung

**Radiopharmaka** werden zur Diagnostik und Therapie von Tumorerkrankungen eingesetzt. Technetium  $^{99m}\text{Tc}$  ist ein instabiles Element, das unter Aussendung von energiereicher  $\gamma$ -Strahlung zerfällt. Diese Strahlung kann von außen detektiert und somit zur Diagnostik von Gewebe eingesetzt werden, in dem sich  $^{99m}\text{Tc}$  angereichert hat, zum Beispiel wie in diesem Fall das Per Technetat wegen seiner Ähnlichkeit zum Iodidanion (► Kapitel 2) in der Schilddrüse (Szintigraphie). Radioaktives Iodid (enthält  $^{131}\text{I}$ ) wird ebenfalls bevorzugt in der Schilddrüse angereichert und zerfällt dort unter Aussendung von energiereichen Elektronen ( $\beta$ -Strahlung). Diese haben im Gewebe nur eine kurze Reichweite (ca. 2 mm) und zerstören somit nur das unmittelbar umliegende Gewebe. Durch eine solche **Radioiodtherapie** wird daher das Schilddrüsengewebe selektiv zerstört.

### LERNZIELE

Das Fallbeispiel zeigt, wie radioaktive Arzneistoffe im Rahmen der Diagnostik und Therapie eingesetzt werden. Um die Wirkungsweise von Radiopharmaka zu verstehen, muss man sich mit dem Aufbau der Materie beschäftigen. In diesem Kapitel werden wir daher lernen,

- dass alle Stoffe aus Atomen aufgebaut sind und Atome ihrerseits wiederum aus Protonen, Elektronen und Neutronen bestehen,
- dass sich Atome zählen und wiegen lassen und wie die Stoffmenge  $n$  mit der Anzahl der Atome zusammenhängt,
- dass Atome eines Elementes in verschiedenen schweren Formen, Isotopen, vorkommen können,
- dass manche Isotope instabil sind und unter Aussendung radioaktiver Strahlung zerfallen und dass man dies in der Medizin für bestimmte Therapie- und Diagnostikverfahren nutzen kann,
- dass sich Elektronen in der Atomhülle in bestimmter periodischer Art und Weise anordnen und dass diese Elektronenkonfiguration letztendlich die chemischen Eigenschaften eines Elementes bestimmt,
- dass Atome und Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung in charakteristischer Art und Weise in Wechselwirkung treten können, was sich zum Nachweis und zur Quantifizierung von Stoffen nutzen lässt.

## 1.1 Materie besteht aus Atomen

Im fünften Jahrhundert vor Christus entwickelte der griechische Philosoph und Naturforscher Demokrit die Idee, dass alle Dinge aus kleinen, unsichtbaren Bausteinen, den sogenannten **Atomen** aufgebaut sind (von griechisch *ατομος* = unteilbar). Diese Atome sollten laut Demokrit die kleinsten unteilbaren Bestandteile der Materie sein. Das mit der Unteilbarkeit erwies sich zwar als falsch, aber ansonsten hatte Demokrit recht. Stoffe wie Gold oder Eisen enthalten jeweils nur eine Sorte von Atomen, die aber von Stoff zu Stoff verschieden ist. Solche Stoffe nennt man **chemische Elemente**. Setzt sich ein Stoff aus Atomen verschiedener Elemente in einem definierten Verhältnis zusammen, so spricht man von einer **chemischen Verbindung**. So bestehen die kleinsten Bausteine der Verbindung Wasser aus **Molekülen**, die jeweils durch die Wechselwirkung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff gebildet werden (► Kapitel 2).

### MERKE

Ein Element enthält nur eine Atomsorte.

Eine chemische Verbindung enthält Atome verschiedener Elemente in einem definierten Zahlenverhältnis.

## 1.2 Elementarteilchen

Wir wissen heute, dass zwar in der Tat alle Materie letztendlich aus Atomen aufgebaut ist, allerdings sind die Atome selbst nicht, wie von Demokrit angenommen, unteilbar, sondern sie bestehen ihrerseits aus verschiedenen subatomaren Partikeln, den sogenannten **Elementarteilchen**. Von diesen sind nur drei für die Chemie wichtig (► Tabelle 1.1). Es sind: **Protonen** ( $p^+$ ), **Elektronen** ( $e^-$ ) und **Neutronen** ( $n$ ). Protonen und Neutronen bestehen ihrerseits aus Quarks und Gluonen. Für die Chemie reicht aber die Betrachtung der Protonen, Neutronen und Elektronen aus.

Name	Ladung <sup>a</sup>	Absolute Masse	Masse in $u^b$
Proton	+1	$1,672 \cdot 10^{-24}$ g	1,0073
Neutron	0	$1,675 \cdot 10^{-24}$ g	1,0087
Elektron	-1	$9,109 \cdot 10^{-28}$ g	0,0005

<sup>a</sup> angegeben in Einheiten der Elementarladung  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Coulomb

<sup>b</sup>  $u$  = atomare Masseneinheit (Kapitel 1.4)

**Tabelle 1.1:** Vergleich der Eigenschaften verschiedener Elementarteilchen

## 1.3 Aufbau eines Atoms

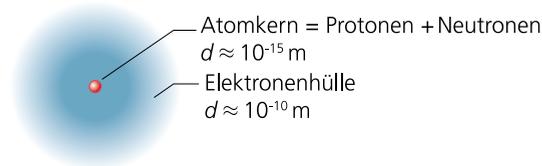
► Atome haben einen ► **Atomkern** (Nucleus), der von der wesentlich größeren **Elektronenhülle** umgeben ist (► Abbildung 1.1). Die Protonen und Neutronen befinden sich im **Atomkern**, deswegen werden sie auch **Nucleonen** (Kernteilchen) genannt. Die Anzahl der Elektronen in der Hülle entspricht immer genau der Anzahl der Protonen im Kern. Ein Atom ist daher elektrisch neutral. Nahezu die gesamte Masse des Atoms konzentriert sich im Kern, auch wenn dieser gegenüber der wesentlich

### MERKE

Ein Atom ist immer elektrisch neutral.

Geladene Teilchen nennt man Ionen.

größeren Elektronenhülle nur einen verschwindend kleinen Anteil an der Größe und am Volumen des gesamten Atoms ausmacht.



**Abbildung 1.1:** Schematischer Aufbau eines Atoms. Ein Atom besteht aus einem Atomkern und einer Elektronenhülle.

Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

### Atomkern:

- Durchmesser  $d \approx 10^{-15} \text{ m}$
- Besteht aus positiv geladenen Protonen und Neutronen; in der Regel gilt: Anzahl der Neutronen  $\geq$  Anzahl der Protonen
- Macht den Hauptbestandteil der Masse des Atoms aus

### Atomhülle:

- Durchmesser  $d \approx 10^{-10} \text{ m}$
- Aufenthaltsort der Elektronen („Elektronenwolke“) ist negativ geladen
- Für die Masse des Atoms unbedeutend
- Bestimmt die chemischen Eigenschaften des Atoms.

Dieser prinzipielle Aufbau aus Atomkern und Elektronenhülle ist bei allen Atomen gleich. Verschiedene chemische Elemente unterscheiden sich in der Anzahl der Protonen und damit auch der Elektronen, aus denen ihre Atome bestehen. Die Masse kann allerdings bei Atomen eines chemischen Elementes durchaus unterschiedlich sein (► Kapitel 1.5).

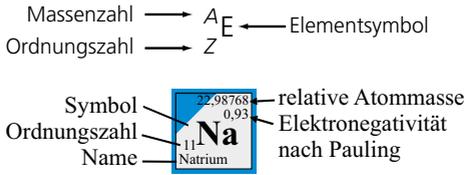
## DEFINITION

### Ordnungszahl und Massenzahl

- **Ordnungszahl** oder **Kernladungszahl Z** = Anzahl der Protonen = Anzahl der Elektronen; bestimmt, um welches chemische Element es sich handelt.
- **Massenzahl A** = Anzahl der Protonen und der Neutronen

${}_{11}^{23}\text{Na}$  = Natriumatom mit 11 Protonen sowie  $23 - 11 = 12$  Neutronen im Kern und 11 Elektronen in der Hülle

Jedes Atom kann somit durch die Angabe der **Ordnungszahl Z** und der **Massenzahl A** eindeutig charakterisiert werden. Die Ordnungszahl  $Z$  bestimmt dabei, um welches chemische Element es sich handelt. Vom Namen des Elementes leitet sich das **Elementsymbol E** ab. Die Anzahl der Neutronen ergibt sich aus der Differenz der Massenzahl  $A$  und der Anzahl an Protonen im Kern, also der Ordnungszahl  $Z$  (Protonen und Neutronen werden als gleich schwer angesehen).



## 1.4 Atommassen und Stoffmengen

Die Masse und auch die Größe eines Atoms sind unvorstellbar klein. Ein Wasserstoffatom ( ${}^1_1\text{H}$ ) wiegt zum Beispiel nur  $1,67 \cdot 10^{-24}$  g, da seine Masse nur durch das eine Proton im Kern bestimmt wird und die Masse des Elektrons in der Hülle vernachlässigt werden kann. Ein Natriumatom ( ${}^{23}_{11}\text{Na}$ ) wiegt entsprechend etwa 23-mal soviel, da es 23 Nucleonen enthält. Häufig reicht eine solche relative Angabe aus. Man spricht dann von **relativen Atommassen** ( $A_r$ ) angegeben in der **atomaren Masseneinheit u**. Ein veralteter Name hierfür ist das Dalton Da, das aber im Bereich der Biochemie immer noch sehr häufig verwendet wird, um zum Beispiel die relative Molekülmasse eines Proteins anzugeben. Die moderne Definition der relativen Atommasse bezieht sich nicht mehr auf das H-Atom, sondern auf das Kohlenstoffatom  ${}^{12}_6\text{C}$ .

Relative Atommassen:

${}^{12}_6\text{C} \equiv 12,000\text{u}$  per Definition

${}^1_1\text{H} \approx 1\text{u}$

${}^{23}_{11}\text{Na} \approx 23\text{u}$

Masse von  ${}^{12}_6\text{C} \equiv 12,000\text{ u}$  (per Definition)

In der Chemie reagieren immer sehr sehr viele Atome oder Moleküle miteinander. Viel wichtiger als die Massenangabe ist daher eine Maßzahl, die die Anzahl an Teilchen widerspiegelt. Chemiker benutzen dafür die **Stoffmenge  $n$** , die die Zahl der Teilchen angibt, die in einer bestimmten Stoffportion vorhanden sind. Die Stoffmenge wird in der Einheit **Mol** angegeben.

Diese Anzahl an Teilchen, die in genau 12,000 g  ${}^{12}_6\text{C}$  enthalten sind, nennt man die **Avogadro-Zahl  $N_A$**  (früher auch Loschmidt-Zahl genannt). Sie dient zur Definition der Stoffmenge  $n$ . 1 Mol eines Stoffes ist diejenige Stoffportion in Gramm, die gerade genau  $6,02214076 \cdot 10^{+23}$  Teilchen enthält. Bei Atomen entspricht 1 Mol der relativen Atommasse in Gramm. Die Stoffmenge  $n$  spielt bei der Betrachtung chemischer Reaktionen und beim stöchiometrischen Rechnen eine wichtige Rolle (► Kapitel 5).

### MERKE

$N_A = 6,022 \cdot 10^{+23}$   
Teilchen

### DEFINITION

#### Stoffmenge $n$

Die Stoffmenge  $n$  gibt an, wie viele Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) sich in einer bestimmten Stoffportion befinden. Sie wird in der Maßeinheit Mol angegeben (Einheitszeichen mol). Ein Mol eines Stoffes entspricht derjenigen Stoffportion in Gramm, die gerade genau  $6,02214076 \cdot 10^{+23}$  Teilchen enthält.

## 1.5 Isotope

### MERKE

Isotope = Nuclide (= Atomsorten) eines Elementes mit gleicher Kernladungszahl, aber unterschiedlicher Neutronenzahl

Elemente bestehen nur aus Atomen einer definierten Kernladungszahl (= Ordnungszahl) und besitzen damit auch die gleiche Anzahl von Elektronen. Die Anzahl der Neutronen kann allerdings in Atomen eines Elementes differieren. Es gibt somit je nach Zahl der Neutronen im Kern unterschiedlich schwere Versionen ein und desselben Elementes. Diese verschiedenen Atomsorten eines chemischen Elementes nennt man **Isotope**.

Für die Chemie maßgeblich entscheidend sind aber weniger die Atomkerne oder deren Masse als die Elektronen und der Aufbau der Elektronenhülle, der für alle Isotope identisch ist. Das chemische Verhalten der unterschiedlich schweren Kerne ist weitgehend sehr ähnlich, sodass man sich bei chemischen Reaktionen in erster Näherung keine Gedanken um die verschiedenen Isotope zu machen braucht. Bei allen Elementen außer beim Wasserstoff (► Tabelle 1.2) haben die verschiedenen Isotope keine eigenen Symbole, denn sie sind durch die Angabe der Massenzahl  $A$  oben links am Elementsymbol  $E$  eindeutig charakterisiert. Die Angabe der Ordnungszahl  $Z$  kann bei Isotopen des gleichen Elementes auch weggelassen werden, da sie sich nicht ändert.

Symbol	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H} = \text{D}$	${}^3_1\text{H} = \text{T}$
Name	Protium	Deuterium	Tritium
Natürliche Häufigkeit	99,99 Prozent	0,01 Prozent	Spuren

Tabelle 1.2: Isotope des Wasserstoffatoms

### EXKURS

#### Biologische Wirkung von schwerem Wasser

Schweres Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) ist weniger reaktionsfähig als normales Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und besitzt eine niedrigere Lösefähigkeit. Deshalb verlaufen viele biochemische Reaktionen in  $\text{D}_2\text{O}$  stark verlangsamt ab. Schweres Wasser wirkt auf die meisten Organismen daher giftig. Normales Wasser enthält allerdings nur sehr geringe Mengen schweren Wassers: In einem Kubikmeter Meerwasser finden sich nur einige Gramm Deuterium. Schweres Wasser reichert sich aber im Rückstand der Elektrolyse (► Kapitel 7.8) wässriger Lösungen an und kann daraus in Reinform isoliert werden.

Wie der Wasserstoff kommen die meisten chemischen Elemente in der Natur als Gemische von verschiedenen Isotopen vor. Die relative Atommasse ergibt sich dann aus den prozentualen Beiträgen der verschiedenen schweren Isotope entsprechend ihrer natürlichen Häufigkeit. Die Isotopenzusammensetzung verschiedener Elemente ist unterschiedlich und muss experimentell bestimmt werden.

■ **BEISPIEL**

Chlor besteht aus zwei Isotopen, nämlich zu 75 Prozent aus  $^{35}_{17}\text{Cl}$  und zu 25 Prozent aus  $^{37}_{17}\text{Cl}$ .

Die relative Atommasse natürlich vorkommenden Chlors beträgt demnach:

$$0,75 \cdot 35 + 0,25 \cdot 37 = 35,5\text{u}$$

## 1.6 Radioaktivität und Anwendungen von Isotopen

Aus medizinischer Sicht sind Isotope vor allem wegen der bei manchen Isotopen auftretenden **Radioaktivität** wichtig. Als Radioaktivität bezeichnet man den spontanen Zerfall instabiler Atomkerne unter Aussendung von Strahlung (entdeckt von H. Becquerel im Jahre 1890). Ein Maß für die Stärke der Radioaktivität ist die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit (= Aktivität). Sie wird in der Einheit Becquerel angegeben (1 Bq = 1 Kernzerfall pro Sekunde). Eine ältere Maßeinheit ist das Curie (1 Ci =  $3,7 \cdot 10^{10}$  Bq). Je schneller eine Substanz zerfällt, desto intensiver strahlt sie. Man unterscheidet verschiedene Arten von radioaktiver Strahlung, je nachdem, welche Teilchen beim Zerfall der Atomkerne emittiert werden (► Tabelle 1.3).



Vorsicht: Radioaktivität

Die **effektive Äquivalentdosis** (Einheit Sievert oder veraltet rem, 1 Sv = 100 rem) ist ein Maß für die Strahlenbelastung des Menschen, die neben der Art der Strahlung auch die Empfindlichkeit verschiedener Organe gegenüber Strahlenschäden berücksichtigt.

Strahlungsart	Teilchen	Ladung	Abschirmung möglich durch
$\alpha$	Heliumkerne $^4_2\text{He}^{2+}$	+2	Papier
$\beta$	Elektronen $e^-$	-1	Alufolie
$\gamma$	Photonen	0	Bleiplatten

Tabelle 1.3: Arten radioaktiver Strahlung

Grundsätzlich ist **radioaktive Strahlung** schädlich, da die emittierten Teilchen ihre Energie beim Durchgang durch biologisches Gewebe abgeben, was zur Zerstörung von Zellen führt (**Radiotoxizität**). Radioaktive Strahlung gehört zur sogenannten **ionisierenden Strahlung**, da ihre Energie ausreicht, um aus Atomen oder Molekülen Elektronen herauszuschlagen und so Ionen entstehen zu lassen (► Kapitel 2). Das Ausmaß der Schädigung hängt letztendlich von der Energie der Strahlung und deren Reichweite ab, für die allgemein gilt:  $\alpha < \beta < \gamma$ . Je geringer die Reichweite, desto höher ist in der Regel die Schädigung im betroffenen Gewebe (da mehr Energie auf kleinerem Raum abgegeben wird). Dafür kann die Strahlung aber auch leichter abgeschirmt werden (► Abbildung 1.2)

- **$\alpha$ -Strahlung:** Reichweite im menschlichen Gewebe nur im  $\mu\text{m}$ -Bereich, in Luft mehrere cm; hohe Radiotoxizität insbesondere beim Verschlucken entsprechender radioaktiver Elemente

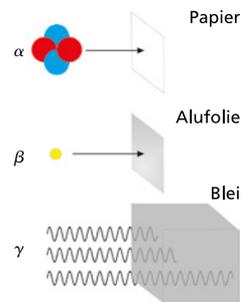


Abbildung 1.2: Die verschiedenen radioaktiven Strahlungsarten weisen eine unterschiedliche Reichweite auf und können daher mehr oder weniger leicht abgeschirmt werden.

**MERKE**

Je stärker radioaktive Strahlung im menschlichen Körper aufgenommen wird, desto größer ist ihre Radiotoxizität:  
 $\alpha > \beta > \gamma$

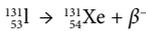
$^{224}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{220}_{86}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$   
 $^{224}\text{RaCl}_2$  wurde früher zur Therapie des Morbus Bechterew eingesetzt.

- **$\beta$ -Strahlung:** Reichweite im menschlichen Gewebe im cm-Bereich, in Luft je nach Energie cm bis m; mittlere Radiotoxizität
- **$\gamma$ -Strahlung:** Reichweite um ein Vielfaches größer, schwer abschirmbar; Radiotoxizität abhängig von der Frequenz und der Intensität der Strahlung

Ursache für die radioaktive Strahlung sind Vorgänge im Atomkern, bei denen sich auch die Art und Anzahl der Nucleonen verändern kann, das heißt, radioaktive Prozesse sind häufig mit **Elementumwandlungen** verbunden. Ob ein bestimmtes Isotop radioaktiv ist, hängt im Wesentlichen von der Anzahl der Neutronen relativ zur Anzahl der Protonen im Kern ab. Insbesondere sehr große Atomkerne (zum Beispiel alle Isotope der Elemente ab Polonium Po oder auch Technetium Tc) sind instabil. Die hohe Anzahl an positiv geladenen Protonen und deren elektrostatische Abstoßung im Kern, die nur unzureichend von den Neutronen kompensiert wird, macht diese Kerne instabil. Die Atomkerne, wie  $^{224}\text{Ra}$ , zerfallen dann zum Beispiel unter Aussendung eines Heliumkerns (=  $\alpha$ -Strahlung) in einen leichteren Kern. Der neu entstandene Kern hat eine um 2 kleinere Ordnungszahl und eine um 4 kleinere Massenzahl (► Tabelle 1.4).

Strahlung	Zerfallsvorgang	Veränderte Eigenschaften des neu entstandenen Kerns	
		Ordnungszahl	Massenzahl
$\alpha$	Abspaltung von Heliumkernen: $^4_2\text{He} = 2^1_1\text{p} + 2^1_0\text{n}$	-2	-4
$\beta^-$	Umwandlung eines Neutrons in ein Proton unter Aussendung eines Elektrons: $^1_0\text{n} \rightarrow ^1_1\text{p} + ^0_{-1}\text{e}$	+1	$\pm 0$
$\beta^+$	Umwandlung eines Protons in ein Neutron unter Aussendung eines Positrons: $^1_1\text{p} \rightarrow ^1_0\text{n} + ^0_{+1}\text{e}$	-1	$\pm 0$
$\gamma$	Abstrahlung von Energie (= Photonen)	$\pm 0$	$\pm 0$

**Tabelle 1.4:** Eigenschaften unterschiedlicher radioaktiver Zerfallsvorgänge



Es gibt auch Atomkerne, die zu viele Neutronen enthalten. Bei diesen kann unter Aussendung eines Elektrons ( $\beta^-$ -Strahlung) ein Neutron in ein Proton umgewandelt werden. Dabei entsteht ein Atomkern eines anderen Elementes, aber mit gleicher Massenzahl, ein sogenannter **isobarer Atomkern** (isobar = gleiche Masse). Die Ordnungszahl des neuen Kerns ist um eins erhöht.

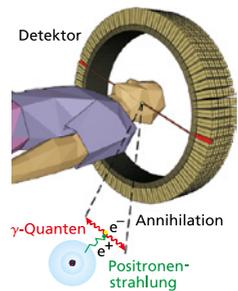
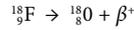
Bei beiden Zerfallsvorgängen,  $\alpha$ - und  $\beta^-$ -Strahlung, wird oft noch  $\gamma$ -Strahlung frei. Hierbei werden energiereiche Photonen, also elektromagnetische Strahlung, ausgesendet.  $\gamma$ -Strahlung besitzt keine Ladung oder Masse. Ihre Abstrahlung aus dem Kern bewirkt keine Veränderung des Aufbaus der Atomkerne, sondern nur einen Verlust an Energie. Sie wird frei, wenn ein energiereiches metastabiles Isotop in ein energieärmeres stabileres Isotop übergeht. Solche metastabilen Isotope entstehen zum Beispiel bei der künstlichen Erzeugung von Isotopen durch Bestrahlung anderer Elemente (Kernumwandlung). Das medizinisch wichtigste meta-

stabile Isotop ist  $^{99m}\text{Tc}$ , das durch Bestrahlung von  $^{98}\text{Mo}$  mit Neutronen hergestellt wird. Dabei entsteht zuerst durch Neutroneneinfang aus  $^{98}\text{Mo}$  das Isotop  $^{99}\text{Mo}$ , das in einem  $\beta^-$ -Zerfall in  $^{99m}\text{Tc}$  übergeht.

Daneben tritt vor allem bei künstlich erzeugten Radionucliden auch **Positronen-Strahlung** ( $\beta^+$ -Strahlung) auf. Das Positron ist das Antiteilchen des Elektrons (gleiche Masse, aber entgegengesetzte Ladung, also +1). Sobald das emittierte Positron auf ein normales Elektron trifft, das heißt bei Kontakt mit jeglicher Materie, vernichten sich die Teilchen (Annihilation) unter Erzeugung von Energie (Umwandlung von Masse in Energie gemäß Einsteins berühmter Formel  $E = m \cdot c^2$ ). Dabei wird eine charakteristische Strahlung ausgesandt (zwei  $\gamma$ -Quanten von je 511 keV Energie im Winkel von  $180^\circ$ ). Diese Strahlen werden in der **Positronen-Emissions-Tomographie** (= PET) detektiert.

Die Zeit, in der gerade die Hälfte der Menge eines instabilen radioaktiven Isotops zerfallen ist, nennt man **Halbwertszeit** (**HWZ** bzw.  $t_{1/2}$ , ► Kapitel 10.3.3). Es handelt sich um eine Stoffeigenschaft, die sich von außen kaum beeinflussen oder verändern lässt. Sie ist unabhängig von der Anzahl der vorliegenden Atome. Die Halbwertszeiten einiger für die Medizin wichtiger radioaktiver Isotope reichen von einigen Minuten bis hin zu mehreren Tausenden von Jahren (► Tabelle 1.5). Bei Einnahme eines radioaktiven Arzneistoffs nimmt die Radioaktivität im Organismus aber nicht nur durch den Zerfall des radioaktiven Stoffes ab (**physikalische HWZ**,  $HWZ_{\text{phys}}$ ), sondern auch dadurch, dass der Arzneistoff wieder aus dem Körper ausgeschieden wird (**biologische HWZ**,  $HWZ_{\text{biol}}$ ). Die **effektive Halbwertszeit**  $HWZ_{\text{eff}}$  einer radioaktiven Substanz in Organismus lässt sich dann folgendermaßen berechnen:

$$HWZ_{\text{eff}} = \frac{HWZ_{\text{biol}} \cdot HWZ_{\text{phys}}}{HWZ_{\text{biol}} + HWZ_{\text{phys}}}$$



Positronen-Emissions-Tomographie

© Wikipedia: Positronen-Emissions-Tomographie, Prinzipielles Verarbeitungsschema der PET, Autor: Jens Langner, M.Comp.Sc. thesis, HTW Dresden u. FZ Dresden-Rossendorf (2003)

Isotop	zerfällt in	$t_{1/2}$	Anwendung
$^{99m}_{43}\text{Tc}$	$^{99}_{43}\text{Tc} + \gamma$	6 h	Szintigraphie: $^{99m}\text{Tc}$ ist das „Arbeitspferd“ der nuklearmedizinischen Diagnostik: Skelett, Schilddrüse, Gehirn, Herz, Lunge, Leber, Milz, Niere
$^{131}_{53}\text{I}$	$^{131}_{54}\text{Xe} + \beta^- + \gamma$	8 d	Radioiodtherapie zum Beispiel bei Schilddrüsenkarzinomen und -diagnostik, <i>Morbus Basedow</i> ; häufigste nuklearmedizinische Therapie
$^{125}_{53}\text{I}^b$	$^{125}_{52}\text{Te} + \gamma$	60 d	Früher als Diagnostikum bei Schilddrüsenenerkrankungen; heute in sogenannten „seeds“, die bei Prostatakarzinom in die Prostata implantiert werden
$^{123}_{53}\text{I}^b$	$^{123}_{52}\text{Te} + \gamma$	13 h	Markierte Hirntracer zur Diagnostik von <i>Morbus Parkinson</i> und von Neuroblastomen; Schilddrüsendiagnostik; Nierenfunktionsszintigraphie
$^3_1\text{H}$	$^3_2\text{He} + \beta^- + \gamma$	12,3 a	Nachverfolgung von Stoffwechselprozessen mithilfe von tritiummarkierten Substanzen (Tracer-Methode); Altersbestimmung (bis zu etwa 30 Jahren) von Grundwasser und wasserhaltigen Stoffen (zum Beispiel alte Weine) (Tritiummethode)

Isotop	zerfällt in	$t_{1/2}^a$	Anwendung
$^{14}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N} + \beta^- + \gamma$	5568 a	Nachverfolgung von Stoffwechselprozessen mithilfe von $^{14}\text{C}$ -markierten Substanzen (Tracer-Methode); Radiokarbonmethode zur Altersbestimmung von Fossilien
$^{60}_{27}\text{Co}$	$^{60}_{28}\text{Ni} + \beta^- + \gamma$	5,2 a	Als Strahlungsquelle für externe Strahlentherapie zur Tumorthherapie
$^{90}_{39}\text{Y}$	$^{90}_{40}\text{Zr} + \beta^- + \gamma$	64 h	Als $^{90}\text{Y}$ -Citrat zur Behandlung von Skelettmetastasen; in Form eines markierten Antikörpers zur Radioimmuntherapie des Non-Hodgkin-Lymphoms; Radiosynoviothese; als radioaktiv markiertes Somatostatin-Analogon $^{90}\text{Y}$ -DOTATOC in der Radiopeptidtherapie (RPT) zur Behandlung fortgeschrittener neuroendokriner Tumore (NET)
$^{18}_9\text{F}$	$^{18}_8\text{O} + \beta^+ + \gamma$	110 min	$^{18}\text{F}$ -Deoxyglucose zur Tumordiagnostik in der Positronen-Emissions-Tomographie (PET)
$^{68}_{31}\text{Ga}$	$^{68}_{30}\text{Zn} + \beta^+ + \gamma$ (schwach)	68 min	In Form von $^{68}\text{Ga}$ -Chelatkomplexen zur PET-Diagnostik von Tumoren, zum Beispiel Prostata Tumore
$^{177}_{71}\text{Lu}$	$^{177}_{72}\text{Hf} + \beta^- + \gamma$	6,65 d	In Form von $^{177}\text{Lu}$ -Chelatkomplexen zur Endoradiotherapie (auf Grund der $\beta^-$ -Strahlung) und zur therapiebegleitenden szintigraphischen Diagnostik (auf Grund der $\gamma$ -Strahlung) von Tumoren
$^{111}_{49}\text{In}^b$	$^{111}_{48}\text{Cd} + \gamma$	2,8 d	In Form von $^{111}\text{In}$ -Chelatkomplexen zur Szintigraphie

<sup>a</sup> Zeitangaben in Minuten (min), Stunden (h), Tagen (d) oder Jahren (a)

<sup>b</sup> Zerfall unter *Elektroneneinfang*: Ein kernnahes Elektron aus der Hülle wird vom Kern aufgenommen und dort mit einem Proton in ein Neutron umgewandelt, es entsteht ein isobarer Kern mit einer um 1 verringerten Ordnungszahl; diese Zerfallsart kommt bei natürlichen Radionucliden sehr selten vor, jedoch häufig bei künstlichen Radionucliden wie zum Beispiel  $^{123}\text{I}$  oder  $^{125}\text{I}$ .

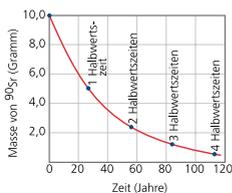
<sup>c</sup> Behandlung entzündlicher Verdickungen der Gelenkschleimhaut:  $\beta^-$ -Strahler werden direkt in die betroffenen Gelenke injiziert. Die Auswahl des Radionuclids (zum Beispiel  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{169}\text{Er}$ ,  $^{186}\text{Re}$ ) richtet sich nach der Größe des Gelenkes und nach der Strahlungsreichweite des Nuclids.

Tabelle 1.5: Auswahl einiger für die Medizin wichtiger radioaktiver Isotope

### ■ BEISPIEL Halbwertszeit

Bei radioaktiven Zerfallsprozessen nimmt die Menge an radioaktivem Material  $N$  exponentiell mit der Zeit  $t$  ab (**Kinetik 1. Ordnung**: ► Kapitel 10.3). Nach  $n$  Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  sind nur noch  $(1/2)^n$  der ursprünglichen Menge  $N_0$  vorhanden. Nach 3 Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  sind dies  $(1/2)^3 = 1/8$  der ursprünglichen Menge, nach 10 Halbwertszeiten  $(1/2)^{10} = 1/1024$  der ursprünglichen Menge.

Von 10 g eines radioaktiven Elementes wie  $^{90}\text{Sr}$  ( $\beta^-$ -Zerfall) mit einer Halbwertszeit von 29 Jahren sind nach 29 Jahren noch 5 g übrig, nach 58 Jahren noch 2,5 g, nach 87 Jahren noch 1,25 g, und so weiter. Nach 10 Halbwertszeiten (= 290 Jahren) sind noch ca. 0,01 g (= 0,1 Prozent) vorhanden bzw. ca. 99,9 Prozent zerfallen.



Zerfall von  $^{90}\text{Sr}$ ,  $t_{1/2} = 29$  Jahre

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Radioaktive Isotope bzw. radioaktive Strahlung spielen in der Medizin vor allem zur Diagnostik und zur Behandlung verschiedener Krankheiten wie zum Beispiel Krebs eine wichtige Rolle. Hierbei werden entweder Radiopharmaka eingesetzt und/oder es findet eine externe Strahlentherapie statt. **Radiopharmaka** sind radioaktive Arzneistoffe, die in den Körper zum Zwecke der Diagnostik oder Therapie eingebracht werden. Aufgrund der unterschiedlichen Reichweiten (► Tabelle 1.5) werden in der Diagnostik  $\gamma$ -Strahler (geringe Radiotoxizität und große Reichweite = gut messbar), in der Therapie  $\beta$ -Strahler (kleine Reichweite = lokal begrenzte Zerstörung des bestrahlten Gewebes) eingesetzt. In der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) werden Positronenstrahler appliziert. Die externe **Strahlentherapie** wird fast ausschließlich zur Behandlung maligner Neoplasien (Krebs) eingesetzt. Zum Einsatz kommen meist energiereiche elektromagnetische Strahlen (zum Beispiel  $\gamma$ -Strahlen von  $^{60}\text{Co}$  oder energiereiche Röntgenstrahlen), seltener Elektronenstrahlen. Um das Ziel, eine maximale Schädigung des Tumorgewebes bei möglichst geringer Beeinträchtigung des umliegenden gesunden Gewebes, zu erreichen, muss die Strahlung durch eine entsprechende Bestrahlungsgeometrie (gegebenenfalls mit mehreren beweglichen Strahlungsquellen) und durch die Regulierung der Eindringtiefe auf den Tumor zentriert werden. Jede Strahlungsquelle für sich liefert nur eine geringe Intensität, die nicht ausreicht, um Gewebe nachhaltig zu schädigen. Nur an der Stelle, an der mehrere Strahlen gleichzeitig fokussiert aufeinandertreffen, entsteht eine ausreichend hohe Strahlendosis, um zum Beispiel einen dort sitzenden Tumor zu zerstören.

## EXKURS

### Protonentherapie

Neben der Bestrahlung von Tumoren mit  $\gamma$ -, Röntgen- oder Elektronenstrahlen wird zunehmend auch die Protonenbestrahlung als Therapie angewandt. Mit ihr kann man eine bessere Fokussierung der schädigenden Strahlenwirkung auf das eigentliche Tumorgewebe erreichen, da sich die Eindringtiefe der Protonen gut steuern lässt und diese ihre Energie daher nur sehr lokal im Gewebe abgeben. Dies ist besonders wichtig bei Tumoren, die in enger räumlicher Nähe zu empfindlichem Gewebe liegen, zum Beispiel Augentumoren. Bei der Protonenbestrahlung werden Protonen auf ca.  $180\,000\text{ km h}^{-1}$  beschleunigt und besitzen dann eine Energie von bis zu  $230\text{ MeV}$  (Mega-Elektronenvolt,  $10^6\text{ eV}$ ), das entspricht ca.  $3,7 \cdot 10^{11}\text{ J}$ . Die beschleunigten Protonen dringen in das Gewebe ein und werden abgebremst. ► Abbildung 1.3 zeigt die von ihnen abgegebene Energiedosis als Funktion der Eindringtiefe (Tiefendosis-Kurve). Je langsamer die Teilchen werden, desto mehr Energie geben sie ab. Dann spielt ein besonderer physikalischer Effekt eine wichtige Rolle: der sog. „Bragg-Peak“: Bei positiven Teilchen, also auch bei Protonen, wird die meiste Energie erst beim Stoppen im Tumor, an der sog. Bragg-Spitze, dem Bragg-Peak, in einer Art „Energieexplosion“ abgegeben. Im Gegensatz dazu erreicht die Energieabgabe der Röntgenstrahlen, kurz nachdem sie in das Gewebe eingedrungen ist, ein Maximum und fällt dann langsam ab. Als Folge ist der geschädigte Bereich deutlich größer (► Abbildung 1.4).

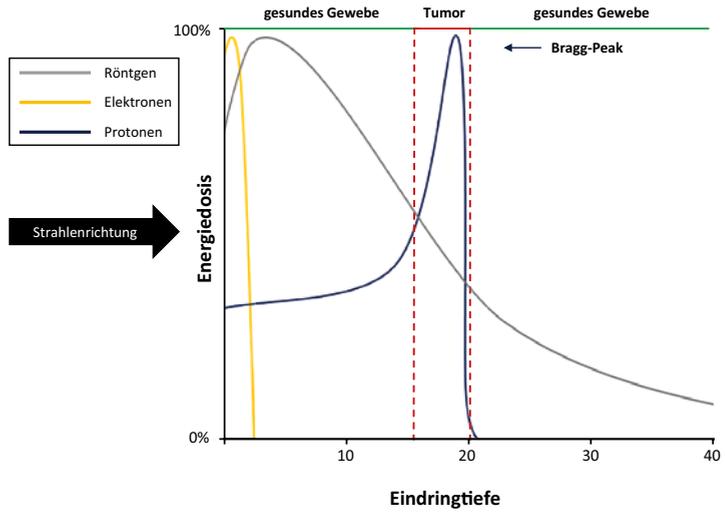


Abbildung 1.3: Tiefendosisleistung von Protonen, Elektronen und Röntgenstrahlen

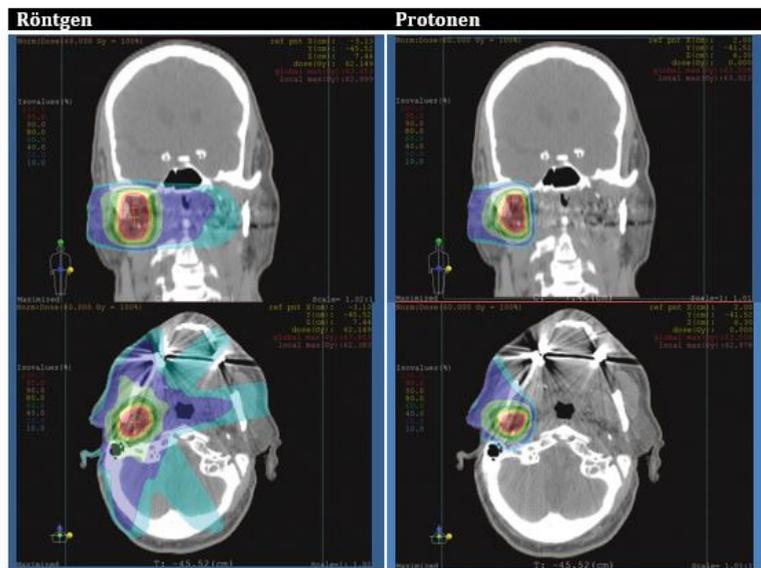


Abbildung 1.4: Eindringtiefe von Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen (links) und Protonenstrahlen (rechts)

## AUS DER MEDIZINISCHEN PRAXIS

### Medizinische Anwendung von Radiopharmaka

#### Radiopharmaka zur Diagnostik: Szintigraphie

Hierbei werden dem Patienten radioaktiv markierte Wirkstoffe verabreicht, die  $\gamma$ -Strahlen emittieren. Die Substanzen reichern sich in bestimmten Organen oder Geweben an, in denen sie umgesetzt oder gespeichert werden. Die radioaktive Strahlung kann von außen gemessen werden und erlaubt Rückschlüsse auf eventuelle Stoffwechselstörungen oder Tumore. Hierfür kommt heute meist **metastabiles Technetium-99** ( $^{99m}\text{Tc}$ ) zum Einsatz. Dieses kann in einem speziellen Generator aus  $^{99}\text{Mo}$  gebildet und abgetrennt werden.  $^{99m}\text{Tc}$  geht nach kurzer Zeit ( $t_{1/2} = 6 \text{ h}$ ) unter Aussendung langwelliger  $\gamma$ -Strahlung in  $^{99}\text{Tc}$  über, das ein  $\beta$ -Strahler mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 200\,000 \text{ Jahren}$  und damit relativ ungefährlich ist.

*Beispiel:* Ein Knochentumor benötigt aufgrund seines schnellen Zellwachstums eine größere Menge an Phosphaten als normales Knochengewebe. Verabreicht man  $^{99m}\text{Tc}$ -Phosphat, so wird dieses an Stelle von Calcium-Phosphat in die Knochen eingebaut und reichert sich besonders im Tumorgewebe an. Das Sichtbarmachen der vom  $^{99m}\text{Tc}$  ausgesendeten radioaktiven  $\gamma$ -Strahlung erfolgt durch die **Szintigraphie**. Hierbei nimmt eine Szintillationskamera Lichtblitze auf, die beim Auftreffen der  $\gamma$ -Strahlung auf einen Detektor (zum Beispiel NaI-Einkristall) entstehen (Radio-lumineszenz).

#### Radiopharmaka zur Diagnostik: PET

Der wichtigste Marker in der **Positronen-Emissions-Tomographie** (= PET) ist die  $^{18}\text{F}$ -markierte 2-Fluor-2-deoxyglucose ( $^{18}\text{F}$ -FDG), eine radioaktive Variante des normalen Traubenzuckers (= Glucose, ► Kapitel 12.1). Die Substanz verteilt sich nach intravenöser Gabe auf dem Blutweg im Körper und wird besonders in Geweben mit erhöhtem Stoffwechsel und damit mit hohem Glucosebedarf angereichert. So lassen sich Tumore oder auch entzündetes Gewebe sichtbar machen. Ein PET-Scanner setzt sich aus einem Tunnel, in dem ein Ring von Detektoren die emittierte Strahlung des Patienten misst, einem beweglichen Lagerungstisch und einem Computersystem zur Bildberechnung zusammen. Das Herzstück des PET-Scanners besteht aus einigen hundert ringförmig angeordneten  $\gamma$ -Detektoren (Szintillationszähler), die in Koinzidenz geschaltet sind, um die beiden gleichzeitig in  $180^\circ$ -Richtung voneinander abgestrahlten  $\gamma$ -Quanten zu erfassen.

Neben  $^{18}\text{F}$ -FDG werden zunehmend auch andere  $^{18}\text{F}$ -markierte Verbindungen eingesetzt.  $^{18}\text{F}$ -Fluorothymidin (FLT) ist ein fluoriertes Derivat eines ursprünglich als Virostatikum (Alovudin) entwickelten Nucleosids (► Kapitel 14.3), über das mithilfe der PET die DNA-Syntheserate in Tumoren und damit der Erfolg einer cytostatischen Therapie detektiert werden kann. Man spricht hier von Tumor-Monitoring. Ein weiteres Derivat ist  $^{18}\text{F}$ -Fluoromisonidazol (FMISO) zur Visualisierung hypoxischen, das heißt unter Sauerstoffmangel leidenden Gewebes. Hypoxie ist ein negativer prognostischer Marker für solide Tumore. Niedrige Sauerstoffkonzentrationen in Tumoren fördern deren Metastasierung und lassen Tumore schlechter auf Strahlen- oder Chemotherapie ansprechen.

Ein neuer Ansatz, der eventuell sogar dem  $^{18}\text{F}$ -FDG bei der Tumordiagnostik Konkurrenz machen könnte oder dieses zumindest ergänzen könnte, sind  $^{68}\text{Ga}$ -markierte FAPs, Fibroblast Activation Protein (FAP) Inhibitors, Hemmstoffe des Enzyms FAP. Fibroblasten sind spezifische Zellen des Bindegewebes. Tumorfibroblasten bilden im Gegensatz zu gesunden Fibroblasten sehr viel mehr FAP. Die Methode



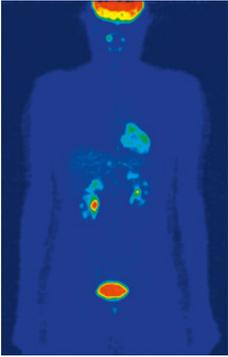
Nachweis von Knochentumoren durch Szintigraphie

© Dr. med. Martin Pachmann, München, [www.nierenbuch.de](http://www.nierenbuch.de)



Szintigraph

© Mado et al. *World Journal of Surgical Oncology* 2006 4:3, doi: 10.1186/1477-7819-4-3



Typische Verteilung von  $^{18}\text{F}$ -FDG im Körper (PET-Aufnahme)

© Wikipedia: Positronen- Emissions- Tomographie, Maximum Intensity Projection, Autor: Jens Langer

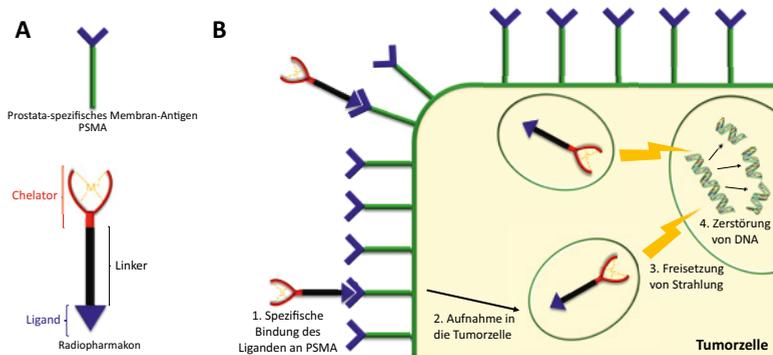
eignet sich daher für verschiedene Tumorarten, wie zum Beispiel Brust-, Pankreas-, Leber- oder kolorektale Tumore.

**Radiopharmaka zur Therapie**

Die **Radioiodtherapie** („Radioresektion“) kommt vor allem bei bestimmten Formen des Schilddrüsenkarzinoms, bei Hyperthyreose (Schilddrüsenüberfunktion) oder *Struma basedowiana* (*Morbus Basedow*, „Kropf“) mit diffuser Iodspeicherung und bei nichtoperablen Patienten zum Einsatz (▶ Kapitel 1.10). Hierbei werden höhere Dosen radioaktiven Iods ( $^{131}\text{I}$ ) zugeführt, die sich in der Schilddrüse einlagern und das erkrankte Gewebe (zumindest teilweise) zerstören (metabolische Strahlentherapie).

**Radiopharmaka zur Diagnostik und Therapie – Theranostika**

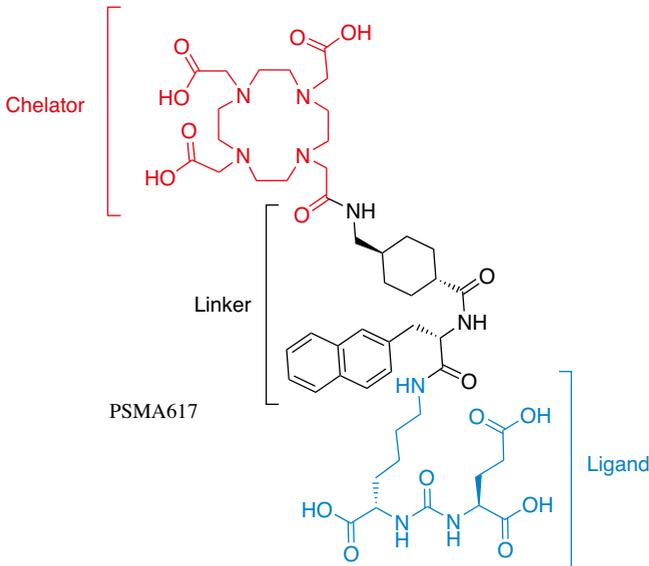
Neben der Nutzung zur Diagnostik (Diagnostika) werden Radiopharmaka auch zur Therapie (Therapeutika) eingesetzt. Kann man die gleiche Verbindung für beides verwenden, spricht man von einem Theranostikum. Ein Beispiel für ein Theranostikum ist das Molekül PSMA617 (▶ Abbildung 1.5).



**Abbildung 1.5:** Das Radiopharmakon PSMA617 besteht aus einem Chelator (rot), der ein radioaktives Metallkation (gelb) binden kann. Verwendet werden  $^{68}\text{Ga}^{3+}$ -Ionen als Positronenstrahler für die Diagnostik (PET) oder  $^{177}\text{Lu}^{3+}$ -Ionen als  $\beta^-$ -Strahler für die Therapie. Die Erkennungseinheit für PSMA (blau) ist über einen Linker (schwarz) mit dem Chelator verbunden.

Es besteht aus einem Liganden (blau), der über einen Linker (schwarz) an einen Chelator (rot) geknüpft ist. Der Ligand bindet als Erkennungseinheit des Theranostikums an ein Zielmolekül auf Krebszellen. PSMA617 ist nach dem prostataspezifischen Membran-Antigen (PSMA) benannt, an das sein Ligand spezifisch bindet. Da PSMA, das auf den Oberflächen aller Prostatazellen vorkommt, bei Tumorzellen aber in deutlich höherer Konzentration gebildet wird (1 Million Moleküle pro Krebszelle), reichert sich PSMA617 an Krebszellen an. Für die Diagnostik nutzt man aus, dass sein Chelator mit  $^{68}\text{Ga}^{3+}$ -Ionen (gelb) beladen werden kann. Die Anreicherung des PSMA617 an den Krebszellen zieht also eine Anreicherung von  $^{68}\text{Ga}^{3+}$ -Ionen nach sich. Da  $^{68}\text{Ga}^{3+}$ -Ionen Positronen aussenden, sind sie und damit der Tumor im PET sichtbar. Zusätzlich wird eine Computertomographie (CT) durchgeführt und die  $^{68}\text{Ga}$ -PET-Bilder werden mit den CT-Bildern überlagert ( $^{68}\text{Ga}$ -PSMA-PET/CT), um die in der PET gefundenen Tumore und Metastasen den anatomischen Strukturen präzise zuordnen zu können.

PSMA617 ist aber gleichzeitig ein Therapeutikum, da sein Chelator ebenfalls  $^{177}\text{Lu}^{3+}$ -Ionen binden kann, die insbesondere  $\beta^-$ -Strahlen emittieren. Bei einer  $\beta^-$ -Strahlung werden energiereiche Elektronen emittiert, die das umliegende Gewebe zerstören (► Abbildung 1.6).



**Abbildung 1.6:** Nach Injektion in die Blutbahn reichert sich der mit  $^{177}\text{Lu}^{3+}$  radioaktiv markierte Arzneistoff durch Bindung an PSMA auf der Oberfläche von Tumorzellen an, der Arzneistoff wird in die Zelle aufgenommen und die Krebszelle quasi von innen bestrahlt. Dadurch wird die DNA der Krebszelle zerstört und sie stirbt ab.

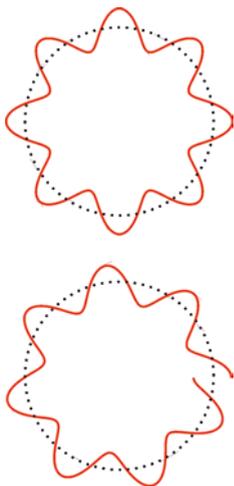
Die Methode, Tumore oder bestimmtes Gewebe über radioaktiv markierte Liganden sichtbar zu machen, welche spezifisch und mit hoher Affinität an Oberflächenproteine der Zellen binden, oder diese Zellen mithilfe der Liganden spezifisch mit Tumormedikamenten zu adressieren, findet bereits vielfältige Anwendung. Hierfür können zum Beispiel Hormone oder bestimmte Antikörper genutzt werden. Ein Beispiel für die Anwendung von Hormonen ist Edotreotid (DOTATOC). In diesem Molekül ist ein Chelator mit einem Analogon des Peptidhormons Somatostatin, dem Octreotid, verknüpft. DOTATOC kann wahlweise mit einem Radiometallkation für die Diagnostik ( $^{111}\text{In}$ ,  $^{68}\text{Ga}$ ) oder die Therapie ( $^{90}\text{Y}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ) neuroendokriner Tumore, die viele Somatostatin-Rezeptoren an ihren Zelloberflächen besitzen, versehen werden (Radiopeptidtherapie).

Werden Antikörper mit einem  $\gamma$ - oder Positronen ( $\beta^+$ )-Strahler markiert, spricht man von Immunszintigraphie oder Immuno-PET. Bei der Radioimmuntherapie werden dagegen die Antikörper mit einem  $\beta^-$ -Strahler markiert. Ein Beispiel ist  $^{90}\text{Y}$ -markiertes Ibritumomab-Tiuxetan (Zevalin®) zur Therapie von Non-Hodgkin-Lymphomen.  $^{90}\text{Y}$  ist ein sogenannter „harter“, das heißt hochenergetischer  $\beta^-$ -Strahler mit einer maximalen Eindringtiefe von 11 mm.

## 1.7 Aufbau der Elektronenhülle

### MERKE

Will man Chemie verstehen, muss man sich mit dem Aufbau der Elektronenhülle beschäftigen.



Stehende Welle und nicht stehende Welle

Für die chemischen Eigenschaften eines Stoffes maßgeblich entscheidend sind nicht die Atomkerne oder deren Masse, sondern die Elektronen und der Aufbau der Elektronenhülle.

Die Elektronen sind in der Hülle nicht wahllos angeordnet, sondern verteilen sich in einer ganz bestimmten Art und Weise auf unterschiedliche Energieniveaus (**Schalenstruktur der Elektronenhülle**). Diesen Aufbau der Elektronenhülle kann man nur mit der Quantenmechanik verstehen. Quantenmechanische Ansätze zur Beschreibung von Atomen wurden in den 1920er-Jahren unabhängig von Erwin Schrödinger und Werner Heisenberg entwickelt. In der **Quantenmechanik** werden Elektronen als Wellen betrachtet, deren Eigenschaften sich dann mit Differentialgleichungen beschreiben lassen (Schrödinger-Gleichung). Das wohl wichtigste Ergebnis dieser Darstellung ist die Quantisierung der Energie von Atomen, Molekülen und anderen Teilchen von ähnlicher Größe. Demnach können diese in vielen Fällen nur bestimmte Zustände mit festen Energiemengen (Quanten) einnehmen, während andere Energiezustände nicht möglich sind. Für das nur ein Elektron enthaltende Wasserstoffatom (H-Atom) lässt sich der Aufbau der Elektronenhülle noch exakt angeben, für alle anderen Elemente mit mehr als einem Elektron in der Atomhülle gilt dies nicht mehr. Man verwendet allerdings ein vom H-Atom abgeleitetes Modell als Näherung. Die Grundzüge dieses **quantenmechanischen Atommodells** sind wie folgt:

- Elektronen weisen sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften auf (Welle-Teilchen-Dualismus).
- In der Atomhülle können sich nur bestimmte, nämlich **stehende Elektronenwellen** ausbilden (alle anderen nicht stehenden Wellen löschen sich aus!).
- Für Elektronenwellen lassen sich wie für alle Wellen aber keine exakten Bahnen, sondern nur Bereiche mit bestimmten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten angeben (= **Orbitale**).
- Die Klassifizierung der Orbitale erfolgt durch vier **Quantenzahlen**: die Hauptquantenzahl  $n$ , die Nebenquantenzahl  $\ell$ , die Magnetquantenzahl  $m$  und die Spinquantenzahl  $s$ , wobei keine zwei Elektronen in einem Atom oder Molekül in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen dürfen (**Pauli-Prinzip**).
- Die **Hauptquantenzahl  $n$**  ( mit  $n = 1, 2, 3, \dots$  ) bezeichnet das grundlegende Energieniveau, also die Schale, auf der sich das Elektron befindet. Sie bestimmt die Ausdehnung der Orbitale und damit auch wesentlich deren Energie. Je näher die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Orbitals am Kern liegt, desto geringer ist die Energie der Elektronen in diesem Orbital.
- Für jede Hauptquantenzahl  $n > 1$  gibt es Orbitale mit unterschiedlicher räumlicher Gestalt => **Nebenquantenzahl  $\ell$**  mit  $\ell = 0$  bis  $(n - 1)$ .
- Für Orbitale mit  $\ell > 0$  gibt es mehrere energiegleiche (= „entartete“) Orbitale gleicher Gestalt und mit gleichem Abstand vom Kern, die aber in verschiedene Raumrichtungen weisen => **Magnetquantenzahl  $m$**  mit  $m = -\ell$  bis  $+\ell$ .

- Jedes Orbital kann mit zwei Elektronen besetzt werden, die sich in einer bestimmten quantenmechanischen Eigenschaft, ihrem **Spin**, unterscheiden => **Spinquantenzahl  $s$**  mit  $s = -\frac{1}{2}$  oder  $+\frac{1}{2}$ .
- Die einzelnen Orbitale werden entsprechend ihres Energiegehaltes von unten nach oben mit Elektronen besetzt (► Tabelle 1.6).
- Bei energiegleichen (= entarteten) Orbitalen (gleiche Quantenzahlen  $n$  und  $\ell$ , aber verschiedene Magnetquantenzahl  $m$ ) werden die entarteten Orbitale zuerst alle einfach besetzt (**Hundsche Regel**).

Schale	Hauptquantenzahl $n$	Nebenquantenzahl $\ell$	Magnetquantenzahl $m$	Orbital
K	1	0	0	s
L	2	0	0	s
		1	-1, 0, +1	p
M	3	0	0	s
		1	-1, 0, +1	p
		2	-2, -1, 0, +1, +2	d
...	...	...	...	...

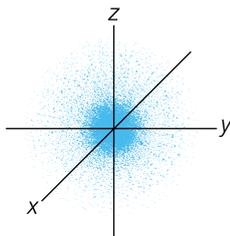
Tabelle 1.6: Aufbau der Elektronenhülle

## EXKURS

### Welle-Teilchen-Dualismus

Früher ging man davon aus, dass Licht eine elektromagnetische Welle darstellt, wohingegen Materie, wie zum Beispiel Elektronen oder Atome, aus diskreten Partikeln bestehen. Heutzutage wissen wir (unter anderem durch Arbeiten von Einstein und deBroglie), dass sich Teilchen auch als Wellen und Wellen auch als Teilchen manifestieren können, je nachdem, was für ein Experiment man durchführt. Verhält sich Licht wie ein Teilchen, so spricht man von **Photonen**, bei Schallwellen von **Phononen**. Welche Eigenschaft jeweils im Vordergrund steht, hängt zum einen von der Masse der Teilchen und zum anderen vom betrachteten Experiment ab. Bei makroskopischen Teilchen, wie zum Beispiel einem Auto, spielen die Welleneigenschaften in der Regel keine Rolle (obwohl sie vorhanden sind). Bei subatomaren Teilchen hingegen beobachtet man je nach Experiment beide Eigenschaften.

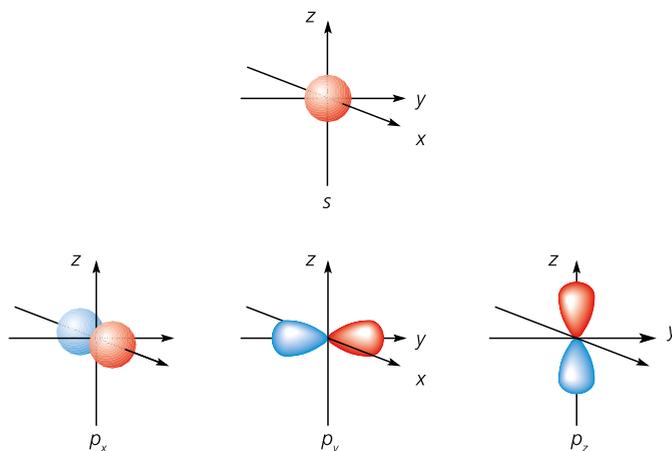
► Abbildung 1.7 ist eine grafische Darstellung des 1s-Orbitals eines H-Atoms. Die Dichte der Punkte in der Abbildung gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron an diesem Ort zu finden. Aufgrund seiner Welleneigenschaften kann man für das Elektron keinen genauen Ort angeben, an dem es sich befindet, und auch keine Bahn, auf der es sich bewegt. Man muss sich mit Wahrscheinlichkeitsaussagen begnügen. Häufig findet man Darstellungen fest umgrenzter Bereiche (► Abbildung 1.8). Am Rand dieser Bereiche hält sich das Elektron dann mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit auf. Aber man sollte im Hinterkopf behalten, dass streng genommen ein Orbital kein Ende hat, sondern eine unendliche Ausdehnung. Es gibt immer eine, wenn auch kleine Wahrscheinlichkeit,



**Abbildung 1.7:** Schematische Darstellung eines 1s-Orbitals. Die Dichte der Punkte gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron an diesem Ort anzutreffen.

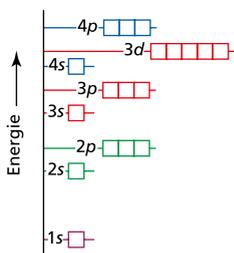
Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

ein Elektron auch woanders zu finden. Die unterschiedlichen Farben bei den 2p-Orbitalen kennzeichnen das Vorzeichen der mathematischen Wellenfunktion  $\Psi$  (+ oder -). Dies spielt für die Wahrscheinlichkeit, das Elektron dort zu finden, keine Rolle, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit vom Quadrat der Wellenfunktion,  $\Psi^2$ , abhängt. Die Vorzeichen sind aber später wichtig, wenn wir uns mit der chemischen Bindung beschäftigen (► Kapitel 2). Orbitale der gleichen Nebenquantenzahl  $\ell$  sind energiegleich, man spricht von **entarteten Orbitalen**. Dies ist zum Beispiel bei den drei 2p-Orbitalen der Fall. Sie haben den gleichen Abstand vom Kern und die gleiche Gestalt, unterscheiden sich nur in der Raumrichtung, in die sie bevorzugt weisen. Jedes Orbital ist entlang einer der drei Achsen eines kartesischen Koordinatensystems orientiert. Diese räumliche Orientierung hat aber für die Wechselwirkung eines Elektrons in diesen Orbitalen mit dem Kern und damit für die Energie des Elektrons keine Auswirkung.



**Abbildung 1.8:** Darstellungen des 2s- und der drei 2p-Orbitale. In den angegebenen Bereichen hält sich ein Elektron mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Die verschiedenen Farben der Orbitale symbolisieren das Vorzeichen der Wellenfunktion  $\Psi$  (+ oder -), sind aber für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit unerheblich.

Aus: Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. (2006)



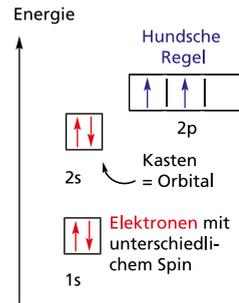
**Abbildung 1.9:** Energetische Abfolge der Orbitale. In dieser Reihenfolge werden die Orbitale von unten nach oben sukzessive mit jeweils zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin aufgefüllt.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

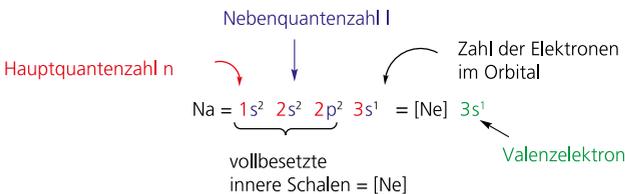
Bei allen anderen Elementen verwendet man nun ebenfalls diese vom H-Atom abgeleiteten Orbitale als Näherung. Dies ist zwar nicht ganz korrekt, da sich durch die Wechselwirkung mehrerer Elektronen miteinander die Situation gegenüber dem H-Atom verkompliziert. Aber die prinzipielle Art und Abfolge der Orbitale bleibt ähnlich und wird daher in erster Näherung vom H-Atom übernommen. Die einzelnen Orbitale werden dann der Reihe nach entsprechend ihrer energetischen Lage mit Elektronen aufgefüllt (► Abbildung 1.9). Bei entarteten Orbitalen werden gemäß der Hund'schen Regel erst alle Orbitale einfach besetzt. So ergeben sich die entsprechenden **Elektronenkonfigurationen** der einzelnen Elemente (= Verteilung der Elektronen auf die einzelnen Orbitale).

Lithium besitzt zum Beispiel insgesamt drei Elektronen. Die ersten beiden besetzen mit entgegengesetztem Spin das 1s-Orbital, das dritte Elek-

tron das energetisch nächsthöhere 2s-Orbital. Beim Kohlenstoff (sechs Elektronen) ist neben dem 1s-Orbital auch das 2s-Orbital doppelt besetzt. Die verbleibenden beiden Elektronen besetzen dann jeweils eines der drei entarteten, energiegleichen 2p-Orbitale (Hundsche Regel). Beim Natrium mit elf Elektronen sind die erste und die zweite Schale jeweils komplett gefüllt. Auf der dritten Schale befindet sich ein Elektron im 3s-Orbital (Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ). Da für die Chemie im Wesentlichen nur die **Valenzelektronen** wichtig sind, also die Elektronen auf der äußersten Schale, kann man für die inneren vollbesetzten Schalen (= **Rumpfelektronen**) auch als Abkürzung die Elektronenkonfiguration des entsprechenden Elementes mit der gleichen Elektronenkonfiguration angeben. Hierbei handelt es sich um die sogenannten Edelgase (► Kapitel 1.9). Natrium hat zum Beispiel bei den Rumpfelektronen ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) die gleiche Besetzung wie das Element Neon. Das Elektron auf der dritten Schale ( $3s^1$ ) ist das Valenzelektron. Also kann man die Elektronenkonfiguration für das Natrium auch angeben als  $[\text{Ne}] 3s^1$ .



Elektronenkonfiguration von C:  $1s^2 2s^2 2p^2$



## 1.8 Das Periodensystem der Elemente

Durch die sukzessive Auffüllung der Orbitale ergeben sich bei den verschiedenen Elementen immer wieder ähnliche Elektronenkonfigurationen auf der äußeren Schale. So weisen zum Beispiel Natrium und Kalium jeweils auf ihrer äußersten besetzten Schale eine  $ns^1$ -Elektronenkonfiguration auf und Neon und Argon eine  $ns^2 np^6$ -Konfiguration. Da die chemischen Eigenschaften eines Elementes im Wesentlichen von den **Valenzelektronen** (auch **Außenelektronen** genannt) bestimmt werden, wiederholen sich damit aber auch die chemischen Eigenschaften der Elemente in periodischer Abfolge (► Abbildung 1.10). Natrium und Kalium reagieren zum Beispiel heftig mit Wasser, wohingegen Neon und Argon so gut wie keine chemischen Reaktionen eingehen.

Ordnungszahl	1	2	3	4	9	10	11	12	17	18	19	20
Symbol	H	He	Li	Be	F	Ne	Na	Mg	Cl	Ar	K	Ca
	nicht-reaktives Gas	weiches, reaktives Metall										

**Abbildung 1.10:** Mit steigender Ordnungszahl findet man in periodischen Wiederholungen Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften. Ursache sind analoge Elektronenkonfigurationen auf der äußeren Schale dieser Elemente.

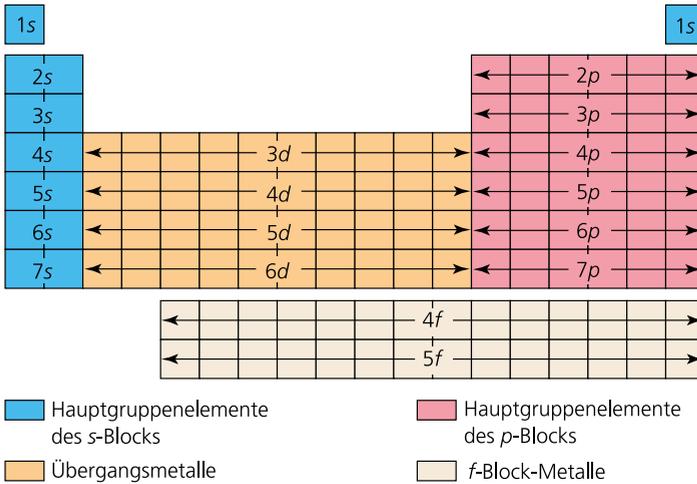
Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Sortiert man nun die Elemente nach aufsteigender Ordnungszahl und fasst Elemente mit ähnlichen Eigenschaften (= gleicher Zahl an Valenzelektronen) zu Gruppen zusammen, so ergibt sich das **Periodensystem der Elemente (PSE)**. Aus dem Periodensystem (► Abbildung 1.11) lassen sich umgekehrt die Elektronenkonfigurationen und somit auch bestimmte Eigenschaften der Elemente, zum Beispiel ihre chemische Reaktivität, ablesen (► Kapitel 1.9). Die waagerechten Reihen im PSE nennt man **Perioden**, die senkrechten Spalten **Gruppen**.

IA 1	Metalle																VIIIA 18									
I H	Halbmetalle																2 He									
IIA 2	Nichtmetalle																10 Ne									
3 Li	4 Be	VIII B										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne									
11 Na	12 Mg	III B 3	IV B 4	VB 5	VIB 6	VII B 7	8	9	10	11 IB	12 IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr									
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe									
55 Cs	56 Ba	Lanthanoide										72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	Actinoide										104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu										
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr										

**Abbildung 1.11:** Periodensystem der Elemente. Die etwa 120 bekannten chemischen Elemente sind entsprechend ihrer Elektronenkonfiguration in waagerechten Perioden (Auffüllung von Orbitalen innerhalb einer Schale) und senkrechten Gruppen angeordnet (analoge Elektronenkonfigurationen auf der Valenzschale).

Im Periodensystem finden sich alle bekannten chemischen Elemente. Elemente, die innerhalb einer Gruppe untereinander stehen, haben ähnliche chemische Eigenschaften, da sie die gleiche Anzahl an Valenzelektronen aufweisen. Die Gruppen werden heutzutage von 1 bis 18 durchnummeriert. Man unterscheidet bei den Gruppen zwischen Haupt- und Nebengruppen. Bei den Gruppen 1, 2 und 13 bis 18 (**Hauptgruppen**) werden die innerhalb einer Periode von links nach rechts hinzukommenden Elektronen jeweils in den s- bzw. p-Orbitalen der äußersten Schale untergebracht (► Abbildung 1.12). Da diese Orbitale maximal acht Elektronen aufnehmen können, gibt es folglich acht Hauptgruppen im Periodensystem. Bei den Gruppen 3 bis 12 (**Nebengruppen**), auch Übergangselemente oder Übergangsmetalle genannt) besetzen die neu hinzukommenden Elektronen nicht Orbitale der äußersten Schale, sondern die (n-1)d-Orbitale der um eins tiefer liegenden Schale. Deren Besetzung erfolgt jeweils nach der Besetzung der ns-Orbitale, erstmals also innerhalb der vierten Periode nach dem Element Calcium.



**Abbildung 1.12:** Darstellung des Periodensystems, die angibt, welche Orbitale bei den einzelnen Elementen innerhalb einer Periode jeweils mit Elektronen besetzt werden.

Wie man ► Abbildung 1.9 entnehmen kann, sind die energetisch nächsthöher liegenden Orbitale nach dem 4s-Orbital die fünf entarteten 3d-Orbitale. Erst wenn diese mit insgesamt zehn Elektronen besetzt worden sind (Elemente der Gruppen 3 bis 12, Scandium bis Zink), wird beim Gallium mit dem hinzukommenden 31sten Elektron erstmals eines der 4p-Orbitale besetzt (Ga:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1 = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ ). Die Elemente der Gruppen 3 bis 12 haben somit bis auf einige Ausnahmen alle die gleiche  $ns^2$ -Elektronenkonfiguration auf der äußersten Schale. Eine weitere Besonderheit ergibt sich bei den jeweils auf das Lanthan und das Actinium folgenden 14 Elementen, bei denen die  $(n-2)f$ -Orbitale aufgefüllt werden. Diese Elemente bezeichnet man entsprechend als Lanthanoide und Actinoide oder, da die f-Orbitale stärker innerhalb der Atome liegen, als innere Übergangselemente. Scandium, Yttrium und die Lanthanoide nennt man auch **Seltenerdmetalle**. Sie haben alle sehr ähnliche chemische Eigenschaften, spielen in der Medizin aber kaum eine Rolle. Eine Ausnahme stellen Gadoliniumverbindungen dar, die als Kontrastmittel in der Kernspintomographie (MRT) verwendet werden (► Kapitel 8.7).

Seltenerdmetalle = Scandium, Yttrium und die Lanthanoide

Im Periodensystem links und in der Mitte stehen die **Metalle** (die überwiegende Mehrzahl der chemischen Elemente sind Metalle). Rechts findet man die typischen **Nichtmetalle** wie Kohlenstoff, Sauerstoff oder Chlor. Dazwischen gibt es eine Reihe von Elementen, die in einigen Aspekten eher metallische, in anderen eher nichtmetallische Eigenschaften haben, die **Halbmetalle**, zu denen meist die in ► Abbildung 1.11 violett gefärbten Elemente Bor (B), Silicium (Si), Germanium (Ge), Arsen (As), Antimon (Sb) und Tellur (Te) gezählt werden. Die Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe (zum Beispiel Kalium oder Calcium) sowie das Aluminium sind sogenannte **Leichtmetalle**. Übergangsmetalle (zum Beispiel Eisen) und innere Übergangsmetalle sind hingegen entsprechend

#### Kalium K

Atomradius 227 pm  
Dichte  $0,86 \text{ g/cm}^3$

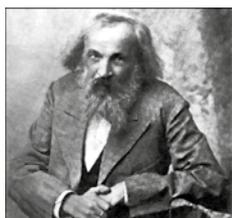
#### Eisen Fe

Atomradius 126 pm  
Dichte  $7,8 \text{ g/cm}^3$

ihrer höheren Dichte (= Masse/Volumen) **Schwermetalle**. Die Masse der Atome nimmt innerhalb einer Gruppe von oben nach unten und meist in einer Periode von links nach rechts zu. Gleichzeitig haben die Elemente einer Periode von links nach rechts fortschreitend mehr Valenzelektronen zur Verfügung. Bis etwa zur Mitte jeder Periode verstärken und verkürzen sich dadurch die Bindungen zwischen den Atomen (► Kapitel 2.5), anschließend schwächen sie sich wieder ab. Folglich finden sich etwa in der Mitte einer Periode jeweils die Elemente mit der höchsten Dichte. Diese nimmt in der Regel in einer Gruppe von oben nach unten stark zu. Die höchste Dichte hat Osmium mit  $22,6 \text{ g/cm}^3$ .

## EXKURS

### Historische Entwicklung des Periodensystems



Dimitri Mendelejeff  
© Wikipedia: Dmitri Iwanowitsch Mendelejew

Der historische Weg zur Ordnung der chemischen Elemente im Periodensystem dauerte etwa zwei Jahrhunderte. Zunächst wurden Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten einiger Elemente, zum Beispiel zwischen den Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Barium oder den Halogenen Chlor, Brom und Iod, erkannt. Später entdeckte man dann Beziehungen zwischen den Atomgewichten. Erst Ende des 19. Jahrhunderts gelang dann Lothar Meyer und Dimitri Mendelejeff unabhängig voneinander die Erstellung des ersten Periodensystems, in das alle bis dahin bekannten Elemente eingeordnet werden konnten. Mendelejeff sagte außerdem die Existenz einiger bis dahin noch nicht entdeckter Elemente voraus. Der genaue Aufbau von Atomen war zu dem Zeitpunkt allerdings noch nicht bekannt. Das heißt, die Aufstellung des Periodensystems erfolgte rein empirisch. Erst im Nachhinein wurde der Aufbau des Periodensystems durch die Periodizität der Elektronenkonfiguration der Elemente erklärbar.

## 1.9 Wichtige Gruppen im Periodensystem



Reaktion von Natrium in Wasser  
Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Bei der ersten Gruppe im Periodensystem handelt es sich um die **Alkalimetalle** (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). Sie haben die Valenzelektronenkonfiguration  $ns^1$ . Der Wasserstoff wird nicht zu den Alkalimetallen gezählt, da er Eigenschaften eines typischen Nichtmetalls aufweist. Es handelt sich um hochreaktive, sehr leichte Metalle mit typischen metallischen Eigenschaften (► Kapitel 2.4), die sehr heftig zum Beispiel mit Wasser oder Luftsauerstoff reagieren. In der Natur kommen sie daher nur in Form von chemischen Verbindungen, aber nicht elementar vor. Entsprechende Verbindungen wie zum Beispiel Natriumchlorid (Kochsalz) oder Kaliumchlorid sind sehr häufig (Meerwasser enthält große Mengen Natriumchlorid), kommen auch im lebenden Organismus vor und spielen dort eine wichtige Rolle, zum Beispiel für die Erzeugung und Weiterleitung von Nervenimpulsen (► Kapitel 7.7).

Die zweite Gruppe im PSE sind die **Erdalkalimetalle** (Valenzelektronenkonfiguration  $ns^2$ : Be, Mg, Ca, Sr, Ba), die zwar etwas weniger reaktiv sind als die Alkalimetalle, aber immer noch spontan mit Wasser oder Luft reagieren und daher ebenfalls nur in Form von chemischen Verbindungen vor.

dungen in der Natur vorkommen. Verbindungen wie Calciumcarbonat (Kalkstein) oder Magnesiumcarbonat finden sich sehr häufig auf der Erde in Form von Felsen und Bergmassiven (zum Beispiel die Dolomiten in Italien). Auch lebende Organismen enthalten viele Calciumverbindungen, zum Beispiel Calciumapatit (eine Form von Calciumphosphat), das den Hauptbestandteil von Knochen und Zähnen darstellt (► Kapitel 6.3).



Knochen bestehen aus Calciumapatit.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Die Gruppe 14 bezeichnet man als die **Kohlenstoffgruppe**. Ihre Elemente (C, Si, Ge, Sn, Pb) haben die Valenzelektronenkonfiguration  $ns^2 np^2$  und bilden die Grenze zwischen den Metallen und den Nichtmetallen. Kohlenstoff ist ein typisches Nichtmetall, seine Verbindungen sind die Grundlage aller lebenden Organismen auf diesem Planeten (► Kapitel 9 bis ► Kapitel 14). In elementarer Form wird Medizinische Kohle (*Carbo activatus*) als Adsorbens zum Beispiel zur Adsorption von Bakterien bei Darminfektionen eingesetzt (► Kapitel 4.4). Silicium ist ein Halbmetall, das in Form von Verbindungen mit Sauerstoff, den Silikaten, den Hauptbestandteil der Erdkruste darstellt. Zum anderen ist elementares Silicium ein wichtiger Baustein für Computerchips. Zinn und Blei sind typische Schwermetalle, deren Verbindungen überwiegend giftig sind (► Kapitel 8.7).



Kohle-Compretten – zuverlässige Entgiftung und schnelle Hilfe bei Durchfallerkrankungen

© Merck Selbstmedikation GmbH, Darmstadt

Die Gruppe 15 wird als **Stickstoffgruppe** oder **Stickstoff-Phosphor-Gruppe** bezeichnet. Sie enthält die Elemente N, P, As, Sb und Bi, deren Valenzelektronenkonfiguration  $ns^2 np^3$  ist. In der Gruppe nimmt der Metallcharakter wie bei der Gruppe 14 von oben nach unten zu: Stickstoff und Phosphor sind Nichtmetalle, Arsen und Antimon Halbmetalle und Bismut ist ein typisches Metall. Erst 2003 fand man übrigens heraus, dass das natürlich vorkommende Bismut mit der Massenzahl 209 ein radioaktives Element ist, dessen Radioaktivität aber mit einer extrem langen Halbwertszeit von mehr als  $10^{19}$  Jahren praktisch nicht relevant ist. Man vergleiche hierzu das Alter der Erde mit „nur“  $4.6 \cdot 10^9$  Jahren! Stickstoff ist mit 78 Vol% Hauptbestandteil der Luft. Zusammen mit Kohlenstoff und Sauerstoff bildet er das Rückgrat von Proteinen (► Kapitel 13). Phosphor ist in Form von Phosphorsäureestern in den Nucleinsäuren (► Kapitel 14) enthalten und ist durch Adenosintriphosphat (ATP) (► Kapitel 14.3) für den Energiehaushalt des Körpers von zentraler Bedeutung. Arsen ist sicher eher als Mordgift denn als Arzneistoff bekannt (► Tabelle 2.1). Allerdings wird es in Form von Arsenik (Arsen(III)-oxid, Diarsentrioxid, Arsentrioxid,  $As_2O_3$ ) tatsächlich als sogenanntes **Orphan-Arzneimittel** – Arzneimittel für seltene Erkrankungen – zur Behandlung bestimmter Formen der Leukämie eingesetzt. Auch Antimon-Verbindungen werden trotz ihrer Toxizität noch in einigen Ländern verwendet, nämlich zur Behandlung der durch bestimmte Parasiten verursachten Erkrankung Leishmaniose. Bismutsalze oder -komplexe finden Anwendung zur Kombinationstherapie von *Helicobacter-pylori*-Infektionen des Magens (► Tabelle 2.1).



Sauerstoffbeatmung im Rettungsdienst

© Wikipedia: Beatmung, Beutel-Masken-Beatmung

Gruppe 16 enthält die **Chalcogene** (= Erzbildner) (Valenzelektronenkonfiguration  $ns^2 np^4$ : O, S, Se, Te, Po). Die ersten Vertreter (O, S, Se) sind typische Nichtmetalle, die auch elementar in der Natur vorkommen. Sauerstoff spielt eine herausragende Rolle für nahezu alles Leben auf diesem

Planeten. Es ist essenzieller Reaktionspartner für alle Verbrennungs- und die meisten Oxidationsprozesse, also auch der biochemischen Vorgänge, die in unserem Körper zur Energieproduktion ablaufen (► Kapitel 5). Es wird in grünen Pflanzen bei der Photosynthese unter Einwirkung von Sonnenlicht gebildet. In der Medizin dient Sauerstoff als Beatmungsgas bei Hypoxie (Sauerstoffmangelzustände). Schwefel ist ein gelber Feststoff, *der als Sulfur ad usum externum* (zum äußerlichen Gebrauch) bei Hautkrankheiten eingesetzt wird.

## EXKURS

### Arsenik: Mordgift und Arzneistoff

Jeder kennt die schwarze Komödie „Arsen und Spitzenhäubchen“, in der zwei liebenswerte alte Tanten ältere, alleinstehende Männer mit einer bunten Giftmischung aus Wein, Arsenik, Strychnin und Cyankali ins Jenseits befördern. Arsen(III)-oxid ist schon seit langer Zeit als Mordgift bekannt, es war zeitweise sogar das meistgebräuchlichste Gift und ist in einigen historischen Giftmischungen enthalten (zum Beispiel *Aqua tofana*, „entwickelt“ und verkauft von Giulia Tofana im 17. Jahrhundert, um Ehefrauen bei der Beseitigung ihrer unliebsamen Ehemänner zu unterstützen). Bezeichnungen wie die euphemistische französische Umschreibung „poudre de succession“, im Deutschen mit „Erbschaftspulver“, „Thronfolgepulver“ oder „Altsitzerpulver“ übersetzt, deuten die Hintergründe der Morde mit Arsenik an. Wie andere Arsenverbindungen auch ist Arsen(III)-oxid ein Stoffwechselgift, das durch Reaktion mit Schwefelgruppen (Thiole, Mercaptane, Sulfhydrylgruppen) in Proteinen deren Struktur zerstören und deren Funktionen blockieren kann. So greift es in zahlreiche Reaktionen des Energiestoffwechsels, der DNA-Reparatur (daher ist Arsen(III)-oxid auch krebserregend!) oder in Transportvorgänge und in Signalweiterleitungskaskaden ein. Bei einer akuten Vergiftung treten Symptome nach wenigen Stunden nach der Einnahme auf: Krämpfe und gastrointestinale Beschwerden wie Übelkeit, Erbrechen, Durchfälle, Koliken und Blutungen, bis hin zu Nieren- und Kreislaufversagen. Dabei kann schon eine Dosis von 60 bis 170 mg tödlich sein. Bei einer chronischen Vergiftung kann die Zeit bis zum Auftreten von Symptomen, je nach täglicher Dosis, bis zu 30 Jahren betragen. Hier treten dann typische Hautverfärbungen und -veränderungen (sog. Arsenmelanosen und Arsenkeratosen) auf. Ebenso kommt es zu Störungen des Nervensystems mit Lähmungen, Parästhesien, Konzentrationsstörungen, Schwäche und Muskelatrophien. Durch regelmäßige Einnahmen geringer Mengen an Arsenik wird die Aufnahme in die Blutbahn verringert, sodass dann höhere orale Dosen vertragen werden, die für andere schon tödlich wären. Daher versuchten sich einige Herrscher, die sich in Gefahr von Giftanschlägen wähnten, durch regelmäßige Einnahme von Arsenik zu schützen (Mithridatisation). Es gab auch sog. Arsenikesser, die das Gift regelmäßig als Stimulanz einnahmen.

Über viele Jahrhunderte war Arsenik ein perfektes Gift, da man es nicht nachweisen konnte. Erst nach Einführung der sog. *Marsh'schen Probe* 1863 durch James Marsh nahmen die Mordanschläge mit Arsenik ab. Hierbei wird Arsen über die Bildung von Arsenwasserstoff  $\text{AsH}_3$  und dessen Zersetzung an einer Porzellanschale unter Bildung eines metallisch aussehenden Arsen spiegels nachgewiesen. Heute kann die Arsenkonzentration im Blut oder im Urin über instrumentelle analytische Verfahren wie die Atomabsorptions- oder Atomemissionsspektroskopie bestimmt

werden. Eine chronische Arsenbelastung wird am besten durch die Analyse von Haaren oder Nägeln diagnostiziert.

Bis in die 1940er-Jahre war die Behandlung einer Arsenvergiftung nur symptomatisch möglich. Dies änderte sich 1945 durch die Entwicklung des ersten Antidots Dimercaprol (BAL, British Anti Lewisit, als Antidot gegen das arsenhaltige Kampfgas Lewisit entwickelt) durch britische Chemiker. BAL wirkt als Chelat-Komplexbildner für Arsen- und andere Halbmetall- oder Schwermetallionen. Es entzieht so den blockierten Proteinen die giftigen Ionen, sodass deren Funktion wiederhergestellt wird. Neben BAL gibt es zwischenzeitlich noch weitere, nebenwirkungsärmere Derivate.

Trotz der bekannten Toxizität von Arsenik und anderen Verbindungen haben Verbindungen des Arsens auch eine lange Tradition als Arzneistoffe. Ein Beispiel ist Paul Ehrlichs Salvarsan oder der heute noch verwendete Arzneistoff Melarsoprol zur Behandlung fortgeschrittener Stadien der Afrikanischen Schlafkrankheit. Und auch das berühmte Arsenik wird seit Beginn der 2000er-Jahre als Arzneistoff zur Reservetherapie bei einer bestimmten Form der Leukämie (Akute Promyelozytenleukämie, APL) eingesetzt. Es führt bei den entarteten Krebszellen den programmierten Zelltod (Apoptose) herbei. Aufgrund seiner hohen Toxizität darf das Medikament nur unter Aufsicht eines in der Behandlung akuter Leukämien erfahrenen Arztes verabreicht werden und unter Einhaltung spezieller Überwachungsvorschriften.



© Xavier Vahed-DNDi

Arsenhaltige Arzneimittel  
© Teva GmbH

Die **Halogene** (= Salzbildner) bilden die die Gruppe 17 im Periodensystem (F, Cl, Br, I, At). Alle Halogene sind Nichtmetalle. Sie haben die Valenzelektronenkonfiguration  $ns^2 np^5$  und sind deutlich reaktiver als die Chalcogene. Ähnlich wie die ganz links im Periodensystem stehenden Alkalimetalle kommen die Halogene daher in der Natur nicht elementar, sondern nur in Form von chemischen Verbindungen vor. In lebenden Organismen sind insbesondere chemische Verbindungen des Chlors (zum Beispiel das Natriumchlorid) oder des Iods (Schilddrüsenhormone) sehr wichtig. Aber auch die elementaren Halogene finden Anwendung. Chlor wird zur Desinfektion von Wasser (zum Beispiel in Schwimmbädern) eingesetzt, und Iodlösungen bzw. eine Einschlussverbindung von Iod in ein Polymer (PVP-Iod, Polyvidon-Iod bzw. Povidon-Iod: Betaisodona®) werden zur Desinfektion von Wunden eingesetzt (► Kapitel 7.3).

Betaisodona®-Salbe zur  
Wunddesinfektion  
© Mundipharma GmbH, Limburg/  
Lahn

Die **Edelgase** in der Gruppe 18 des Periodensystems sind alle gasförmige Nichtmetalle, die chemisch äußerst inert sind (Valenzelektronenkonfiguration  $ns^2 np^6$ ) und daher nur elementar vorkommen (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Sie werden als Bestandteil von Leuchtstoffröhren („Neonröhren“) verwendet. In der Medizin wird Xenon als Inhalationsnarkotikum eingesetzt (► Kapitel 3.6). Helium findet als Zusatz für Beatmungs- und Atemgase (zum Beispiel beim Tauchen) Verwendung (► Kapitel 4.3). Einatmen von Helium verändert aufgrund der im Vergleich zu Luft höheren Schallgeschwindigkeit kurzzeitig die Stimmlage („Micky-Maus-Stimme“).

Leuchtstoffröhren  
© Bortly Neon Deutschland, Haag  
i.OB.



Die Therapie erfolgt durch orale oder seltener parenterale Gabe von Eisenpräparaten (► Kapitel 8.9).

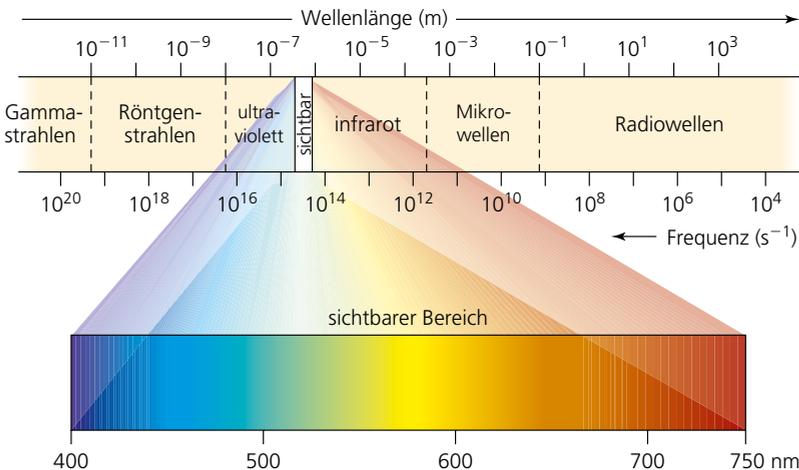
Die Schilddrüse steuert beim Menschen unter anderem den Stoffwechsel. Dafür produziert sie vor allem iodhaltige Hormone wie Triiodthyronin (T3) oder Thyroxin (T4), die stoffwechselsteigernd wirken. Diese Hormone enthalten sehr viel **Iod** (150 µg Thyroxin T4  $\equiv$  100 µg Iod). Für ihre Produktion ist daher eine ausreichende Iodzufuhr mit der Nahrung notwendig. Bei Iodmangel kommt es zu einer Wucherung der Schilddrüse, dem sogenannten **Kropf** (Struma). Um dieser weit verbreiteten Krankheit entgegenzuwirken, wird in den meisten Industrieländern dem Speisesalz heutzutage Natriumiodat hinzugefügt, das *in vivo* zu Iodid reduziert wird (► Kapitel 7.3).



**Ausgeprägte Struma**  
© Univ. Doz. Dr. Michael Hermann,  
Wien, Österreich

## 1.11 Wechselwirkungen von Licht mit Materie und Grundlagen der Spektroskopie

Als **Spektroskopie** bezeichnet man Untersuchungen, die auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie beruhen. Hierdurch lassen sich wesentliche Informationen über die Art, den Aufbau, die Struktur und die Konzentration der untersuchten Stoffe erhalten. Je nach Art und Energie der eingesetzten Strahlung tritt diese in unterschiedlicher Weise mit Materie in Wechselwirkung. Dabei unterscheidet man nach Frequenz bzw. Wellenlänge der Strahlung verschiedene Arten von elektromagnetischer Strahlung, wie zum Beispiel Röntgenstrahlung, ultraviolette Strahlung, sichtbares Licht, Infrarot- oder Wärmestrahlung und Mikrowellenstrahlung (► Abbildung 1.14). Der vom menschlichen Auge wahrnehmbare Bereich des sichtbaren Lichtes umfasst nur einen sehr kleinen Teil des elektromagnetischen Spektrums im Wellenlängenbereich von etwa 400 bis 750 nm.

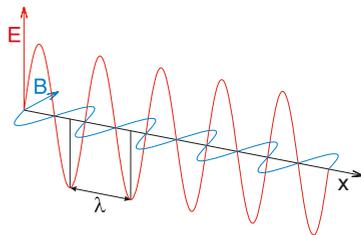


**Abbildung 1.14:** Das elektromagnetische Spektrum. Je nach Wellenlänge unterscheidet man verschiedene Strahlungsarten, wie zum Beispiel Röntgenstrahlen, sichtbares Licht oder Radiowellen.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

EXKURS

Energie elektromagnetischer Strahlung



Elektromagnetische Strahlen können charakterisiert werden durch:

- ihre Wellenlänge  $\lambda$  (Einheiten: m, cm, nm),
- ihre Frequenz  $\nu$  (Einheiten: Hz = s<sup>-1</sup>, MHz),
- die Strahlungsenergie  $E$  (Einheiten: eV, J, kJ) eines Lichtquants (= Photons), wobei 1 eV = 1,6 · 10<sup>-19</sup> J und 1 J = 0,239 cal ist.

Mit den Formeln

$$c = \lambda \cdot \nu \text{ und } E = h \cdot \nu$$

können die einzelnen Größen ineinander umgerechnet werden.

Dabei sind  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  die Lichtgeschwindigkeit und  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  die Planck-Konstante.

Die „offensichtlichste“ elektromagnetische Strahlung ist Licht, da der Sehvorgang dadurch ausgelöst wird, dass Licht Nervenimpulse auf der Netzhaut erzeugt. Elektromagnetische Strahlung kann man sich als eine Welle vorstellen, bei der ein elektrisches Feld, E, und senkrecht dazu ein magnetisches Feld, B, sinusförmig schwanken (siehe Abbildung oben). Diese Wellen bewegen sich senkrecht zu den E- und B-Feldern in die Ausbreitungsrichtung (x) mit der Lichtgeschwindigkeit, die im Vakuum exakt 299 792 458 m · s<sup>-1</sup> beträgt.

Fällt elektromagnetische Strahlung auf Materie, so spüren die Atome und Moleküle vor allem das hin und her schwingende (oszillierende) elektrische Feld, welches auf die geladenen Elektronen und Kerne Kräfte ausübt. Die Frequenz,  $\nu$ , dieser Oszillationen charakterisiert elektromagnetische Strahlung und hängt über die Beziehung  $\nu \cdot \lambda = c$  mit der Wellenlänge,  $\lambda$ , zusammen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Strahlung in einem Stoff (Medium) unterscheidet sich von der im Vakuum, da Ladungen in der Materie zum Mitschwingen gebracht werden. In der Regel verringert sich dadurch die Wellenlänge  $\lambda$ . Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten an der Grenzfläche zweier Medien wie zum Beispiel Luft und Augenlinse führen dazu, dass Licht dort gebrochen wird.

Genau wie Elektronen haben elektromagnetische Strahlen sowohl Wellen- als auch Teilchen-Eigenschaften. Die zugehörigen Teilchen werden als Photonen bezeichnet und besitzen eine Energie von  $E = h \cdot \nu$ , wobei  $\nu$  die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) bezeichnet. Die Energie eines Photons kann nur dann von Materie aufgenommen werden, wenn dort ein neuer Zustand besetzt wird, dessen Energie sich von dem ursprünglichen um  $E = h \cdot \nu$  unterscheidet. Die Wahrscheinlichkeit für diese Zustandsänderungen hängt davon ab, wie stark die geänderte Bewegung der Elektronen und Atomkerne mit dem Strahlungsfeld in Wechselwirkung tritt. So kommt

es, dass sichtbares und UV-Licht ( $\lambda=10\text{--}750\text{ nm}$ ) von Zellgewebe hauptsächlich aufgenommen (absorbiert), elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen von  $650\text{--}1350\text{ nm}$  (nahes Infrarot) dagegen relativ gut durchgelassen wird.

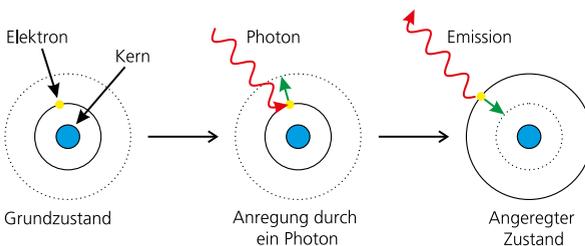
Elektromagnetische Strahlung kann von Materie aufgenommen (= absorbiert) werden. Dabei wird ihre Energie in andere Energieformen umgewandelt. So kann Infrarotstrahlung (IR-Strahlung) Schwingungen von Molekülen anregen. Eine Auftragung des absorbierten Anteils der Strahlung gegen deren Frequenz wird als IR-Spektrum bezeichnet. Solche Spektren erlauben es, Moleküle aufgrund ihrer unterschiedlichen Schwingungen zu unterscheiden und zu charakterisieren. Ganz analog kann ultraviolette und sichtbare Strahlung (UV-Vis-Strahlung) Valenzelektronen von Atomen und Molekülen anregen, wohingegen Röntgenstrahlen Elektronen aus den inneren, energetisch tief liegenden Schalen anregen. Dies wird in der UV-Vis- (► Abbildung 1.14) bzw. der Röntgenspektroskopie ausgenutzt. Sehr viel niedrigere Photonenenergien im Bereich von Radiowellen nutzt man in der Magnetresonanztomographie. Hierbei wird der untersuchte Stoff in ein starkes Magnetfeld gebracht. Dadurch erhalten insbesondere Kernspins von Wasserstoffatomen unterschiedliche Energien, die in der Magnetresonanztomographie (MRT) detektiert werden.

Je größer die Frequenz, desto größer ist die Energie!

Je größer die Frequenz, desto geringer ist die Wellenlänge!

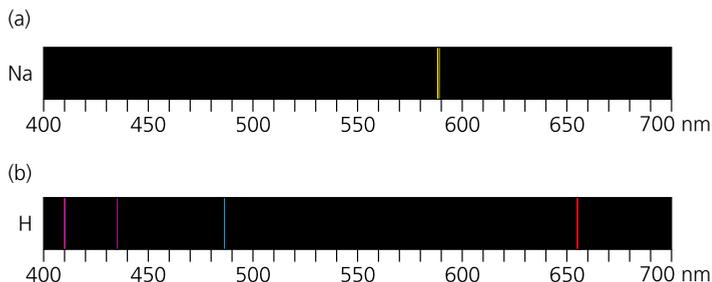
Betrachten wir die UV-Vis-Spektroskopie genauer. Im Normalfall weisen Atome eine Elektronenkonfiguration auf, bei der alle Orbitale entsprechend ihrer energetischen Abfolge mit Elektronen besetzt sind (= Grundzustand). Durch Energiezufuhr (zum Beispiel Wärme oder elektromagnetische Strahlung) von außen können Elektronen von niedrigeren in energetisch höhere Orbitale überführt werden (= angeregter Zustand). Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird die Überschussenergie wieder abgegeben. Dies kann als **Emission** durch Ausstrahlung elektromagnetischer Strahlung einer ganz bestimmten Energie und damit auch einer bestimmten Wellenlänge (= Farbe) geschehen. Da in jedem Atom nur genau bestimmte, diskrete Energieniveaus vorkommen (► Kapitel 1.7), kann auch die Aufnahme bzw. Abgabe von Energie nur gequantelt, das heißt in bestimmten Energiemengen erfolgen, die für jedes Atom charakteristisch sind (► Abbildung 1.15). Die Energieübertragung erfolgt also ebenso gequantelt.

$$\Delta E = E_{\text{anfang}} - E_{\text{ende}} = h \cdot \nu$$



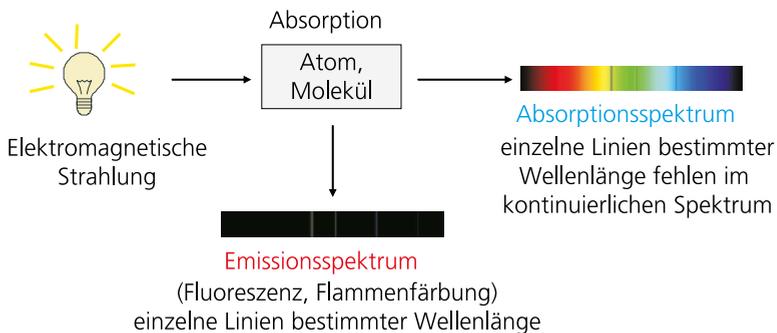
**Abbildung 1.15:** Elektronenanregung in einem Atom. Durch Aufnahme (= Absorption) von Photonen genau definierter Energie kann ein Elektron vom Grundzustand in ein energetisch höheres Orbital angeregt werden. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird wiederum Strahlung einer bestimmten Energie und damit Wellenlänge abgestrahlt (= emittiert).

Bei Atomen ergibt sich ein scharfes **Linienpektrum**. In Emission strahlen die Atome Serien definierter Frequenzen elektromagnetischer Wellen aus (► Abbildung 1.16), wenn man ihnen zuvor Energie zuführt und sie nach erfolgter Elektronenanregung anschließend wieder in den Grundzustand zurückfallen (Emissionsspektrum). Die gleichen Frequenzen fehlen in einem kontinuierlichen Spektrum, wenn man kontinuierliche Strahlung durch eine die entsprechenden Atome enthaltende Gasphase schickt (Absorption, ► Abbildung 1.17). Mithilfe dieser Methode lassen sich somit Atome eindeutig identifizieren, da die Energieniveaus der Elektronen und somit auch die ausgesandte oder absorbierte Strahlung für jedes Atom charakteristisch sind (zum Beispiel wichtig für Elementanalysen und die Astronomie).



**Abbildung 1.16:** Spektrallinien. Durch elektrische Entladungen erzeugte Spektren von (a) Na und (b) H. Anhand der farbigen Linien im Spektrum ist zu erkennen, dass nur Licht einiger weniger spezifischer Wellenlängen entsteht.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



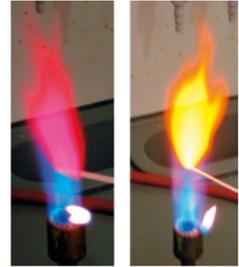
**Abbildung 1.17:** Wechselwirkung von Licht und Materie. Die Aufnahme von Strahlungsenergie unter Bildung angeregter Zustände führt zu einem Absorptionsspektrum. Auch die anschließende Emission von Strahlung bei der Rückkehr in den Grundzustand kann beobachtet werden (Emissionsspektrum).

## CHEMIE IM ALLTAG

### Flammenfärbung

Einige Elemente rufen in der heißen Brennerflamme charakteristische Färbungen hervor. In der analytischen Chemie wird dieser Effekt als empfindlicher Nachweis für diese Elemente benutzt. Die Temperatur der Gasflamme kann allerdings nur relativ wenige Metallsalze zum Leuchten anregen. Dazu zählen die Alkalimetall- und Erdalkalimetall- sowie einige Schwermetallsalze. So führt Lithium zu einer karminroten Flammenfärbung, Natrium zu einer gelben und Kalium zu einer violetten.

Bei den hohen Temperaturen in der Flamme kommt es vereinfacht gesprochen zu einer Spaltung der Salze, wobei unter anderem die entsprechenden Metallatome entstehen, deren Elektronen dann angeregt werden und unter Aufnahme von Energie ein höheres Energieniveau besetzen. Bei ihrer Rückkehr auf das Niveau des Grundzustands wird die zuvor aufgenommene Energie in Form von Licht einer bestimmten Farbe (Wellenlänge bzw. Frequenz und damit Energie) abgestrahlt. Natrium strahlt dabei gelbes Licht einer Wellenlänge von 589 nm ab (sogenannte Natrium-D-Linie), das die Flamme gelb färbt.



Flammenfärbung durch Lithium und Natrium

© Wikipedia: Flammenfärbung, Lithium, karminrot u. Natrium, natriumgelb, Autor: Herge

## EXKURS

### Farbigkeit von Stoffen

Nicht verwechseln: Der Eindruck der Farbigkeit von Stoffen entsteht dadurch, dass aus dem weißen Sonnenlicht (Gemisch aller Wellenlängen!) bestimmte Wellenlängen absorbiert werden. Der nicht absorbierte Rest wird reflektiert und ruft im Auge den Eindruck der Komplementärfarbe der absorbierten Wellenlänge hervor. So absorbiert ein gelb erscheinender Stoff dunkelblaues Licht der Wellenlänge 425 nm. Die gelbe Flammenfärbung durch Natrium ist jedoch emittiertes gelbes Licht der Wellenlänge 589 nm!

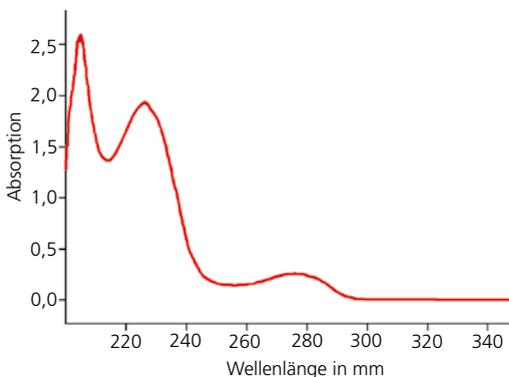


Abbildung 1.18: UV-Vis-Bandenspektrum von Acetylsalicylsäure (Aspirin®)

Bei mehratomigen Molekülen kommt es bei Energieaufnahme neben der Elektronenanregung auch zur Anregung von Schwingungs- und Rotationsbewegungen. Auch diese Prozesse sind gequantelt, das heißt, die Energieaufnahme oder -abgabe kann nur in bestimmten diskreten Energiemengen erfolgen. Allerdings liegen die Energieniveaus sehr dicht beieinander. Daher ergeben sich im Spektrum sehr eng nebeneinander liegende Linien, die letztendlich zu breiten Banden überlappen. Man beobachtet deshalb bei Molekülen in der Regel ein **Bandenspektrum** (► Abbildung 1.18).

Spektroskopie kann, wie bei der Flammenfärbung beschrieben, qualitativ zum Nachweis von Stoffen und bei Molekülen auch zur Strukturaufklärung eingesetzt werden. Ebenso kann man die Spektroskopie auch zur quantitativen Bestimmung der Konzentration des Stoffes in einer Probe einsetzen (wichtig für Gehaltsbestimmungen in der klinischen Diagnostik und für Reinheitsanalysen):

- **Qualitativ:** Messung der Wellenlänge  $\lambda$  der absorbierten bzw. emittierten Strahlung = charakteristisch für Identität und chemische Struktur des Teilchens
- **Quantitativ:** Messung der Intensität der absorbierten oder emittierten Strahlung = proportional zur Konzentration des Stoffes

Grundlage für die quantitative Analyse ist das **Lambert-Beer'sche Gesetz**. In den meisten Fällen ist die Lichtabsorption eine Eigenschaft individueller Moleküle. Dann ist die Absorption  $A$  (früher Extinktion genannt; dekadischer Logarithmus des Verhältnisses der Intensitäten von einfallendem und austretendem Licht,  $\log_{10} I_0/I$ ) proportional der Schichtdicke  $d$  (in cm) und der Konzentration  $c$  (in mol/L) des Stoffes in der Lösung. Die Proportionalitätskonstante ist der molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  (früher Extinktionskoeffizient), der eine Stoffkonstante darstellt, aber für jede verwendete Wellenlänge einen anderen Wert hat.

### DEFINITION

#### Lambert-Beer'sches Gesetz

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_0}{I} = A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \text{bzw.} \quad \frac{I_0}{I} = 10^{\epsilon \cdot c \cdot d}$$

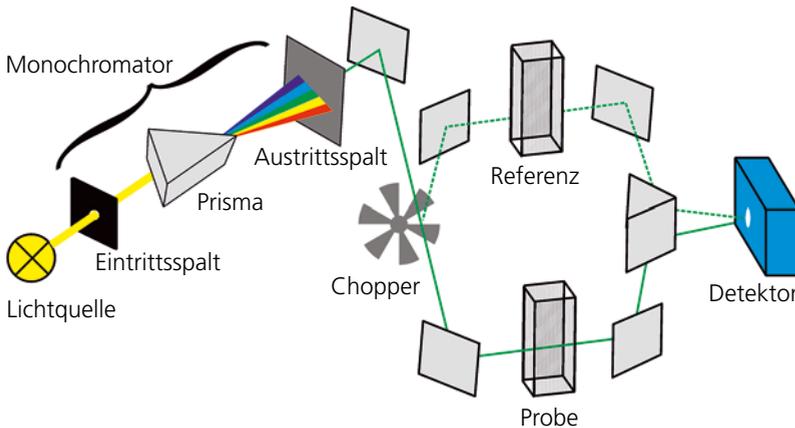
$I_0$  bzw.  $I$     Intensität des ein- und ausfallenden Lichtes

$A$              Absorbanz (auch Extinktion)

$\epsilon$              Molarer Absorptionskoeffizient (auch Extinktionskoeffizient genannt) in  $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ : Stoffkonstante, die aber von der Wellenlänge abhängt

$c$              Konzentration des Stoffes in der Lösung in mol/L

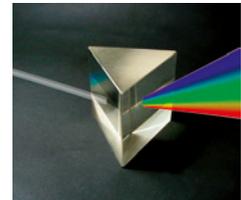
$d$              Schichtdicke = Breite der Küvette in cm = Länge des Lichtweges durch die Probe



**Abbildung 1.19:** Schematischer Aufbau eines Spektralphotometers. Licht bestimmter Wellenlänge wird abwechselnd durch die Probe und eine Referenz geleitet. Aus dem Verhältnis der Intensitäten lassen sich Rückschlüsse auf die Menge und Art der Probe ziehen.

Die Messung der Strahlungsintensitäten erfolgt bei der UV-Vis-Spektroskopie mit einem **Spektralphotometer** (► Abbildung 1.19), das üblicherweise aus den folgenden Bauteilen besteht.

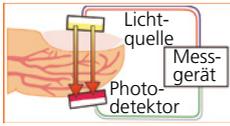
- **Lichtquelle:** Zum Beispiel Wolframlampe oder Halogenlampe für sichtbaren Bereich, Deuteriumlampe für UV-Bereich.
- **Linse** bzw. **Kollimatorspiegel:** Ausblendung eines Strahlenbündels bzw. Zusammenfassung des Lichtes zu einem Strahlenbündel.
- **Prisma:** Erzeugt aus dem einfallenden polychromatischen weißen **Licht** (Gemisch aus vielen Wellenlängen) monochromatisches Licht (Licht einer Wellenlänge). Durch Drehung des Prismas lässt sich die gewünschte Wellenlänge einstellen, ebenso kann auch der gesamte Wellenlängenbereich abgefahren werden.
- **Rotierender Spiegel** („Chopper“): Teilung des Strahlenbündels in Proben- und Referenzstrahl, Licht wird abwechselnd durch Referenz- und Probenkuvette geschickt.
- **Probenkuvette, Referenzkuvette:** Enthält Probe (liefert Intensität  $I$ ) und Referenz (liefert Intensität  $I_0$ , Kompensation von Fehlern, die durch die Eigenabsorption des Lösemittels, Reflexion von Licht an der Kuvette und Streuung des Lichts in der Kuvette entstehen). Die Kuvetten bestehen aus Glas für den sichtbaren Bereich bzw. aus Quarzglas für den UV-Bereich.
- **Gitterspiegel:** Führt die beiden Lichtstrahlen (Referenz und Probe) wieder zusammen.
- **Detektor:** Umwandlung der elektromagnetischen Strahlung in ein elektrisches Signal (zum Beispiel Photozelle, Photodiode, Photomultiplier).
- **Anzeigegerät, PC:** Berechnung und Anzeige der Absorption aus  $I$  und  $I_0$ , Registrierung des Spektrums, Steuerung des Spektrometers, Software zur Auswertung und Ausgabe der Ergebnisse.



Prisma

© Prof. Dr. Hans Josef Paus, 2.  
Physikalisches Institut, Universität  
Stuttgart

**AUS DER MEDIZINISCHEN PRAXIS**  
**Medizinische Anwendungen der Photometrie**



Pulsoxymetrie

Die **Pulsoxymetrie** ist ein Verfahren zur nichtinvasiven Ermittlung der Sauerstoffsättigung des Blutes (=  $S_{aO_2}$ ) durch Messung der Lichtabsorption bzw. der Lichtemission bei Durchleuchtung der Haut (perkutan). Die Messung erfolgt mit einem aufsteckbaren Clip an einem leicht zugänglichen Körperteil, vorzugsweise an einem Finger, Zeh oder am Ohrläppchen.

Grundlage ist hierbei die Tatsache, dass sauerstoffreiches und -armes Blut eine unterschiedliche Farbe aufweisen (Oxyhämoglobin = „rot“ bzw. Desoxyhämoglobin = „blau“) (► Kapitel 8). Zur Bestimmung der Sauerstoffsättigung wird die Absorption bei zwei verschiedenen Wellenlängen gemessen, bei denen sich die Absorptionscharakteristika von Oxyhämoglobin und Desoxyhämoglobin deutlich unterscheiden. Genau genommen wird lediglich das Intensitätsverhältnis dieser beiden Absorptionen gemessen und erst durch den Vergleich dieses Quotienten mit empirisch ermittelten Werten einer Kalibrierungskurve (empirische Eichung) erhält man die Sauerstoffsättigung. Diese liegt im Normalfall bei 94 bis 98 Prozent. Um die Hintergrundabsorption durch das Gewebe, Knochen oder auch das venöse Blut herauszufiltern, werden nur die Absorptionsschwankungen durch den Pulschlag als Messgrundlage verwendet.



© Ferdinand Menzl Medizintechnik GmbH, Wien, Österreich

**Reflexionsphotometrie**

Auf dem Prinzip der **Reflexionsphotometrie** beruht das als Reflotron® bekannte Analysensystem zur Bestimmung von Parametern der klinischen Chemie aus Blut, Serum oder Plasma. Hierfür wird zum Beispiel ein Tropfen Blut auf einen Teststreifen gegeben, der mit bestimmten im Blut vorhandenen Stoffen wie zum Beispiel Glucose eine (meist enzymatische) Farbreaktion eingeht. Die auftretende Verfärbung wird dann mit einem Photometer ausgewertet und erlaubt eine schnelle und quantitative Bestimmung von Substanzen wie zum Beispiel Glucose, Cholesteroll, Triglyceride, Leberenzyme, Harnstoff, Harnsäure, Hämoglobin, Bilirubin oder Kreatinin.

**Heilen durch Licht und Wärme**

Therapie mit Licht nutzt die Wirkung von elektromagnetischer Strahlung verschiedener Wellenlängen und Beleuchtungsstärken.



Reflotron®  
 © Roche Deutschland Holding GmbH, Grenzach-Wyhlen

Die dunklen Wintermonate führen bei manchen Menschen zu Depressionen, oft auch Winter-Blues genannt. Hier kann unter Umständen der Einsatz von hellem Kunstlicht, welches Sonnenlicht des kurzen oder mittleren Wellenlängenbereichs entspricht (blaues, grünes, gelbes Licht, ca. 400 bis 600 nm; sogenannte **Tageslichtlampe**) und eine hohe Beleuchtungsstärke von 2500 bis 10 000 Lux besitzt, in Frage kommen. Die **innere Uhr**, die den **Schlaf-Wach-Rhythmus** steuert und dessen wichtigster Taktgeber das Sonnenlicht ist, durchläuft in etwa einen 24-Stunden-Zyklus. Ein Schlüsselhormon ist dabei **Melatonin** (► Kapitel 11.4.3, Tabelle 11.2), das sog. Schlafhormon. Es wird im Gehirn vom Hypothalamus ausgeschüttet. Auslöser ist Licht, das auf bestimmte Rezeptoren in der Netzhaut des Auges trifft. Der Melatoninspiegel ist bei Dunkelheit hoch und erreicht sein Maximum etwa um 3 Uhr nachts. Dies ist aber auch abhängig vom Chronotyp, das heißt, ob man zu den Lerchen oder Eulen gehört. Der Chronotyp ist tatsächlich genetisch festgelegt und man hat selbst nur wenig Einfluss darauf. Er kann sich im Laufe

des Lebens aber auch ändern. Gegenspieler des Melatonins ist das Glucocorticoid Cortisol. Dieses Stresshormon aus der Gruppe der Steroide wird in den frühen Morgenstunden ausgeschüttet, lässt den Blutzucker ansteigen und liefert damit dem Körper Energie für den Start in den Tag. Werden die Tage kürzer oder gerät der Schlaf-Wach-Rhythmus zum Beispiel durch Schichtarbeit aus dem Gleichgewicht, wird die Produktion von Melatonin gesteigert. Gleichzeitig sinkt der Serotoninspiegel, denn der Körper wandelt Serotonin in Melatonin um. Eine **Lichttherapie** kann nun dieses Ungleichgewicht positiv beeinflussen. Für die Erforschung der inneren Uhr wurde übrigens 2017 der Nobelpreis für Medizin an J. C. Hall, M. Rosbash und M. W. Young vergeben.

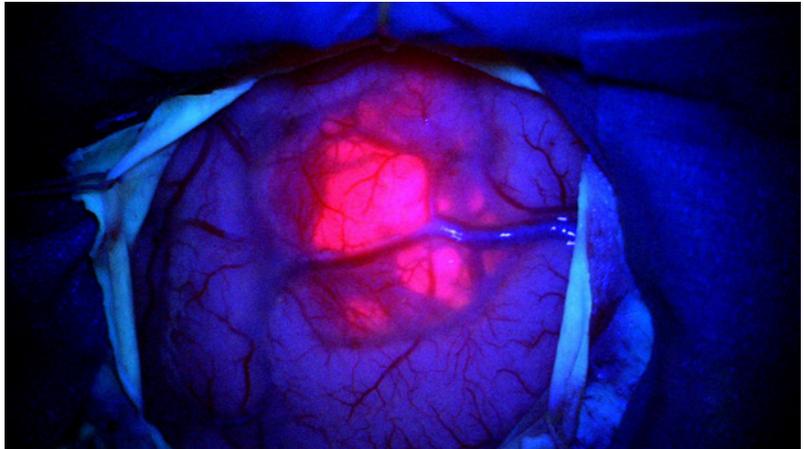
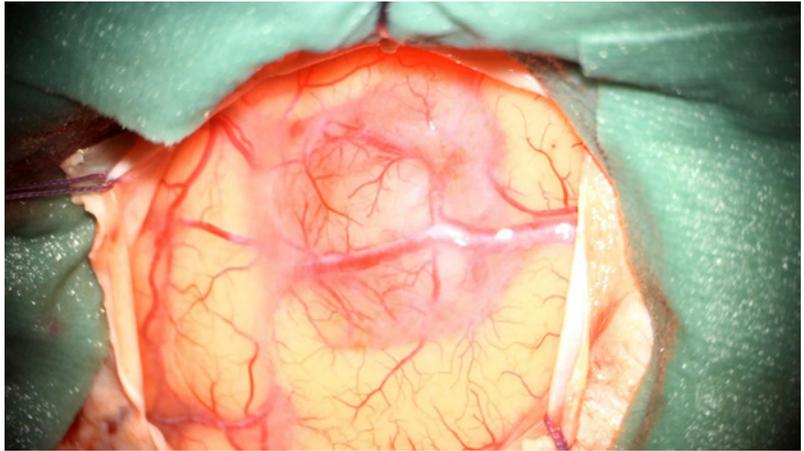
Eine **Lichttherapie** wird auch bei Neugeborenen angewendet, wenn diese eine **Gelbsucht (Neugeborenen-Ikterus)** aufweisen, die länger oder stärker ist, als es üblicherweise nach der Geburt der Fall sein sollte. Hierbei steigt der Bilirubin-Spiegel im Blut so stark an, dass Schädigungen des Gehirns die Folge sein können. Bilirubin ist Abbauprodukt des roten Blutfarbstoffs Häm. Es wird nach Kopplung an Glucuronsäure (► Kapitel 12.3) in der Leber über den Darm ausgeschieden. Das Baby wird meist mit Blaulicht (ca. 450–475 nm) bestrahlt, was den Abbau von Bilirubin zu wasserlöslichen Formen beschleunigt, die direkt ohne vorherige Kopplung an Glucuronsäure ausgeschieden werden.

UV-A- und UV-B-Strahlen sind, wie fast jeder weiß, natürlich auch für die Bräunung der Haut verantwortlich. Dies dient jedoch nicht, wie viele Werbeslogans von Sonnenstudios suggerieren, dazu, den Menschen attraktiver und selbstbewusster zu machen, sondern es handelt sich um einen Schutzmechanismus der Haut vor den schädigenden Strahlen der Sonne. Treffen **UV-Strahlen** auf die Haut, so verdickt sich die obere Hornschicht durch die energiereicheren UV-B-Strahlen; es bildet sich die sogenannte Lichtschwiele, die die Haut vor der Sonne schützt. Dringen die Strahlen weiter in die Haut vor, so werden in tieferen Hautschichten die Melanin-Pigmente, unter anderem aus der Aminosäure Tyrosin ► (Kapitel 13.2) gebildet, die Haut wird braun. Das polymere Molekül Melanin, dessen Struktur tatsächlich noch nicht bis ins letzte Detail aufgeklärt ist, übt seine Schutzwirkung dadurch aus, dass es sich in der Zelle quasi wie ein Schutzschild um die DNA legt und durch Absorption der Strahlung und deren Umwandlung in Wärme vor strahlungsbedingten Schäden des Erbgutes schützt. Der Schutz ist aber zeitlich begrenzt. Je nach Hauttyp hält er nur einige Minuten bis Stunden. Zu hohe UV-B-, aber auch UV-A-Strahlung führt bei zu langer Exposition zu Sonnenbrand und zu Hautkrebs. Eine sogenannte „gesunde“ Bräune, egal ob durch Sonne oder Solarium, gibt es daher nicht.

UV-A-Strahlung wird ebenfalls bei der **PUVA (Psoralen plus UV-A)** eingesetzt. Dabei wird die Haut zunächst mit einem **Lichtsensibilisator** (Psoralen) behandelt, anschließend erfolgt die Bestrahlung mit UV-A-Licht. Psoralen kann auch oral appliziert werden (systemische PUVA-Therapie). Die lokale (topische) PUVA-Therapie findet Anwendung bei Psoriasis und der Knötchenflechte (Lichen ruber), die systemische bei chronisch-akutem T-Zell-Lymphom und Vitiligo. Psoralen ist Inhaltsstoff verschiedener Pflanzen. Es sensibilisiert die Haut für Sonnenlicht und UV-Strahlung, sodass die Dosis der Strahlung gesenkt werden kann.

Die PUVA-Therapie ist eine sogenannte **photodynamische Therapie (PDT)**. Hierunter versteht man Behandlungen mit Licht, meist Rotlicht oder Tageslicht, in Kombination mit Photosensibilisatoren. Die PDT wird zum Beispiel zur Behandlung oberflächiger Hautkrebsformen und ihrer Vorstufen eingesetzt. Als Photosensibilisator bzw. als eine Vorläufersubstanz für einen solchen wird häufig eine Aminosäure,

die **5-Aminolävulinsäure (5-ALA)** als Creme oder über Pflaster auf die betroffenen Stellen aufgetragen oder auch oral oder intravenös verabreicht. 5-ALA reichert sich in Tumorzellen stärker an als in gesunden Zellen und wird dort zu **Protoporphyrin IX (PPIX)** umgesetzt. PPIX nimmt Lichtenergie von Licht der Wellenlänge 635 nm auf und überträgt sie auf Sauerstoff, der dadurch zu hochreaktivem und toxischem Singulett-Sauerstoff  $^1\text{O}_2$  angeregt wird. Dieser zerstört die kranken Hautzellen. PPIX ist als Vorläufer von Häm auch ein körpereigener Stoff. Es fluoresziert unter Bestrahlung mit Licht von 440 nm rot. Dieses Phänomen nutzt man in der Neurochirurgie (**Fluoreszenzgesteuerte Tumorresektion**) von bösartigen Tumoren (malignen Gliomen), um deren Ränder von gesundem Hirngewebe deutlicher unterscheiden zu können. Hierfür wird 5-ALA ca. 3 Stunden vor der Operation oral eingenommen.



**Abbildung 1.20:** Blick auf einen Hirntumor nach Gabe von 5-ALA. Oben normale Beleuchtung, unten Beleuchtung mit blauem Licht. Hier färben sich das Tumorgewebe rot und das Übergangsgebiet zu gesundem Gewebe pink.

© Universitätsklinik für Neurochirurgie, Inselspital Bern

Auch IR-Strahlung (780 nm–1 mm) kann zu Heilzwecken, zum Beispiel bei Schmerzen des Bewegungsapparates eingesetzt werden. Sie ist ein Teilbereich der **Thermotherapie** (Wärmetherapie). Da insbesondere die kürzerwellige IR-A-Strahlung (780–1400 nm) 5 bis 6 mm tief in das bestrahlte Gewebe eindringen kann und dabei kaum absorbiert wird, werden auch durchblutete Bereiche der Haut erreicht und die lokale Blutzirkulation gesteigert. IR-B- (1400–3000 nm) und IR-C- (3000 nm–1 mm) Strahlung dagegen wird in den oberen Schichten der Haut absorbiert und führt dort durch Reizung der Wärmerezeptoren eher zu Überhitzung und Schmerzempfinden.

### ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel haben wir Folgendes über den Aufbau der Materie gelernt:

- Materie besteht aus Atomen. Chemische Elemente enthalten nur Atome einer Sorte; chemische Verbindungen dagegen weisen mindestens zwei verschiedene Sorten Atome in einem definierten Zahlenverhältnis auf.
- Atome wiederum bestehen aus einem Atomkern, der aus Protonen und Neutronen besteht und nahezu die gesamte Masse des Atoms enthält. Die wesentlich größere Elektronenhülle trägt nicht zur Masse bei, ihr Aufbau ist aber entscheidend für die chemischen Eigenschaften eines Atoms.
- Ein Atom wird charakterisiert durch die Ordnungszahl  $Z$  (= Zahl der Protonen = Zahl der Elektronen; sie bestimmt, um welches chemische Element es sich handelt) und die Massenzahl  $A$  (= Anzahl der Protonen plus Neutronen).
- Atome desselben Elementes mit unterschiedlicher Neutronen- und damit Massenzahl nennt man Isotope. Die chemischen Eigenschaften von Isotopen sind aber weitgehend identisch.
- Bei bestimmten Isotopen insbesondere von schweren Atomen sind die Atomkerne instabil und zerfallen unter Aussendung charakteristischer Strahlung in andere Isotope. Diese Radioaktivität kann man sich sowohl in der medizinischen Diagnostik als auch in der Therapie zunutze machen.
- Die Elektronenhülle weist eine Schalenstruktur auf, bei der sich die Elektronen nur in bestimmten Orbitalen befinden. Orbitale können sich in ihrem Abstand vom Kern, ihrer Gestalt und ihrer räumlichen Orientierung unterscheiden. Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einer Stelle zu finden, ist gleich dem Quadrat des dortigen Orbitalwertes.
- Die Orbitale werden entsprechend ihrer energetischen Abfolge mit Elektronen besetzt. Die daraus resultierende Verteilung der Elektronen in der Elektronenhülle (Elektronenkonfiguration) bestimmt die chemischen Eigenschaften des Elements, wobei im Wesentlichen die Anzahl und die Verteilung der Elektronen auf der äußersten Schale (Valenzelektronen) ausschlaggebend sind.

- Da sich aufgrund der Schalenstruktur der Elektronenhülle regelmäßig gleiche Valenzelektronenkonfigurationen ergeben, wiederholen sich auch die chemischen Eigenschaften der Elemente periodisch. Fasst man Elemente mit analogen Valenzelektronenkonfigurationen zu untereinanderstehenden Gruppen zusammen, ergibt sich das Periodensystem der Elemente. Aus der Stellung eines Elementes im Periodensystem der Elemente lassen sich daher seine chemischen Eigenschaften abschätzen.
- Von den dort aufgeführten ca. 110 bekannten chemischen Elementen spielen aber nur sehr wenige in lebenden Organismen eine wichtige Rolle (vor allem C, H, O, N, Ca, P, Na, K, Cl, Mg, S). Spurenelemente, die nur in geringen Mengen im Körper vorkommen, sind essenziell und ihr Mangel kann zu schweren Krankheiten oder biologischen Fehlfunktionen führen.
- Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie (Spektroskopie) kann man zur Identifizierung der Art, Struktur und Konzentration von Stoffen nutzen. Für die quantitative Analyse ist das Lambert-Beer'sche Gesetz wichtig:

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

## Übungsaufgaben

- 1 Welche Kennzahl bestimmt den Aufbau des Periodensystems der Elemente?
- 2 Wie viele Außenelektronen (= Valenzelektronen) bzw. Elektronen insgesamt besitzen die Elemente N, S, K, Cl?
- 3 Geben Sie die Elektronenkonfigurationen der folgenden Elemente an: Natrium Na, Neon Ne, Kohlenstoff C und Stickstoff N.
- 4 Wodurch unterscheiden sich Isotope voneinander und wie unterscheiden sie sich in ihren chemischen Eigenschaften?
- 5 Wie viele Elektronen, Protonen und Neutronen enthalten die folgenden Isotope:  
 ${}^1_1\text{H}$     ${}^{35}_{17}\text{Cl}$     ${}^{32}_{15}\text{P}$     ${}^{235}_{92}\text{U}$ .
- 6 Welche Elektronenkonfigurationen besitzen diese Elemente?
- 7 Das in der Medizin häufig eingesetzte Radioisotop  ${}^{99m}\text{Tc}$  hat eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 6$  Stunden. Wie viel Prozent des Isotops sind nach 24 Stunden bereits zerfallen?
- 8 Durch wie viele Quantenzahlen ist ein Atomorbital charakterisiert? Wie heißen diese und welche (vereinfachte) Bedeutung haben sie?
- 9 Manche Atomkerne sind instabil und zerfallen spontan durch Aussendung von Strahlung (= Radioaktivität). So wandelt sich im radioaktiven Kohlenstoffisotop  ${}^{14}\text{C}$  im Kern ein Neutron unter Aussendung eines Elektrons in ein Proton um ( $\beta$ -Zerfall). Welches Element entsteht hierbei?
- 10 Entscheiden Sie, ob folgende Aussagen richtig oder falsch sind.
  - a) Die Anzahl der Neutronen entspricht der Ordnungszahl.
  - b) Der Atomradius nimmt von links nach rechts innerhalb einer Periode im Periodensystem zu, da die Anzahl der Protonen und Elektronen zunimmt.
  - c) In der Regel nimmt die Dichte der Metalle im Periodensystem von links nach rechts zu.
- 11 Ein Element „E“ wird folgendermaßen charakterisiert:  ${}^{35}_{17}\text{E}$ .
  - a) Wie heißt das Element?
  - b) Wie viele Elektronen hat das Element?
  - c) Wie viele Neutronen hat das Element?
  - d) Wie viele Protonen hat das Element?
- 12 Erklären Sie das Zustandekommen der Linienspektren von Atomen in einer heißen Flamme („Flammenfärbung“).
- 13 Wie hoch ist die Konzentration (in mol/L) eines Stoffes A in einer Küvette mit der Schichtdicke  $d = 30$  mm, wenn bei 345 nm eine Absorbanz von  $A = 0,59$  gemessen wurde und der molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  bei dieser Wellenlänge  $\epsilon = 1053 \text{ cm}^2/\text{mol}$  beträgt?
- 14 Für die Beurteilung der Wirkung ionisierender Strahlung auf den menschlichen Körper ist die Äquivalentdosis eine wichtige Größe. In welcher Einheit wird sie angegeben?
- 15 Einem Patienten wird im Rahmen einer Untersuchung ein radioaktiver Arzneistoff appliziert. Die physikalische  $HWZ_{\text{phys}}$  beträgt 5 Stunden, die biologische  $HWZ_{\text{biol}}$  10 Stunden. Nach wie vielen Stunden ist die Menge an radioaktivem Arzneistoff im Körper auf etwa  $1/8$  abgesunken?
- 16 Ein Arzneistoff besitzt bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 600$  nm einen molaren Absorptionskoeffizienten von  $\epsilon = 40 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Dieser Arzneistoff soll mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie auf seinen Gehalt hin überprüft werden. Hierzu wird eine Lösung des Arzneistoffes im Verhältnis  $1 : 800$  verdünnt und bei  $\lambda = 600$  nm gegen eine Kontrolllösung, die nur das Lösemittel enthält, vermessen. Die Schichtdicke beträgt 1 cm. Wie hoch ist die Konzentration des Arzneistoffes in der unverdünnten

Ausgangslösung (in mmol/L), wenn die Absorbanz  $A = 0,4$  beträgt?

- 17** Eine radioaktive Substanz mit der  $HWZ = 2$  Monate wurde im Labor verschüttet. Wie viel der ursprünglichen Radioaktivität (in Bruchteilen der ursprünglichen Menge) verbleibt nach einem Jahr noch, wenn die Substanz nicht entfernt wurde?

Die Lösungen zu den Übungsaufgaben finden Sie im Anhang. Die ausführlichen Lösungen zu diesem Buchkapitel finden Sie auf der Website zum Buch unter <http://www.pearson.de>. Sie finden dort auch ein Bonuskapitel »Mathematische Grundlagen« sowie ergänzende Tabellen.

# Die chemische Bindung

---

# 2

2.1	Atomarer Aufbau von Stoffen.....	61
2.2	Die Edelgasregel.....	61
2.3	Die Ionenbindung.....	63
2.4	Die Metallbindung.....	69
2.5	Die kovalente Atombindung.....	72
2.6	Die polare Atombindung.....	79
2.7	Die koordinative Bindung.....	81
2.8	Vergleich der Bindungstypen.....	84
2.9	Vorhersage von Molekülstrukturen.....	85

### ■ FALLBEISPIEL Chemie in der Presse

Häufig findet man in der aktuellen Tagespresse Aussagen wie die folgende zur Wirkung von Kochsalz (NaCl) auf Unkraut im Rasen: „... Das Speisesalz bewirkt eine Umkehrosmose, bei der den einzelnen Zellen Wasser und damit die Lebensgrundlage entzogen wird; die Pflanze verwelkt. Da sich das Natriumchlorid in Natrium verwandelt, wirkt es zusätzlich als Dünger für den Rasen ...“ Zur Wirkung von Fluorid in Zahnpasta berichtet die Tagespresse hingegen: „... Fluor in Zahnpasta macht Zahnschmelz ganz natürlich härter ...“ Was ist an diesen im Alltag in ähnlicher Form gebräuchlichen Aussagen falsch?

### Erklärung

Beide Aussagen sind völlig falsch, was zum einen auf Unkenntnis bezüglich elementarer Grundlagen der Chemie, wie zum Beispiel den Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und einem Element oder einem Atom und einem Ion, zum anderen aber auch auf einer gewissen Achtlosigkeit im Ausdruck beruht.

Natriumchlorid (NaCl) ist ein aus Natriumkationen und Chloridanionen aufgebaute kristalliner Feststoff, der sich in Wasser löst, wobei hydratisierte (= mit einer Wasserhülle umgebene) und damit voneinander getrennte Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  entstehen. Die  $\text{Na}^+$ -Kationen wirken dann als Pflanzendünger. Aber NaCl oder  $\text{Na}^+$ -Kationen verwandeln sich sicherlich nicht beim Ausbringen auf den Rasen wie durch Zaubermagie in das Element Natrium (Na), ein hochreaktives Alkalimetall (► Kapitel 1.9). Dieses würde mit der Bodenfeuchtigkeit allerhöchstens äußerst heftig – Kraut und Unkraut sprengend – unter Bildung von Natronlauge reagieren, was dem Rasen sicherlich nicht sehr gut bekäme. Im zweiten Fall ist gemeint, dass Fluorid (nicht Fluor!) in Zahnpasta den Zahnschmelz härtet (► Kapitel 6.3).

Offensichtlich nehmen es viele nicht so genau mit den Unterschieden zwischen elementarem Natrium (Na) und dem Natriumkation ( $\text{Na}^+$ ) oder zwischen dem Element Fluor ( $\text{F}_2$ ), einem hochgiftigen Gas, das ganz sicher nicht Inhaltsstoff von Zahnpasta ist, und dem Fluoridanion ( $\text{F}^-$ ). Na und  $\text{Na}^+$  oder Fluorid und Fluor sind eben nicht identisch, sondern es handelt sich jeweils um unterschiedliche chemische Teilchen mit völlig anderen Eigenschaften. Begriffe wie Fluor-Zahnpasta oder Fluor-Prophylaxe sind demnach (chemisch gesehen) Unsinn und – wörtlich genommen – lebensgefährlich.

### LERNZIELE

Das Fallbeispiel zeigt, dass bestimmte Elemente in der Natur bevorzugt als Ionen und nicht als Atome vorkommen und dass sich die Eigenschaften von Atomen und Ionen ein und desselben Elementes drastisch unterscheiden. Genauso haben Moleküle meist völlig andere Eigenschaften als die Elemente, aus denen sie sich zusammensetzen. Um dies zu verstehen, muss man sich mit chemischen Bindungen beschäftigen. In diesem Kapitel werden wir daher lernen,

- dass Moleküle aus Atomen aufgebaut sind und wie man ihre Zusammensetzung und räumliche Struktur verstehen kann,
- dass es verschiedene Arten von chemischen Bindungen (ionisch, metallisch, kovalent) gibt und dass unterschiedliche Elemente miteinander unterschiedliche Bindungstypen bevorzugen,

- dass sich die Eigenschaften von Atomen bei der Ausbildung von chemischen Bindungen ändern,
- die Zusammensetzung von Salzen sowie ihre Benennung zu verstehen,
- dass kovalente Atombindungen polar sein können und dass es als Sonderfall koordinative Bindungen gibt,
- dass man die Bindungsverhältnisse in einem Molekül mithilfe der Lewis-Formeln anschaulich darstellen kann.

## 2.1 Atomarer Aufbau von Stoffen

Die Erfahrung zeigt, dass Elemente in der Natur bis auf wenige Ausnahmen (Edelgase = Gruppe 18 im Periodensystem) nicht atomar vorkommen. Offensichtlich ist es günstiger, durch die Wechselwirkung mit anderen Atomen stabile definierte **Moleküle** oder auch ausgedehnte Festkörper zu bilden. Beispielsweise gibt es keine einzelnen Stickstoff (N)-Atome in unserer Umwelt. Elementarer Stickstoff kommt stattdessen in Form von zweiatomigen  $N_2$ -Molekülen vor. In solchen Molekülen oder auch in Festkörpern werden die Atome durch eine **chemische Bindung** zusammengehalten. Es gibt drei Grundtypen der chemischen Bindung:

- Ionenbindung
- Metallische Bindung
- Kovalente Atombindung

Welche Art der Bindung Atome ausbilden und wie viele Atome sich zu einem Molekül zusammenlagern, hängt dabei von der Elektronenkonfiguration der beteiligten Atome ab, genauer der Anzahl ihrer **Valenzelektronen** (= Elektronen auf der äußersten Schale) (► Kapitel 1.7).

### EXKURS

#### H-Atome im Weltall

Wir erfahren im Folgenden, dass es auf der Erde keine freien H-Atome gibt, da diese sofort mit anderen Atomen chemische Bindungen eingehen. Wenn jedoch kein anderer Reaktionspartner zur Verfügung steht, dann sind auch einzelne H-Atome stabil. Im Weltall ist die Atomkonzentration so klein, dass ein H-Atom nur sehr, sehr selten ein anderes Atom trifft. Es gibt daher atomaren Wasserstoff (= H-Atome) im Weltall. Wird dieser durch elektromagnetische Strahlung angeregt (► Kapitel 1.11), so bilden sich leuchtende Gaswolken.

### MERKE

Moleküle sind definierte Teilchen, die aus mindestens zwei Atomen bestehen und durch eine chemische Bindung zusammengehalten werden.

### MERKE

Die Anzahl der Valenzelektronen bestimmt den Bindungstyp.



Leuchtender Gasnebel im Weltall

© Wikipedia: Orionnebel, NASA, ESA, M. Robberto (Space Telescope Science Institute/ESA) and the Hubble Space Telescope Orion Treasury Project Team, Baltimore, MD, USA

## 2.2 Die Edelgasregel

Die einzigen Elemente, die in der Natur in atomarer Form vorkommen, sind die Edelgase (Gruppe 18 im Periodensystem). Wir haben im vorigen Kapitel bereits gesehen (► Kapitel 1.9 und ► 1.10), dass Edelgasatome sehr stabil sind und es so gut wie keine chemischen Verbindungen der Edelgase mit anderen Elementen gibt. Einer Valenzelektronenkonfiguration  $ns^2$

### MERKE

Edelgaskonfiguration:  $ns^2$   $np^6$  bzw.  $1s^2$  (für die erste Schale)

$np^6$  (bzw.  $1s^2$  beim Helium) kommt anscheinend eine so große energetische Stabilität zu (**Edelgaskonfiguration**), dass die Edelgasatome kein Bestreben haben, mit anderen Atomen chemische Bindungen einzugehen. Bei dieser Valenzelektronenkonfiguration (und nur bei dieser) sind gerade alle äußeren Valenzorbitale mit jeweils zwei Elektronen doppelt besetzt. Die vollbesetzte äußere Schale der Edelgasatome ist also energetisch sehr günstig. Bei allen anderen Elementen haben die Atome keine vollbesetzten Valenzschalen. Die Beobachtung zeigt, dass diese Atome durch die Ausbildung von chemischen Bindungen mit anderen Atomen versuchen, ebenfalls eine Edelgaskonfiguration zu erreichen (**Oktettregel**).

Für Elemente der Gruppen 1, 2 und 13 bis 18 (Hauptgruppenelemente) gilt die **Oktettregel**, nach der sie in ihren Verbindungen bevorzugt acht Außenelektronen besitzen. Dies gilt insbesondere für die biologisch wichtigen Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N) (► Kapitel 1.9 und ► 1.10), die in chemischen Verbindungen niemals mehr als acht Außenelektronen zur Verfügung haben können.

### DEFINITION

#### Edelgasregel und Oktettregel

Alle Atome sind bestrebt, durch Ausbildung von chemischen Bindungen formal so viele Elektronen zur Verfügung zu haben wie die im Periodensystem davor oder dahinter liegenden Edelgase (Edelgasregel). Hauptgruppenelemente (Gruppen 1 bis 2 und 13 bis 18) haben demnach in den äußersten s- und p-Orbitalen acht Valenzelektronen: ein Oktett (von lateinisch: *octo* = acht).

Dies wird als **Oktettregel** bezeichnet und gilt für fast alle stabilen Verbindungen der Grundelemente C, N und O. Wasserstoff (H) bevorzugt allerdings zwei Außenelektronen im 1s-Valenzorbital. Für die Elemente ab der dritten Periode ist eine **Oktettaufweitung** möglich, sodass Abweichungen von der Oktettregel auftreten.

„Ich will ein Edelgas werden.“

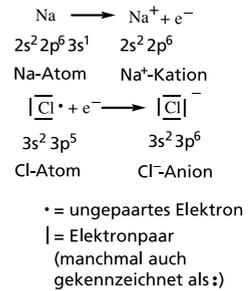
Bei Hauptgruppenelementen ab der dritten Periode ist hingegen eine **Oktettaufweitung** möglich, sodass die Oktettregel für diese Elemente nur noch eine Faustregel darstellt. Nebengruppenelemente (Gruppen 3 bis 12, ► Kapitel 8.5) bilden häufig Verbindungen mit 18 Valenzelektronen mit der Edelgaskonfiguration  $(n-1) d^{10} ns^2 np^6$  (**18-Elektronen-Regel**). Es gibt allerdings genügend Verbindungen, bei denen die Edelgasregel nicht erfüllt ist. Dennoch ist sie insgesamt hilfreich, um die Bindungssituation unterschiedlicher Verbindungen plausibel zu machen und die Zusammensetzung vieler Moleküle vorherzusagen.

Es gibt nun prinzipiell zwei Möglichkeiten, wie Atome Edelgaskonfiguration erreichen können. Atome können:

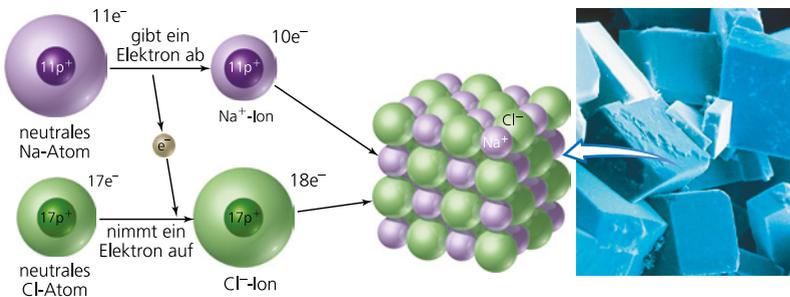
- durch Abgabe überschüssiger Elektronen oder Aufnahme weiterer Elektronen geladene Ionen bilden: **Ionenbindung** und **metallische Bindung**.
- Elektronen mit anderen Atomen gemeinsam nutzen: **kovalente Atombindung**.

## 2.3 Die Ionenbindung

Betrachten wir zum Beispiel die vier Elemente Natrium, Chlor sowie die beiden Edelgase Neon und Argon und deren Elektronenkonfigurationen. Die Edelgase Neon und Argon besitzen jeweils acht Außenelektronen auf der zweiten bzw. der dritten Schale und weisen somit eine abgeschlossene äußere Schale auf (Ne:  $1s^2 2s^2 2p^6$ ; Ar:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ). Natrium weist nur ein einzelnes Elektron auf der äußeren, der dritten Schale auf ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 = [\text{Ne}] 3s^1$ ), wohingegen Chlor sieben Außenelektronen hat ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ ). Während die Edelgase mit sich und ihrer abgeschlossenen äußeren Valenzschale vollständig zufrieden sind und daher atomar vorkommen, sind sowohl Chlor als auch Natrium hochreaktive Elemente, die in der Natur elementar gar nicht vorkommen (► Kapitel 1.9). Chlor ist zum Beispiel ein sehr giftiges Gas, das im Ersten Weltkrieg als chemischer Kampfstoff eingesetzt wurde. Miteinander reagieren Chlor und Natrium explosionsartig unter Freisetzung großer Energiemengen (► Abbildung 2.1► und ► Abbildung 2.2). Dabei wird eine neue chemische Verbindung gebildet, das Natriumchlorid (NaCl). Was ist passiert?



Achtung: Bei dieser Schreibweise wird nicht zwischen s- und p-Orbitalen unterschieden.



**Abbildung 2.1:** Bildung eines NaCl-Kristalls durch Reaktion von Natrium mit Chlor. Durch Elektronenübertragung von einem Natriumatom auf ein Chloratom entstehen entgegengesetzt geladene Ionen, das Na<sup>+</sup>-Kation und das Cl<sup>-</sup>-Anion. Die entgegengesetzt geladenen Ionen lagern sich dann zu einem ausgedehnten Ionenkristall (Kochsalz) zusammen.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Wenn das Natriumatom sein einzelnes 3s-Elektron abgibt, entsteht ein positiv geladenes **Kation** (Na<sup>+</sup>), das die gleiche Elektronenkonfiguration aufweist wie das im Periodensystem vor ihm stehende Edelgas Neon (► Kapitel 1.8). Umgekehrt kann das Chloratom durch Aufnahme eines weiteren Elektrons zu einem negativ geladenen **Anion** (Cl<sup>-</sup>) reagieren, das ebenfalls Edelgaskonfiguration aufweist und zwar die gleiche wie das im Periodensystem auf das Chlor folgende Edelgas Argon. Bei der Ionenbildung ändert sich übrigens die Größe der Teilchen (► Abbildung 2.1): Der Verlust des Valenzelektrons beim Übergang von Na zu Na<sup>+</sup> führt zu einer deutlichen Abnahme des Radius (Na: 186 pm versus Na<sup>+</sup>: 95 pm). Die verbliebenen Elektronen im Na<sup>+</sup>-Kation befinden sich auf weiter innen liegenden und damit kleineren Schalen. Die zuvor noch besetzte dritte Schale ist nach Abgabe des 3s-Elektrons leer und spielt für die Größe des Ions somit keine Rolle mehr. Zusätzlich sorgt die positive Überschussladung für eine stärkere Anziehung aller Elektronen, die sich

### MERKE

1 nm = 10<sup>-9</sup> m

1 pm = 10<sup>-12</sup> m,

eine ältere Einheit ist das Ångström

1 Å = 10<sup>-10</sup> m

daher näher am Kern aufhalten. Umgekehrt führt die Elektronenaufnahme im Chloridanion und die daraus resultierende negative Überschussladung zu einer stärkeren Abstoßung aller Elektronen; die Valenzschale weitet sich (Cl: 99 pm versus Cl<sup>-</sup>: 181 pm).

### MERKE

Ein Salz ist ein aus Ionen aufgebauter Festkörper.

Für den ersten Vorgang, die Ionisierung des Natriumatoms zum Natriumkation, muss Energie aufgewendet werden (**Ionisierungsenergie**). Die Ladungstrennung ist energetisch ungünstig, da ein negativ geladenes Elektron aus dem Anziehungsfeld des positiv geladenen Atomkerns entfernt wird. Bei der Bildung des Chloridanions wird hingegen Energie frei, die als **Elektronenaffinität** bezeichnet wird. Zwar stoßen die bereits vorhandenen Elektronen das neu hinzukommende Elektron ab, aber die ebenfalls vorhandene Anziehung durch den positiven Kern überwiegt. Die beiden entstandenen Ionen, das Natriumkation und das Chloridanion, ziehen sich als entgegengesetzt geladene Teilchen elektrostatisch an (= Coulomb-Wechselwirkung). Diese Wechselwirkung ist ungerichtet und führt dazu, dass jedes Natriumkation mehrere Chloridanionen anzieht und umgekehrt. Es entsteht ein ausgedehnter **Ionenkristall**, in dem Kationen und Anionen wechselseitig angeordnet sind und gegenseitig durch Coulomb-Wechselwirkungen zusammengehalten werden (► Abbildung 2.1). Man spricht von einem **Salz**. Diese gegenseitige Anziehung von Kationen und Anionen im **Salzkristall** ist letztendlich die energetische Triebkraft für die Ionenbildung (= **Gitterenergie**). Im Kristall ist jedes Natriumion von sechs Chloridanionen umgeben und umgekehrt. Die chemische Formel NaCl entspricht somit nur einer Formeleinheit, also dem relativen Zahlenverhältnis von Na<sup>+</sup> zu Cl<sup>-</sup> im Kristall. Es liegen keine definierten NaCl-Einheiten im Kristall vor. Die chemische Formel NaCl bringt den ionischen Aufbau der Verbindung leider nicht zum Ausdruck. Im NaCl liegen keine Na-Atome und Cl-Atome mehr vor.

### MERKE

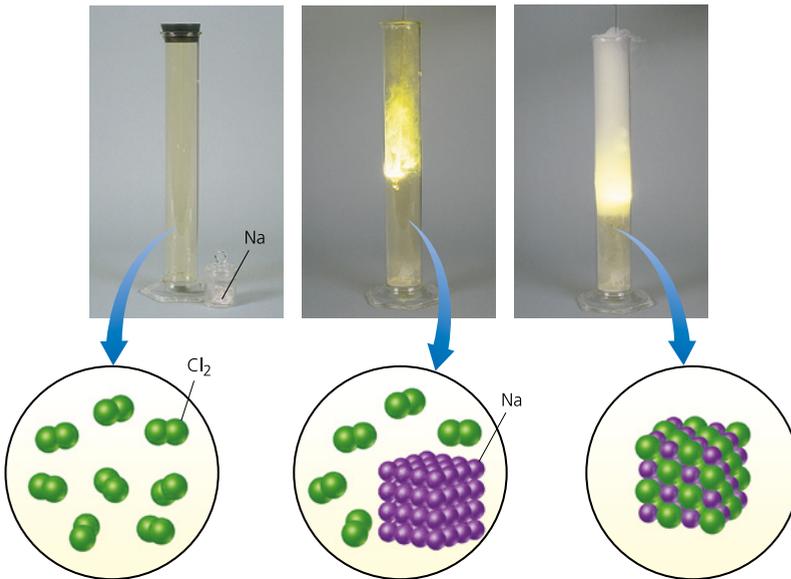
Chemische Reaktion = Umwandlung von Stoffen in neue Stoffe mit neuen Eigenschaften

Wichtig ist, sich zu vergegenwärtigen, dass die durch die Elektronenabgabe und -aufnahme entstandenen Natriumkationen und Chloridanionen völlig andere Eigenschaften aufweisen als die ursprünglichen Atome. Es hat eine **chemische Reaktion** stattgefunden, bei der ein neuer Stoff (Natriumchlorid) mit gänzlich anderen Eigenschaften entstanden ist (► Abbildung 2.2). Mehr zu chemischen Reaktionen werden wir in ► Kapitel 5 lernen.

### MERKE

Metall + Nichtmetall  
→ Salz

Die Neigung von Atomen, durch Elektronenabgabe oder -aufnahme zu Ionen zu reagieren, ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Elemente, die im Periodensystem weit links stehen und die nur wenige Elektronen auf der äußersten Schale aufweisen, bilden durch Elektronenabgabe leicht Kationen. Diese Elemente besitzen eine niedrige Ionisierungsenergie, die immer positiv ist, also dem System zugefügt werden muss, um ein Elektron von dem Atom entfernen zu können. Leicht ionisierbar sind insbesondere die Metalle der ersten und zweiten Gruppe (Alkali- und Erdalkalimetalle). Elemente, die im Periodensystem weit rechts stehen und denen nur noch wenige Elektronen zur kompletten Auffüllung der äußeren Schale fehlen, bilden durch Elektronenaufnahme leicht Anionen (insbesondere die Chalkogene und Halogene, Gruppen 16 und 17). Diese Elemente besitzen eine hohe Elektronenaffinität.



**Abbildung 2.2:** Chemische Reaktionen führen zu neuen Stoffen. Bei der Reaktion von elementarem Chlor (giftiges, grünes Gas) mit Natrium (glänzendes, weiches Metall) entsteht Kochsalz (weißer Feststoff), ein aus  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen aufgebauter Salzkristall.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Im Gegensatz zur Ionisierungsenergie kann die Elektronenaffinität positiv sein (Energie wird bei der Elektronenaufnahme frei) oder negativ sein (Energie muss zugeführt werden, um ein Elektron an dem Atom zu halten). Da Elektronen aber immer nur übertragen werden können (Ausnahme: die Metallbindung; ► Kapitel 2.4), tritt die Bildung von Ionen typischerweise nur dann auf, wenn ein Metall mit niedriger Ionisierungsenergie mit einem Nichtmetall mit hoher Elektronenaffinität reagiert. Dann findet eine Elektronenübertragung vom Metall zum Nichtmetall statt, eine sogenannte Redoxreaktion (► Kapitel 7). Es bilden sich Ionen, die sich zu einem Salzkristall zusammenlagern.

Die Tendenz zur Ausbildung der Edelgaskonfiguration ist bei den Alkali- und Erdalkalimetallen sowie bei den Halogenen so stark ausgeprägt, dass diese Elemente in der Natur fast ausschließlich in Salzen, das heißt als Kationen ( $\text{M}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$ ) und Anionen ( $\text{Hal}^-$ ), vorkommen! Die Zusammensetzung (= Formeleinheit) eines gebildeten Salzes lässt sich, zumindest bei **binären Salzen**, die nur aus einem Kation und einem Anion bestehen, sehr einfach aus der Zahl der Elektronen ableiten, die vom Metall abgegeben und vom Nichtmetall aufgenommen werden. Diese müssen jeweils übereinstimmen, da das Salz als Ganzes elektrisch neutral sein muss. Und die Zahl der von jedem Element abgegebenen und aufgenommenen Elektronen ergibt sich letztendlich aus der Stellung des Elementes im Periodensystem.

Beispiele für binäre Salze:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$

- Alkalimetalle (1. Gruppe):  $M^+$ , Abgabe des *einen* Elektrons der äußersten Schale; Ladung +1
- Erdalkalimetalle (2. Gruppe):  $M^{2+}$ , Abgabe der *beiden* Elektronen der äußersten Schale; Ladung +2
- Chalkogene (16. Gruppe):  $Chal^{2-}$  oder  $Y^{2-}$ , Aufnahme von zwei Elektronen zum Erreichen der Edelgaskonfiguration; Ladung -2
- Halogene (17. Gruppe):  $Hal^-$  oder  $X^-$ , Aufnahme eines Elektrons zum Erreichen der Edelgaskonfiguration; Ladung -1

Allerdings ist die Aufnahme eines zweiten Elektrons bei den Chalkogenen energetisch ungünstig, da ein bereits negativ geladenes Anion noch eine zweite negative Ladung aufnehmen muss. Die Anziehung durch den Atomkern reicht nicht mehr aus, um die Abstoßung durch die anderen Elektronen zu kompensieren. Die Bildung zum Beispiel von  $O^{2-}$ -Ionen findet daher nur statt, wenn gleichzeitig durch die Wechselwirkung mit einem Kation ein Ionenkristall gebildet wird. Die freiwerdende Gitterenergie liefert dann die für die zweite Elektronenaufnahme des O<sup>-</sup>-Anions, also die Bildung des  $O^{2-}$ -Ions notwendige Energie.

Einige in der Medizin eingesetzte Salze sind in ► Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Summenformel	Name (Trivialname)	Anwendung
NaCl	Natriumchlorid (Kochsalz)	Bestandteil von Elektrolytlösungen (zum Beispiel Ringer-Lösung) für Infusionen (Kapitel 4.10)
KI	Kaliumiodid	Bei Iodmangel, Prophylaktikum bei Reaktorunfällen
NaHCO <sub>3</sub>	Natriumhydrogencarbonat (Natron)	Antacidum bei metabolischer Acidose, bei Vergiftungen mit sauren Arzneistoffen (Kapitel 6)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumcarbonat (Soda)	Badezusatz, Putzmittel im Haushalt
MgSO <sub>4</sub>	Magnesiumsulfat (Bittersalz)	Laxans (Abführmittel)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat (Glaubersalz)	Laxans
BaSO <sub>4</sub>	Bariumsulfat	Röntgenkontrastmittel (Kapitel 4.9)
CaSO <sub>4</sub>	Calciumsulfat (Gips)	Früher in Gipsverbänden (heutzutage bestehen Stützverbände in der Regel aus Kunststoffen)
AgNO <sub>3</sub>	Silbernitrat (Höllenstein)	Antiseptikum, Ätzmittel zur Warzenentfernung
CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat (Kalk)	Antacidum
NaF	Natriumfluorid	Zur Kariesprophylaxe (Kapitel 6.3), bei Osteoporose
FeSO <sub>4</sub>	Eisen(II)-sulfat	Therapie von Eisenmangelzuständen (Kapitel 8.9)
KClO <sub>4</sub>	Kaliumperchlorat	Iodinationshemmer (bei Hyperthyreose)

Summenformel	Name (Trivialname)	Anwendung
KOCl	Kaliumhypochlorit („Eau de Javel“)	Als Bleich- und Desinfektionsmittel zum Beispiel auch für Schwimmbäder (Kapitel 7.3)
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat	Desinfektionsmittel (Kapitel 7.3)
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lithiumcarbonat	Antidepressivum
NaNO <sub>2</sub>	Natriumnitrit	Pökelsalz, Antidot bei Cyanid-Vergiftungen (Kapitel 8.6)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Natriumthiosulfat	Antidot bei Cyanid-Vergiftungen (Kapitel 8.6)
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Arsen(III)-oxid (Arsenik)	Zur Behandlung einer bestimmten Leukämieform nach Versagen der Standardtherapie (Trisenox®)
4[BiNO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ], BiO(OH)	Schweres Basisches Bismut(III)-nitrat, Bismutoxidnitrat	In Kombination mit Antibiotika und Protonen-pumpenhemmern zur Eradikation von <i>Helicobacter pylori</i> Infektionen des Magens; verwendet werden auch Komplexe aus Bismut und Citrat (Bismutcitratkalium, Bismutcitratdihydroxid)
Ca(OH) <sub>2</sub>	Calciumhydroxid	Zur desinfizierenden Einlage im Wurzelkanal oder zur Karies profunda Therapie (Vitalerhaltung der Zahnpulpa)
NaOCl	Natriumhypochlorit	Desinfektion des Wurzelkanals
ZnO	Zinkoxid	Zinkoxid-Eugenolzemente als provisorische Verschlussmaterialien und zum provisorischen Einsetzen von Kronen und Brücken, Zinkoxidphosphatzement zum Zementieren von Kronen und Brücken in der Mundhöhle  Zusatz zu Salben, Cremes, Pudern bei Hautkrankheiten

**Tabelle 2.1:** Gebräuchliche in der Medizin und im Alltag eingesetzte Salze

Der Aufbau der Ionenkristalle aus sich gegenseitig anziehenden Kationen und Anionen ist für die charakteristischen **Eigenschaften der Salze** verantwortlich:

- Hoher Schmelz- und Siedepunkt, da in Kristallen durch die weitreichenden und ungerichteten elektrostatischen Wechselwirkungen ein sehr stabiler Verbund über den gesamten Kristall entsteht.
- Nichtleitend im Kristall, aber stromleitend in der Schmelze oder in Lösung: Den Ladungstransport bewirken die in der Schmelze oder Lösung vorliegenden freien Ionen (Leiter 2. Ordnung). Im Kristall sitzen alle Ionen auf genau definierten Gitterplätzen und sind daher nicht frei beweglich.
- Ionenkristalle sind oft farblos, da die Valenzelektronen in den Ionen meist stark gebunden sind und nur durch Photonen höherer Energie als die des sichtbaren Lichtes angeregt werden können.
- Hart und spröde: Beim Verschieben der Gitterebenen gegeneinander zerplatzt der Kristall, da gleichgeladene Ionen übereinander zu liegen kommen, die sich gegenseitig abstoßen (► Abbildung 2.3).

#### MERKE

Bewegliche Elektronen in Metallen  
= Leiter 1. Ordnung  
Bewegliche Ionen  
= Leiter 2. Ordnung

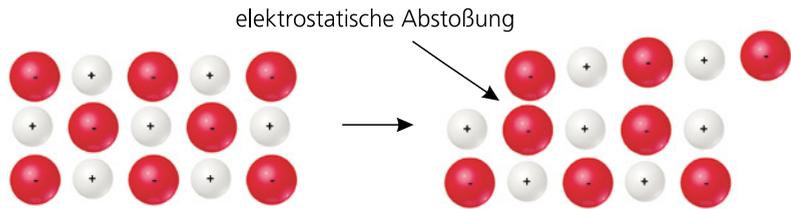


Abbildung 2.3: Salze sind spröde. Beim seitlichen Verschieben der Kristallebenen kommt es zu elektrostatischen Abstoßungen zwischen Kationen (silbern) und Anionen (rot). Der Kristall zerbricht.

## DEFINITION

### Namen wichtiger Ionen

- **Kationen**, die sich von Metallen ableiten, werden mit dem Elementnamen und dem Zusatz „*Ion*“ benannt. Wenn mehrere verschiedene Kationen eines Elementes existieren, wird zusätzlich die Ladung als römische Ziffer in Klammern hinter dem Namen des Elementes angegeben:

$\text{Na}^+$ = Natriumion	$\text{Fe}^{2+}$ = Eisen(II)-Ion	$\text{Fe}^{3+}$ = Eisen(III)-Ion.
----------------------------	----------------------------------	------------------------------------

Kationen, die sich von Nichtmetallen ableiten, enden auf „*-iumion*“.

$\text{NH}_4^+$ = Ammoniumion	$\text{H}_3\text{O}^+$ = Oxidaniumion
-------------------------------	---------------------------------------

$\text{NH}_4^+$  = Ammoniumion  $\text{H}_3\text{O}^+$  = Oxidaniumion<sup>1</sup>

- Namen von **Anionen** sind durch die Endsilben „*-id*“, „*-it*“ oder „*-at*“ gekennzeichnet. Im Einzelnen gelten dafür die folgenden Regeln:
  - Einatomige und einfache zweiatomige Anionen erhalten die Endsilbe „*-id*“.

$\text{Cl}^-$ = Chlorid	$\text{O}^{2-}$ = Oxid	$\text{OH}^-$ = Hydroxid	$\text{CN}^-$ = Cyanid
-------------------------	------------------------	--------------------------	------------------------

- Bei mehratomigen Anionen, die sich von den Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle ableiten (Oxoanionen, ► Kapitel 2.7), werden die Endsilben „*-it*“ oder „*-at*“ verwendet, wobei „*-at*“ die sauerstoffreichere Form bezeichnet.

$\text{SO}_3^{2-}$ = Sulfit	$\text{SO}_4^{2-}$ = Sulfat	$\text{NO}_2^-$ = Nitrit	$\text{NO}_3^-$ = Nitrat
-----------------------------	-----------------------------	--------------------------	--------------------------

- Gibt es mehr als zwei Oxoanionen eines Nichtmetalls, werden Präfixe verwendet; „*Per-*“ für das Anion, das ein O-Atom mehr enthält als das auf „*-at*“ endende Oxoanion, und „*Hypo-*“ für das Anion, das ein O-Atom weniger enthält als das auf „*-it*“ endende.

$\text{ClO}_4^-$ Perchlorat	$\text{ClO}_3^-$ Chlorat	$\text{ClO}_2^-$ Chlorit	$\text{ClO}^-$ Hypochlorit
--------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------

**Vorsicht:** Die Zahl der Sauerstoffatome und auch der Ladung kann trotz gleicher Endsilbe oder Präfix verschieden sein. Dies sieht man an der nachfolgenden Aufstellung der wichtigsten Oxoanionen der Nichtmetalle der zweiten und dritten Periode.

Periode	14	15	16	17
2	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Carbonat	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Nitrat		
3		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Phosphat	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Sulfat	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Perchlorat

– Anionen, die durch Hinzufügen von einem oder zwei Wasserstoffen (genauer H<sup>+</sup>-Ionen: ► Kapitel 6) zu einem Oxoanion abgeleitet werden, erhalten die Vorsilbe „Hydrogen-“ bzw. „Dihydrogen-“. Dabei verringert sich jeweils die negative Ladung des ursprünglichen Oxoanions um 1.

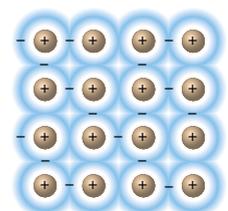
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Phosphat	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Hydrogenphosphat	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Dihydrogenphosphat
---	--	---

- Der **Name eines Salzes** setzt sich dann zusammen aus dem Namen des Kations ohne die Endsilbe „-ion“ und dem Namen des Anions. Die Stöchiometrie des Salzes ergibt sich aus der Notwendigkeit, dass das Salz als Ganzes elektrisch neutral sein muss (Summe der positiven Ladungen = Summe der negativen Ladungen). Sind mehr als ein Anion oder Kation vom gleichen Typ im Salz enthalten, so wird in der Summenformel deren Anzahl durch tiefgestellte Zahlen angegeben. Bei mehratomigen Ionen wird dann das Ion in eine Klammer gesetzt, die tiefgestellte Zahl bezieht sich auf das gesamte in der Klammer stehende Ion.

NaCl	Natriumchlorid	NaOH	Natriumhydroxid
CaBr <sub>2</sub>	Calciumbromid	CaO	Calciumoxid
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Ammoniumhydrogenphosphat		
Fe(OH) <sub>3</sub>	Eisen(III)-hydroxid		

## 2.4 Die Metallbindung

Die Ausbildung von Ionenbindungen ist nur zwischen Metallen und Nichtmetallen möglich. In welcher Form liegt dann aber zum Beispiel elementares Natrium vor? Dieses hat mit 97,8 °C einen sehr viel höheren Schmelzpunkt als das im Periodensystem vor ihm stehende Edelgas Neon (Schmelzpunkt –248,7 °C). Offensichtlich muss es auch im metallischen Natrium eine starke Wechselwirkung zwischen den einzelnen Natriumatomen geben. Diese kommt dadurch zustande, dass die Natriumatome wiederum ihr einzelnes 3s<sup>1</sup>-Außenelektron abgeben. Da nun aber kein Nichtmetall vorhanden ist, das dieses Elektron aufnehmen kann, verbleiben die Elektronen als frei bewegliches „Elektronengas“ im Festkörper und halten die positiv geladenen Natriumionen zusammen.



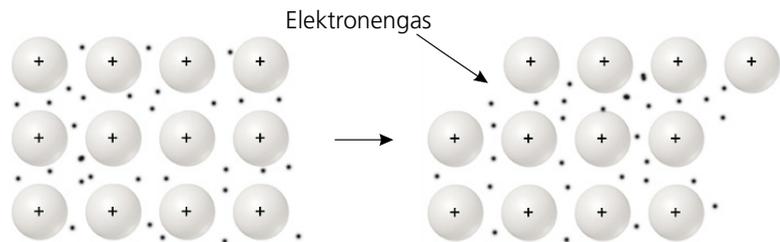
Schematischer Aufbau eines Metalls

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Dieses vereinfachte Modell soll uns genügen. Eine exakte Beschreibung der Metallbindung ist nur mithilfe der Quantenmechanik möglich.

Die besonderen Eigenschaften dieses Elektronengases sind auch für die charakteristischen **Eigenschaften der Metalle** verantwortlich:

- Die gute elektrische Leitfähigkeit, da die Elektronen im Elektronengas zwischen den Atomrümpfen nahezu frei beweglich sind (Leiter 1. Ordnung)
- Die gute Wärmeleitfähigkeit: Allgemein findet man, dass Stoffe mit guter elektrischer Leitfähigkeit auch gute Wärmeleiter sind (Wiedemann-Franz'sches Gesetz). Grund hierfür ist, dass auch der Wärmetransport durch frei bewegliche Elektronen erfolgen kann.
- Der metallische Glanz: Elektromagnetische Strahlung wird weitgehend reflektiert, wenn sie auf die Oberfläche von Metallen trifft, da deren Elektronen sich leicht bewegen können und somit von den Strahlen zu Schwingungen angeregt werden.
- Die Verformbarkeit (Duktilität): Die Schichtebenen sind gegeneinander verschiebbar, da im Gegensatz zu Ionenkristallen die Gitterpositionen alle von identischen Teilchen besetzt sind (den Metallkationen). Die Struktur ändert sich beim Verschieben der Schichtebenen nicht (► Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Reine Metalle sind leicht verformbar. Beim Verschieben der Gitterebenen in einem Metall ändert sich die Struktur nicht, da die Gitterpositionen alle von den gleichen Teilchen, den Metallkationen, besetzt sind.

### MERKE

Legierungen = Mischungen von Metallen

Auch unterschiedliche Metalle können miteinander metallische Bindungen ausbilden. Man spricht dann von **Legierungen**. Diese haben häufig andere Eigenschaften als die einzelnen Metalle und sind von großer praktischer Bedeutung. Viele Legierungen sind zum Beispiel deutlich härter als die einzelnen Metalle, aus denen sie sich zusammensetzen (V2A-Stahl: Zulegieren von Chrom, Molybdän oder Nickel zu Eisen; Bronze: Cu/Sn oder Messing: Cu/Zn). Bei einer Legierung sind die Gitterpositionen mit mindestens zwei unterschiedlichen Metallkationen mit unterschiedlicher Größe und Ladungsdichte besetzt. Dies verhindert ein einfaches Verschieben der Schichtebenen gegeneinander, da dabei die Struktur zerstört würde.

## AUS DER MEDIZINISCHEN PRAXIS

### Medizinische Anwendung von Legierungen

#### In der Zahnmedizin: Amalgamfüllung

In der Zahnmedizin spielten **Amalgame**, Legierungen mit dem bei Raumtemperatur flüssigen Metall Quecksilber, als Zahnfüllungen lange eine wichtige Rolle. Zahnärztliches Amalgam entsteht durch das Vermischen von jeweils etwa 50 Prozent eines Legierungspulvers und Quecksilber zu einer plastischen Masse, die nach kurzer Zeit erhärtet. Das Legierungspulver enthält mindestens 40 Prozent Silber, maximal 32 Prozent Zinn, maximal 30 Prozent Kupfer, maximal 5 Prozent Indium, maximal 3 Prozent Quecksilber und maximal 2 Prozent Zink. Aufgrund ihres Gefährdungspotenzials spielen Amalgamfüllungen kaum mehr eine Rolle, wobei zu beachten ist, dass Quecksilber nicht in seiner festen Form (als Füllung im Mund) giftig ist, sondern erst in Dampfform, die entsteht, wenn der Zahnarzt die Amalgamfüllung entfernt. Heutzutage wird das Legen einer Amalgamfüllung im Studium an vielen deutschen Universitätskliniken nicht einmal mehr geübt, wird von Krankenkassen aber immer noch als zuzahlungsfreie Füllung für Patienten über 15 Jahre vorgegeben.

**Kompositfüllungen**, oft auch als **Kunststofffüllungen** bezeichnet, haben zwischenzeitlich Amalgam als „normale“ Zahnfüllung abgelöst. Bei Komposit handelt es sich um einen zusammengesetzten (lat. componere = zusammensetzen) Werkstoff, der aus einer organischen Matrix, einer dispersen Phase (Füllkörper: Quarz, Keramik, Siliziumdioxid) und einer Verbundphase (Silane, Copolymere) besteht. Letztere ist für den chemischen Verbund der Füllkörper mit der organischen Matrix verantwortlich. Die organische Matrix enthält im nichtpolymerisierten Zustand Ester der Methacrylsäure (► Kapitel 10.9), wie zum Beispiel das hochvisköse Bisphenol-A-Diglycidyl-Methacrylat (Bis-GMA) und Urethandimethacrylat (UDMA), denen oft Verdünnungsmonomere hinzugefügt werden. Weitere Bestandteile sind unter anderem Initiatoren, die zum Start der Vernetzung der in der Matrix enthaltenen Monomere zu Polymeren notwendig sind. Ausgelöst durch Licht werden diese Photoinitiatoren in Radikale überführt, die dann die zur Vernetzung führende Radikalpolymerisation starten. **Dentalkeramiken** kommen heutzutage bei großflächigen Zahndefekten zur Anwendung. Diese haben im Vergleich zu Kompositen eine höhere Verschleißfestigkeit und lagern weniger bakterielle Beläge an. Allerdings weisen moderne Komposite bei geringeren Schichtstärken höhere Bruchtoleranzen auf, sodass sich der Indikationsbereich beispielsweise für **Keramik-Inlays** deutlich verkleinert hat. Letztere haben den Nachteil, dass sie passgenau angefertigt werden müssen, was sie teurer macht. Daher und aufgrund ihrer positiven Eigenschaften werden plastisch formbare Komposite verwendet, solange ein Defekt freihändig (direkt) restauriert werden kann. Erst wenn man an manuelle Grenzen stößt, greift man zur indirekten Technik (laborgefertigte Teilkronen oder Inlays). In den letzten Jahren haben immer mehr Hersteller fertig polymerisierte Komposite für die indirekte Technik entwickelt. Diese werden in der Regel für die Herstellung gefräster indirekter Restaurationen (Inlays, Teil- und Vollkronen) verwendet und ergänzen die Dentalkeramiken im Bereich der minimalinvasiven Zahnmedizin. **Goldgussfüllungen** werden bei besonders tiefen Defekten angewendet, bei denen keine absolute Trockenlegung (Reinhaltung der Kavität von Speichel und Blut) möglich ist, da sowohl Komposite als auch Keramiken absolute Trockenheit bei der Verarbeitung verlangen.



Neue Amalgam-Füllung  
© Prof. Dr. med. dent. Gottfried Schmalz, Universitätsklinikum Regensburg



Künstliches Hüftgelenk  
bzw. Stent

© Wikipedia: Hüftgelenksarthrose,  
Hüftgelenk-Endoprothese, Autor:  
Scubalmp (Hüftgelenk), Dr. Osypka  
GmbH, Rheinfelden (Stent)

### In der Chirurgie: Prothesen und Implantate

Legierungen werden auch in der Knochenchirurgie in **Prothesen** und **Implantaten** verarbeitet. So besteht der Prothesenschaft einer Hüftprothese (künstliches Hüftgelenk) häufig aus Titan-Aluminium-Vanadium-Legierungen. Stents, die in bestimmte Gefäße (zum Beispiel Blutgefäße, Gallenwege, Luft- und Speiseröhre) eingebracht werden, um deren Wand abzustützen, bestehen meist aus 316-L-Edelstahl (Chirurgischer Stahl), einer Legierung, die neben Eisen noch Chrom, Nickel und Molybdän enthält.

## 2.5 Die kovalente Atombindung

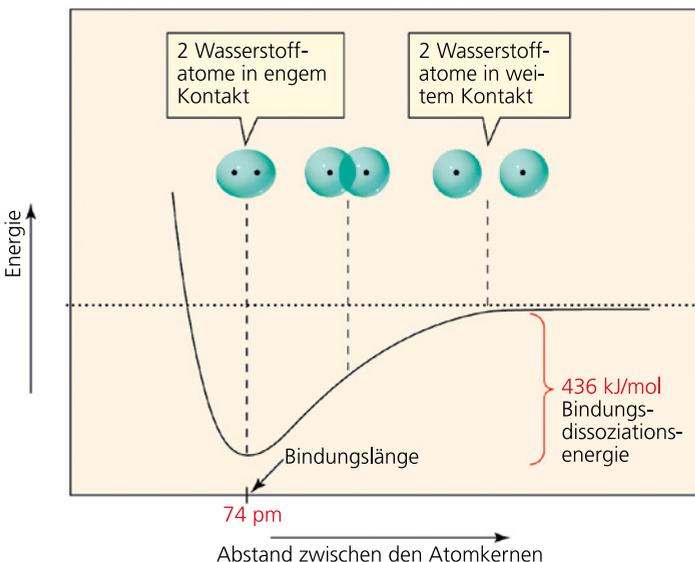
Was machen nun die Nichtmetalle, um die Oktettregel zu erfüllen, wenn kein Metall als Reaktionspartner vorhanden ist? Sie reagieren mit sich selbst. So kommen typische Nichtmetalle wie Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff in der Natur in Form zweiatomiger Moleküle ( $O_2$ ,  $N_2$  oder  $H_2$ ) vor. Wie kommt in diesen Molekülen eine Bindung zustande?

Prinzipiell lässt sich das Zustandekommen einer kovalenten Atombindung nur mit der Quantenmechanik verstehen. Ähnlich wie bei der Beschreibung der Elektronenhülle von Atomen mit mehr als einem Elektron (► Kapitel 1.7) muss man aber wieder mit Näherungen arbeiten, da die Quantenmechanik für Mehrelektronensysteme keine exakten Lösungen liefert. Das gängigste Modell ist die Molekülorbital-Theorie (**MO-Theorie**). Diese geht davon aus, dass es bei der Annäherung zweier Atome zu einer Überlappung der Atomorbitale (= AO) kommt. Dabei bilden sich neue Orbitale, die nicht mehr an einem Atom lokalisiert sind, sondern sich über das ganze Molekül erstrecken (**Molekülorbital MO**). Je nachdem, welche Atomorbitale (s, p, d, f) überlappen (► Kapitel 1.7) und wie die Überlappung stattfindet, entstehen unterschiedliche MOs mit unterschiedlicher Form und Stabilität. Die Elektronenkonfiguration eines Moleküls erhält man, indem man diese MOs – ähnlich wie bei Atomen die AOs – von unten nach oben mit den zur Verfügung stehenden Elektronen auffüllt. Dabei kann jedes MO zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin aufnehmen.

Betrachten wir das einfachste Atom, das Wasserstoffatom, mit seiner  $1s^1$ -Elektronenkonfiguration. Wenn sich die zwei H-Atome nähern, kommt es zu einer Überlappung der beiden je einfach besetzten  $1s$ -AOs. Es entsteht ein MO, das sich über beide Atome erstreckt und sich im Wesentlichen entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse konzentriert. Die beiden Elektronen bilden ein **bindendes Elektronenpaar**, das sich nun in einem Orbital befindet, das sich über beide H-Atome erstreckt (= MO). Dieses wird als  $\sigma$ -MO bezeichnet (► Kapitel 9.3). Die beiden Elektronen bewegen sich im Anziehungsbereich beider Atomkerne und stehen beiden Atomen im Sinne der Edelgasregel zur Verfügung. Die beiden Atome „teilen“ sich das bindende Elektronenpaar. Man könnte nun annehmen, dass die Bindung entsteht, weil die Elektronen jetzt von zweien und nicht nur von einem Kern elektrostatisch angezogen werden. Diese (noch heute häufig gelehrt) Anschauung, die die Atombindung durch eine Verringerung

der potenziellen Energie der Elektronen erklärt, ist aber falsch. Genaue quantenchemische Analysen zeigen, dass die Bindung vielmehr aus einer Verringerung der (= Bewegungsenergie) der Elektronen im Feld beider Atomkerne resultiert.

Was passiert aber nun mit den Atomkernen bei der Annäherung? Bisher haben wir uns nur um die Elektronen gekümmert. Kerne sind viel schwerer als Elektronen (► Kapitel 1.3), daher bewegen sich die Elektronen mehr als 100-mal schneller als die Kerne. Verändert sich die Anordnung der Atomkerne, passen sich die Elektronen praktisch sofort an diese neue Kerngeometrie an. Man kann also Elektronen- und Atomkernbewegungen unabhängig voneinander betrachten (Born-Oppenheimer-Näherung). Verwendet man diese Näherung, so erhält man für das  $\text{H}_2$ -Molekül die in ► Abbildung 2.5 skizzierte Potenzialkurve. Für weit entfernte Atomkerne liegen zwei getrennte H-Atome vor. Nähern sich jetzt die Kerne, so kommt es zu einer zunehmenden Überlappung der beiden  $1s$ -AOs, die Bindung bildet sich und die Energie sinkt ab (Stabilisierung). Irgendwann kommen sich die beiden Atomkerne aber so nahe, dass ihre Abstoßung (beide sind positiv geladen) überwiegt. Die Energie steigt folglich nach Durchlaufen eines Minimums wieder an. Am Minimum (Abstand der Atomkerne  $74 \text{ pm}$ ) hat das Molekül die niedrigste Energie. Da jedes Molekül versucht, seine Energie zu minimieren, stellt dieser Abstand daher den optimalen Bindungsabstand dar. Die bei der Annäherung der beiden Atome auf diesen Gleichgewichtsabstand freige-wordene Energie bezeichnet man als die **Bindungsdissoziationsenergie (BDE)**, sie beträgt beim  $\text{H}_2$ -Molekül  $436 \text{ kJ/mol}$ .



**Abbildung 2.5:** Potenzialkurve des  $\text{H}_2$ -Moleküls: Bei der Annäherung zweier H-Atome kommt es zur Ausbildung einer kovalenten Bindung. Ein  $\text{H}_2$ -Molekül mit einem Gleichgewichtsabstand von  $74 \text{ pm}$  entsteht. Danach steigt die Energie wegen der zunehmenden Kern-Kern-Abstoßung wieder an.

Nach: Bruice, P. Y. (2007)

## EXKURS

## Molekülschwingungen

Atombindungen und damit Moleküle sind aber keine starren Gebilde, wie es in der Potenzialkurve (► Abbildung 2.5) vielleicht den Anschein erweckt. Es handelt sich vielmehr um dynamische Strukturen, bei denen die Atomkerne ständig ihren Abstand um den Gleichgewichtsabstand herum leicht variieren. Der Grund dafür liegt in der **Heisenberg'schen Unschärferelation**, die unter anderem aussagt, dass der Impuls (Geschwindigkeit) eines Teilchens nicht null sein darf, das heißt, beide Kerne müssen sich ständig bewegen. Was gibt dann aber die Bindungslänge an? Sie ist der Mittelwert des Abstandes der beiden Atomkerne. Die beiden Atomkerne schwingen im  $\text{H}_2$ -Molekül um eine mittlere Gleichgewichtslage mit einem gegenseitigen Abstand von 74 pm. Diese Schwingungsbewegungen sind so schnell (beim  $\text{H}_2$  ca.  $10^{15}$  Schwingungen pro Sekunde), dass für die Chemie nur das zeitliche Mittel des Abstands von Interesse ist.

Neben der Bildung dieses bindenden Molekülorbitals aus der Wechselwirkung der beiden 1s-Atomorbitale (AO) der beiden H-Atome ergibt sich aus der Quantenmechanik, dass zusätzlich auch noch ein energiereiches, nicht besetztes antibindendes Molekülorbital entsteht. Dies kann man sich erklären, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die beiden ursprünglichen 1s-Atomorbitale insgesamt Platz für vier Elektronen bieten, das neu entstandene bindende Molekülorbital (MO) wie jedes Orbital aber nur zwei Elektronen aufnehmen kann. Es „fehlt“ also prinzipiell noch Platz für zwei weitere Elektronen (auch wenn dieser Platz bei der Bildung des  $\text{H}_2$ -Moleküls, das nur zwei Elektronen besitzt, nicht gebraucht wird). Aus der Wechselwirkung der beiden Atomorbitale entsteht daher noch ein energetisch ungünstigeres **antibindendes Molekülorbital**, das  $\sigma^*$ -MO. Formal erhält man die beiden MOs, das bindende  $\sigma$  und das antibindende  $\sigma^*$ -MO, indem man die zugrunde liegenden Wellenfunktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  der beiden 1s-AO einmal mit gleichem Vorzeichen addiert und einmal subtrahiert (► Abbildung 2.6). Hierfür braucht man nun also die im ► Kapitel 1.7 erwähnten Vorzeichen der Wellenfunktionen  $\psi$ . Die Addition der beiden AO (gleiches Vorzeichen) ergibt das bindende  $\sigma$ -MO; die Subtraktion (= Addition mit umgekehrtem Vorzeichen) das antibindende  $\sigma^*$ -MO. Das antibindende MO hat in der Mitte zwischen den beiden Atomkernen eine **Knotenebene** (die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen ist gleich null) und ist energetisch ungünstiger als die beiden ursprünglichen AO. Analog wie bei der Auffüllung der Elektronenhülle bei Atomen (► Kapitel 1.7) werden auch bei Molekülen die verschiedenen MO entsprechend ihres Energiegehaltes von unten nach oben nacheinander mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Beim  $\text{H}_2$ -Molekül wird daher nur das bindende  $\sigma$ -MO mit zwei Elektronen doppelt besetzt. Das antibindende  $\sigma^*$ -MO bleibt leer.