

Benno Krieg
Chemie für Mediziner

Benno Krieg

Chemie für Mediziner

zum Gegenstandskatalog

4., neubearbeitete Auflage



Walter de Gruyter
Berlin · New York 1987

Professor Dr. Benno Krieg
Institut für Organische Chemie
Freie Universität Berlin
Takustr. 3
1000 Berlin 33

Das Buch enthält 205 farbige Abbildungen und 46 Tabellen

1. Auflage 1977
2. Auflage 1978
3. Auflage 1982
3. Auflage
Nachdruck, 1985
4. Auflage 1987

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Krieg, Benno:
Chemie für Mediziner zum Gegenstandskatalog /
Benno Krieg. – 4., Neubearb. Aufl. – Berlin ;
New York : de Gruyter, 1987.
ISBN 3-11-011110-1

Copyright © 1987 by Walter de Gruyter & Co., Berlin 30. Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Printed in Germany.

Anfertigung der Reinzeichnungen: Georg Dischleit, Berlin. Satz: Fotosatz Tutte, Salzweg-Passau. Druck: Karl Gerike, Berlin. Bindearbeiten: Lüderitz & Bauer, Berlin.

Vorwort zur vierten Auflage

Chemie für Mediziner muß die Grundlagen der Chemie vermitteln, auf denen die Biochemie aufbauen kann. Der Umfang unserer Kenntnisse über diese Zusammenhänge wächst in rasantem Tempo. Immer dringender wird es daher, die prinzipiellen Gesichtspunkte deutlicher herauszuarbeiten, um Einzelheiten schnell verstehen und einordnen zu können. Der Verfasser hat sich bemüht, dieses Anliegen stets im Auge zu behalten. Anlässe für die Neubearbeitung waren hauptsächlich:

- Die Einführung der SI-Einheiten;
- der neue Entwurf des Gegenstandskatalogs;
- der Wunsch vieler Leser, der bisher sehr komprimierte Text möge etwas aufgelockert werden (mehr Erklärungen und Beispiele);
- die Anregung vieler Leser, auf biochemische Aspekte sollte stärker hingewiesen werden.

Der Autor hofft, daß die Leser schon hier etwas von der Faszinationskraft der Biochemie spüren werden und dieses Buch auch noch in ihrer späteren Laufbahn gebrauchen können.

Mein Dank für kritische Hinweise und Diskussionen gilt den Herren Prof. Dr. Erwin Riedel, Dipl.-Chem. Siegfried Mohr, Dr. Jürgen Mittner und den Damen Dipl.-Chem. Christiane Müller und Vera Heinau. Besonders die drei Letztgenannten standen mir als engagierte Gesprächspartner und kritische Leser des Manuskripts zur Verfügung. Auch den Mitarbeitern des Verlags, die uns gegenüber viel Entgegenkommen gezeigt haben, sei hier gedankt.

Berlin, März 1987

Benno Krieg

Kapitelübersicht

1 Atombau und Periodensystem	1
2 Chemische Bindung	19
3 Zustandsformen der Materie	33
4 Materie in Wechselwirkung mit thermischer, elektrischer und Strahlungs- energie	49
5 Die chemische Reaktion	59
6 Säuren und Basen	75
7 Redoxvorgänge	101
8 Gleichgewichte in Mehrphasensystemen	117
9 Energetik chemischer Reaktionen	135
10 Kinetik chemischer Reaktionen	151
11 Aufbau und Reaktionstypen organischer Verbindungen	165
12 Strukturformeln und Nomenklatur	177
13 Aliphaten und Carbocyclen (Kohlenwasserstoffe)	187
14 Heterocyclen	201
15 Amine	205
16 Mercaptane (Thiole)/Thioether/Disulfide/Sulfonsäuren	209
17 Alkohole und Ether	213
18 Phenole und Chinone	219
19 Aldehyde und Ketone	223
20 Carbonsäuren	231
21 Funktionelle Carbonsäurederivate	237
22 Stereoisomerie polyfunktioneller Moleküle	245
23 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren	251
24 Aminosäuren/Peptide/Proteine	255
25 Saccharide (Kohlenhydrate)	273
26 Organische Verbindungen der Phosphorsäure	285
27 Komplexe	293
28 Lipide	299
Tabelle der Abkürzungen	303
Kontrollfragen (Original-Physikumsfragen) mit kommentierten Lösungen ..	307
Sachregister	339

Inhalt

1 Atombau und Periodensystem

1.1 Allgemeines.....	1
1.2 Atomkernaufbau und Radioaktivität.....	2
1.3 Die Elektronenhülle.....	6
1.3.1 Das Bohrsche Atommodell.....	7
1.3.2 Das Orbitalmodell.....	7
1.3.3 Energieinhalt und Besetzung der Orbitale.....	9
1.4 Das Periodensystem der Elemente (PSE).....	12
1.4.1 Aufbau.....	12
1.4.2 Die Periodizität einiger Eigenschaften.....	12
1.5 Medizinisch wichtige Elemente.....	15

2 Chemische Bindung

2.1 Allgemeines.....	19
2.2 Die Atombindung.....	20
2.2.1 Orbitalüberlappung.....	20
2.2.2 Die koordinative Bindung.....	23
2.2.3 Die polare Atombindung.....	23
2.3 Die ionische (polare, heteropolare) Bindung.....	24
2.4 Die metallische Bindung.....	25
2.5 Wasserstoffbrücken.....	26
2.6 Van-der-Waals-Kräfte.....	28
2.7 Hydrophobe Wechselwirkung.....	29
2.8 Bindungsenergien.....	30
2.9 Bindungstypen in der Biosphäre.....	30

3 Zustandsformen der Materie

3.1 Homogene und heterogene Systeme.....	33
3.2 Reine Stoffe/Aggregatzustände.....	34
3.3 Phasenumwandlungen.....	35
3.4 Lösungen und grobdisperse Systeme.....	39
3.4.1 Allgemeines.....	39
3.4.2 Lösungsvorgänge.....	40

3.4.3 Solvation/Hydratation	41
3.4.4 Dampfdruck	44
3.5 Biochemische Aspekte	46
4 Materie in Wechselwirkung mit thermischer, elektrischer und Strahlungsenergie	
4.1 Energieaufnahme und -abgabe	49
4.2 Spektralanalyse	50
4.3 Spektren.....	51
4.4 Spektrometrie/Photometrie.....	54
4.5 Biochemische Aspekte und Anwendungen	56
5 Die chemische Reaktion	
5.1 Größen und Einheiten	59
5.2 Umrechnungen.....	67
5.3 Chemische Reaktionen/Reaktionsgleichungen.....	68
5.4 Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz.....	70
5.5 Berechnungen in der Biochemie	72
6 Säuren und Basen	
6.1 Die Begriffe Säure, Base, Protolyse	75
6.2 Säure-Base-Reaktionen mit Wasser	76
6.3 Autoprotolyse des Wassers/pH- und pOH-Wert	79
6.4 Die Stärke von Säuren und Basen	83
6.4.1 K - und pK -Werte	83
6.4.2 pH-Berechnungen bei Säuren und Basen.....	85
6.4.3 pH-Berechnungen bei Salzlösungen	88
6.5 Indikatoren.....	89
6.6 Neutralisation/Säure-Base-Titration.....	90
6.7 Puffersysteme	92
6.8 Kohlensäure	96
6.9 Phosphorsäure	97
6.10 Säuren und Basen in der Biosphäre.....	98
7 Redoxvorgänge	
7.1 Reduktion und Oxidation.....	101
7.1.1 Reduktion	101
7.1.2 Oxidation.....	101
7.1.3 Redoxpaare.....	102
7.1.4 Oxidationszahl	103
7.1.5 Formulierung von Redoxpaaren	104
7.1.6 Kombinationen von Redoxpaaren (Redoxsysteme)	105

7.2 Redoxpotentiale.	106
7.2.1 Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials.	106
7.2.2 Standardpotentiale.	109
7.2.3 pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen.	113
7.2.4 Redoxgleichgewichte.	114
7.3 Biochemische Aspekte.	115

8. Gleichgewichte in Mehrphasensystemen

8.1 Gleichgewichte unter Beteiligung einer festen Phase.	117
8.1.1 Adsorption an Oberflächen.	117
8.1.2 Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt.	118
8.2 Gleichgewichte unter Beteiligung einer flüssigen Phase.	120
8.3 Verteilung von Stoffen zwischen zwei flüssigen Phasen.	120
8.4 Chromatographie.	121
8.4.1 Der chromatographische Prozeß.	121
Eluentien 122, Stationäre Phasen 122, Das Chromatogramm 122	
8.4.2 Chromatographische Methoden.	124
Säulenchromatographie (SC) 124, Dünnschichtchromatographie (DC) 124, Gelchromatographie 125, Ionenaustauschchromatographie 125, Affinitätschromatographie 127, Gaschromatographie (GC) 127	
8.5 Gleichgewichte bei Mitwirkung von Membranen.	128
8.5.1 Dialyse.	128
8.5.2 Osmose.	128
8.5.3 Donnan-Gleichgewicht und Membranpotential.	130
8.5.4 Permeabilitätsunterschiede bei Membranen.	132
8.6 Mehrphasengleichgewichte in der Biosphäre.	132

9 Energetik chemischer Reaktionen

9.1 Energieformen/Systeme/Zustandsänderungen.	135
9.2 Innere Energie und Enthalpie.	137
9.3 Freie Enthalpie und Entropie.	139
9.3.1 Die Größe ΔG /Gleichgewicht.	139
Die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung 139, Lösungsvorgänge 141, Chemische Reaktionen 142	
9.3.2 Mehrstufige Reaktionen/Kopplung.	145
9.3.3 Die Größe ΔG /Redoxpotential/ pK_s -Wert.	146
9.4 Bioenergetik.	148

10 Kinetik chemischer Reaktionen

10.1 Die Reaktionsgeschwindigkeit.	151
10.1.1 Definition.	151

10.1.2	Aktivierungsenergie und Katalyse	152
10.1.3	Temperatureinfluß	155
10.1.4	Konzentrationseinfluß/Reaktionsordnung	156
10.1.5	Sonstige Einflüsse	159
10.2	Mehrstufige und gekoppelte Reaktionen	159
10.3	Chemisches Gleichgewicht/Massenwirkungsgesetz	160
10.4	Biokatalyse	162

11 Aufbau und Reaktionstypen organischer Verbindungen

11.1	Bindungsverhältnisse in Kohlenwasserstoffen	165
11.2	Reaktionen und reaktive Teilchen	171
11.2.1	Reaktionstypen	171
	Substitution 171, Addition 171, Eliminierung 171, Umlagerung 171, Redoxreaktionen 172	
11.2.2	Bindungslösung und -neuknüpfung	173
	Radikalische Reaktionen 173, Ionische Reaktionen 173	
11.2.3	Molekularität	175
11.3	Biochemische Aspekte	175

12 Strukturformeln und Nomenklatur

12.1	Strukturformeln	177
12.2	Bezeichnungen organischer Verbindungen (Nomenklatur)	178
12.2.1	Trivialnamen	178
12.2.2	Systematische Nomenklatur	180

13 Aliphaten und Carbocyclen (Kohlenwasserstoffe)

13.1	Struktur/Klassifizierung	187
13.2	Isomerie	187
13.2.1	Konstitutionsisomere	189
13.2.2	Konformere	189
13.2.3	Cis- und trans-Isomere bei Alkenen	193
13.2.4	Enantiomere (Spiegelbildisomere)	193
13.3	Eigenschaften und chemische Reaktionen	196
13.3.1	Alkane und Cycloalkane (Paraffine und Cycloparaffine)	196
13.3.2	Alkene und Cycloalkene	197
13.3.3	Aromatische Kohlenwasserstoffe	198
13.4	Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe in der Biosphäre ..	199

14 Heterocyclen

14.1	Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	201
14.2	Eigenschaften	201

14.2.1 Heteroaromaten	201
14.2.2 Heterocycloaliphaten	202
14.3 Heterocyclen in der Biosphäre	203
15 Amine	
15.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	205
15.2 Eigenschaften	206
15.3 Amine in der Biosphäre	207
16 Mercaptane (Thiole)/Thioether/Disulfide/Sulfonsäuren	
16.1 Struktur/Nomenklatur	209
16.2 Eigenschaften	209
16.3 Biochemische Bedeutung organischer S-Verbindungen	210
17 Alkohole und Ether	
17.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	213
17.2 Physikalische Eigenschaften	215
17.3 Chemische Eigenschaften	216
17.4 Biochemische Aspekte	217
18 Phenole und Chinone	
18.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	219
18.2 Eigenschaften	220
18.3 Biochemische Aspekte	221
19 Aldehyde und Ketone	
19.1 Struktur/Nomenklatur	223
19.2 Eigenschaften	223
19.2.1 Nucleophile Addition (Allgemeines)	223
19.2.2 Reaktionen mit Wasser und Alkoholen	225
19.2.3 Reaktionen mit Ammoniak und seinen Derivaten	226
19.2.4 Aldoladdition und -kondensation	226
19.2.5 Tautomerie	227
19.2.6 Redoxreaktionen	228
19.3 Biochemische Aspekte	229
20 Carbonsäuren	
20.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	231
20.2 Eigenschaften	231
20.2.1 Acidität und Löslichkeit	231

20.2.2 Tenside (Detergenzien, oberflächenaktive Stoffe).....	234
20.2.3 Bildung und chemische Eigenschaften	235
20.3 Biochemische Aspekte	236

21 Funktionelle Carbonsäurederivate

21.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	237
21.2 Chemische Reaktionen	237
21.2.1 Reaktionsschema und Übersicht	237
21.2.2 Reaktivität/Gleichgewichtslage.....	237
21.3 Glycerin- und Kohlensäurederivate	241
21.3.1 Fette und Öle (Glycerinester).....	241
21.3.2 Kohlensäurederivate	242
21.4 Funktionelle Carbonsäurederivate in der Biosphäre	243

22 Stereoisomerie polyfunktioneller Moleküle

22.1 Begriffe.....	245
22.2 R/S- und D/L-Nomenklatur	246
22.3 Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren	246
22.4 Chiralität in der Biosphäre.....	248

23 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren

23.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	251
23.2 Eigenschaften	251
23.3 Keto-Enol-Tautomerie	251
23.4 Hydroxy- und Ketosäuren im Stoffwechsel	254

24 Aminosäuren/Peptide/Proteine

24.1 Aminosäuren	255
24.1.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	255
24.1.2 Protolysegleichgewichte/Puffereigenschaften.....	257
24.1.3 Reaktionen der Aminosäuren.....	260
24.2 Peptide und Proteine	262
24.2.1 Struktur/Schreibweise/Klassifizierung.....	262
24.2.2 Eigenschaften und Reaktionen.....	267
Ampholytnatur/Puffereigenschaften 267,	
Löslichkeit/Denaturierung 268	
24.3 Funktionen in der Biosphäre	269
24.3.1 Aminosäuren.....	269
24.3.2 Peptide	269
24.3.3 Proteine	270

25 Saccharide (Kohlenhydrate)

25.1 Monosaccharide	273
25.1.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	273
25.1.2 Stereochemie	274
25.1.3 Eigenschaften/Reaktionen	278
Löslichkeit und Anomerenbildung 278, Zuckeralkohole und Zuckersäuren 278, N-Glycoside (N-Glycosylderivate) 278, O-Glycoside 279	
25.2 Disaccharide und Oligosaccharide	279
25.3 Polysaccharide	281
25.3.1 Aufbau/Struktur/Klassifizierung	281
Stärke 281, Glycogen 281, Cellulose 281, Dextrane 281, Chitin 281	
25.3.2 Reaktionen	282
25.4 Funktionen in der Biosphäre	283

26 Organische Verbindungen der Phosphorsäure

26.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	285
26.2 Eigenschaften	286
26.3 Funktionen in der Biosphäre	287

27 Komplexe

27.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur	293
27.2 Komplexbildung und -stabilität	295
27.3 Komplexe in der Biosphäre	297

28 Lipide

28.1 Struktur/Klassifizierung	299
28.2 Eigenschaften	300
28.3 Funktionen in der Biosphäre	301

Tabelle der Abkürzungen	303
Kontrollfragen (Original-Physikumsfragen) mit kommentierten Lösungen ...	307
Sachregister	339

1 Atombau und Periodensystem

1.1 Allgemeines

Die Vielzahl der uns umgebenden Stoffe enthält 3 „Grundbausteine“ (Elementarteilchen): **Protonen** und **Neutronen** (beide werden auch als **Nucleonen** bezeichnet) im Atomkern, sowie **Elektronen**, die den Atomkern umgeben (Atomhülle, Elektronenhülle).

Tab. 1-1 Bestandteile von Atomen (Elementarteilchen)

Elementarteilchen	Symbol	relative Ladung	relative Masse	absolute Masse
Proton } Nucleonen	p ⁺ oder p	+1	1,00728	≈ 10 ⁻²⁴ g
Neutron }	n	±0	1,00867	≈ 10 ⁻²⁴ g
Elektron	e ⁻ oder e	-1	≈ 5 · 10 ⁻⁴	≈ 10 ⁻²⁷ g

Aus praktischen Gründen sind nur die relativen Größen in Gebrauch. Bezugsbasis für die relative Masse ist das Nuclid ¹²C (zum Begriff des Isotops s. Folgetext). Man hat festgesetzt:

$$\text{Masse eines Atoms } ^{12}\text{C} = 12.0000$$

Eine **atomare Masseneinheit (u)** ist also definiert als genau $\frac{1}{12}$ der Masse des Kohlenstoffnuclids ¹²C (s. auch Kap. 5).

Tab. 1-2 Atome, Moleküle, biologische Objekte/Größenrelationen

Objekt	Durchmesser in m
Atomkern	10 ⁻¹⁴ bis 10 ⁻¹⁵
Atom	10 ⁻¹⁰ Auflösungsgrenze von Elektronenmikroskopen: 2 × 10 ⁻¹⁰
Molekül	10 ⁻⁹
Proteinmolekül	10 ⁻⁸ bis 10 ⁻⁷ Auflösungsgrenze von Lichtmikroskopen: 2 × 10 ⁻⁷
Virus	10 ⁻⁶
Bakterium	10 ⁻⁵
Zelle	10 ⁻⁴

Die **Durchmesser der Atomkerne** liegen zwischen 10^{-15} und 10^{-14} m, die der ganzen Atome liegen bei ca. 10^{-10} m = 0,1 nm = 100 pm. Der kleine Kern ist also von einer 10000 bis 100000mal größeren Elektronenhülle umgeben. Der im Vergleich zum Atom sehr kleine Kern enthält mehr als 99 % der gesamten Atommasse. Vergleichende Angaben über die Größe biologischer Objekte enthält Tab. 1–2.

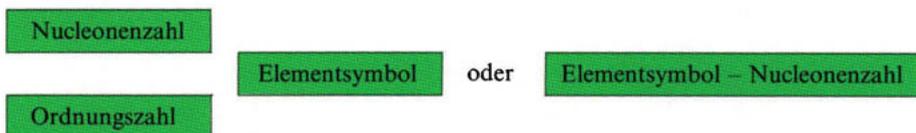
1.2 Atomkernaufbau und Radioaktivität

Wir kennen ca. 300 Atomarten (**Nuclide**). Sie unterscheiden sich in der Nucleonenzahl oder im Verhältnis der Protonen zu den Neutronen. Die Summe aller Protonen und Neutronen heißt **Nucleonenzahl** oder **Massenzahl**.

Die etwa 300 bekannten Nuclide werden nach ihrem Aufbau und ihren chemischen Eigenschaften in 106 **Elemente** eingeteilt (Stand 1986). Für ein bestimmtes Element ist die Protonenzahl im Kern charakteristisch. Sie heißt **Kernladungszahl** oder **Ordnungszahl** und bestimmt den Platz des Elements im Periodensystem (s. Kap. 1.4).

Die etwa 300 bekannten Nuclide werden nach ihrem Aufbau und ihren chemischen Eigenschaften in 106 **Elemente** eingeteilt (Stand 1986). Für ein bestimmtes Element ist die Protonenzahl im Kern charakteristisch. Sie heißt **Kernladungszahl** oder **Ordnungszahl** und bestimmt den Platz des Elements im Periodensystem (s. Kap. 1.4).

Die zu einem Element gehörenden Atome haben also alle die gleiche Kernladungszahl, können sich aber in der Neutronenzahl unterscheiden. Solche Atome mit gleicher Protonenzahl, aber verschiedener Nucleonenzahl heißen **Isotope** des jeweiligen Elements. Ihre Kennzeichnung erfolgt im Bedarfsfall durch Indizes links neben dem Elementsymbol oder durch die Angabe der Nucleonenzahl rechts neben dem Elementsymbol.



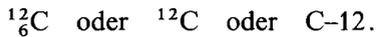
Tab. 1–3 Beispiele für die zu einem Element gehörenden Isotope

Element	Isotope
Wasserstoff	^1_1H oder H ^2_1H oder D (Deuterium, „schwerer Wasserstoff“) ^3_1H oder T (Tritium, „überschwerer Wasserstoff“)
Kohlenstoff	$^{12}_6\text{C}$ $^{13}_6\text{C}$ $^{14}_6\text{C}$
Phosphor	$^{31}_{15}\text{P}$ $^{32}_{15}\text{P}$

Auf die Angabe der Ordnungszahl wird auch häufig verzichtet. Sie ist neben dem Elementsymbol eine redundante Größe; auch ohne sie sind Verwechslungen ausgeschlossen.

Beispiel:

Um den Kohlenstoff mit der Nucleonenzahl 12 zu bezeichnen, kann man schreiben:



Man mache sich klar: ${}^{12}\text{C}$ und ${}^{31}\text{P}$ sind Isotope der Elemente Kohlenstoff bzw. Phosphor. Natürlich sind Kohlenstoff und Phosphor *zueinander nicht isotop*, denn sie stehen nicht am gleichen Ort (isos topos) im Periodensystem.

Bis auf die Wasserstoffsorten H, D und T erkennt man gleiche Elemente also am gleichen Elementsymbol oder am gleichen Index links unten, der Kernladungszahl oder Ordnungszahl. Die Nucleonenzahl (Massenzahl) ersieht man aus dem Index links oben. Nur wenn beide Indizes gleich sind, sind Nuclide identisch.

Protonenzahl = Kernladungszahl = Ordnungszahl

Nucleonenzahl = Massenzahl = Protonenzahl + Neutronenzahl

Nuclid: Eine durch Kernladungszahl und Neutronenzahl charakterisierte Atomsorte

Element: Eine durch die Kernladungszahl charakterisierte Atomsorte, die Neutronenzahl kann verschieden sein

Isotope: Nuclide mit gleicher Kernladungszahl, aber verschiedener Neutronenzahl. Sie stehen im Periodensystem am gleichen Ort (isos topos = gleicher Ort)

Viele Elemente sind in der Natur als Isotopengemische bestimmter prozentualer Zusammensetzung vorhanden. Die tabellierten Atommassen sind Durchschnittswerte. Man erhält die Atommasse eines Elements generell aus den Atommassen seiner Isotope entsprechend ihrer natürlichen Häufigkeit.

Beispiel:

In allen in der Natur vorkommenden Chlorverbindungen hat dieses Element eine Isotopenzusammensetzung von ${}^{35}\text{Cl}$: ${}^{37}\text{Cl} = 3 : 1$. Daraus resultiert für das Chlor eine Atommasse von 35,5 (alle Werte gerundet).

Einige Isotope sind instabil. Als sog. **Radioisotope** oder **Radionuclide** geben sie Energie in Form von Strahlung ab (**Radioaktivität**) und wandeln sich dabei letztlich in stabile Isotope um. Man unterscheidet (Abb. 1–1).

α -Strahlung: Sie besteht aus Helium-Atomkernen (${}^4_2\text{He}^{2+}$), also doppelt positiv geladenen Teilchen;

β -Strahlung: Dabei handelt es sich um Elektronen;

γ -Strahlung: Energiereiche elektromagnetische Strahlung (harte Röntgenstrahlung), die keine Ladung besitzt.

Die Emission von α -Strahlung (Heliumkerne, ${}^4_2\text{He}^{2+}$) führt zur Bildung leichterer Kerne. Die Umwandlung eines Neutrons in ein Proton (Abb. 1–2) ist mit der Emission von β -Strahlung verbunden, führt also zur Bildung eines Kerns mit höherer Ordnungszahl. Beispielsweise entstehen aus Tritiumkernen unter Abgabe von β -Strahlung (e^-) Heliumkerne (Abb. 1–3).

Die Strahlungsintensität eines radioaktiven Präparats nimmt allmählich ab. Die pro Zeiteinheit zerfallende Anzahl von Kernen ist der augenblicklich vorhandenen Gesamtzahl (N) proportional (Abb. 1–4).

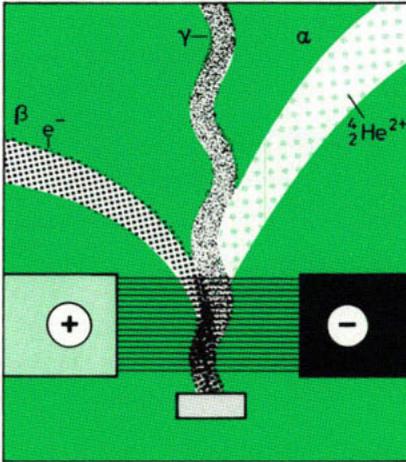


Abb. 1–1 α -, β - und γ -Strahlung verhalten sich im elektrischen Feld unterschiedlich. γ -Strahlung – eine energiereiche Röntgenstrahlung – passiert das elektrische Feld unbeeinflusst. β -Strahlung besteht aus Elektronen (e^-) und wird daher zum positiven Pol abgelenkt. α -Strahlung besteht aus Heliumkernen (${}^4_2\text{He}^{2+}$), die als positiv geladene Teilchen zum negativen Pol hin abgelenkt werden – wegen ihrer größeren Masse (Nucleonenzahl 4) allerdings nur weniger stark.

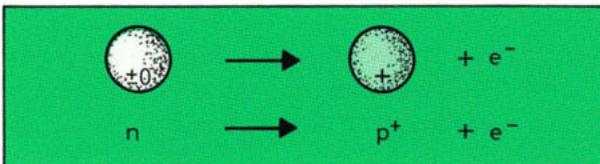


Abb. 1–2 Neutronen können sich unter Abstrahlung von Elektronen (β -Strahlung) in Protonen umwandeln. Es entsteht ein Element höherer Ordnungszahl, jedoch gleicher Nucleonenzahl.

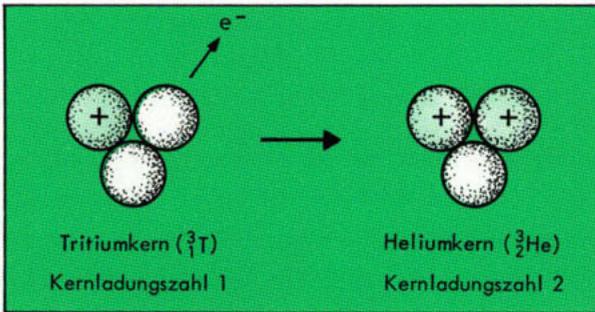


Abb. 1-3 Beim Zerfall eines Tritiumkerns unter Emission von β -Strahlung entsteht ein Heliumisotop.

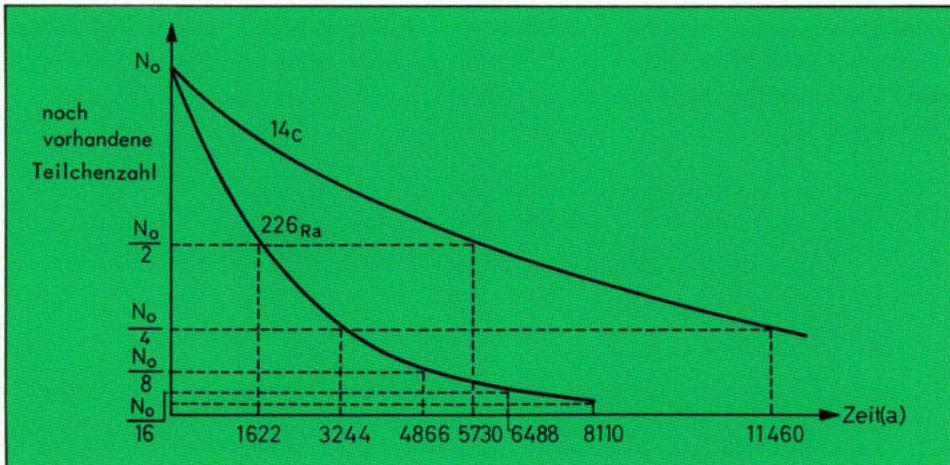


Abb. 1-4 Die Halbwertszeit eines Radionuclids ist unabhängig von der vorhandenen Teilchenzahl. In diesem Zeitraum geht die Strahlungsintensität jeweils auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes zurück.

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

N_0 = Teilchenzahl am Anfang ($t = 0$)

t = Zeit

λ = Zerfallskonstante (isotopspezifisch)

Der Zerfall folgt also einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Zeit, in der die Hälfte aller ursprünglich vorhandenen aktiven Kerne zerfallen ist, heißt **Halbwertszeit**. Sie ist unabhängig von der Ausgangsmenge.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Der Nachweis der Strahlung gründet sich auf ihre ionisierende Wirkung, weshalb sie allgemein als *ionisierende Strahlung* bezeichnet wird.

In einer Ionisationskammer befindet sich ein geeignetes Gas in einem elektrischen Feld. Durch die eindringende ionisierende Strahlung wird die Gasatmosphäre infolge Ionenbildung elektrisch leitend (Abb. 1–5). Der Stromfluß löst ein optisches oder akustisches Signal aus (Ausschlag eines Meßgerätes, Knackgeräusch eines Geigerzählers).

In der medizinischen Diagnostik benutzt man zur Lokalisierung inkorporierter Radioaktivität Strahlungsdetektoren mit Szintillationskristallen, in denen jedes absorbierte γ -Quant einen Lichtblitz erzeugt. Die Lichtblitze werden vom Gerät gezählt (**Szintillationszähler**) und der Entstehungsort der Quanten lokalisiert. Der Datenstrom dient nach Verarbeitung im Computer zur Erzeugung von Bildern (**Szintigraphie**). Radionuclide dienen in diesem Zweig der Nuclearchemie als „**Tracer**“ (to trace = verfolgen).

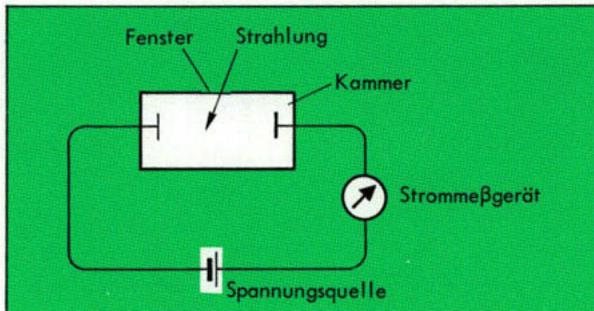


Abb. 1–5 Ionisationskammer (Schema). Beim Eindringen von ionisierender Strahlung in die mit einem verdünnten Gas gefüllte Kammer kommt es zum Stromfluß.

1.3 Die Elektronenhülle

Als ungeladenes Teilchen hat ein Atom ebensoviele Elektronen in seiner Hülle wie Protonen im Kern. Durch Elektronenentzug entstehen daraus positiv geladene Teilchen (**Kationen**), durch Elektronenaufnahme negativ geladene Teilchen (**Anionen**). Die Beschaffenheit der Elektronenhülle eines Atoms bestimmt dessen chemisches Verhalten, denn nur hier treten bei chemischen Reaktionen Veränderungen ein, nicht aber im Atomkern. Über die Struktur der Elektronenhüllen der verschiedenen Elemente existieren Modellvorstellungen.

1.3.1 Das Bohrsche Atommodell

Bei diesem Modell nimmt man an, daß die Elektronen als punktförmige Ladungen den Kern umkreisen. Ihre Bahnen liegen im einfachsten Fall auf Kugelschalen; dabei sind nicht beliebige, sondern nur bestimmte Radien erlaubt (s. Abb. 1–6). Von innen nach außen gehend werden sie 1., 2., 3... Schale genannt oder **K-,L-,M-...Schale** mit den **Hauptquantenzahlen** $n=1,2,3\dots$ (zusätzliche sog. **Nebenquantenzahlen** können weitere Eigenschaften der Elektronenhülle beschreiben, z. B. ellipsoide Elektronenbahnen).

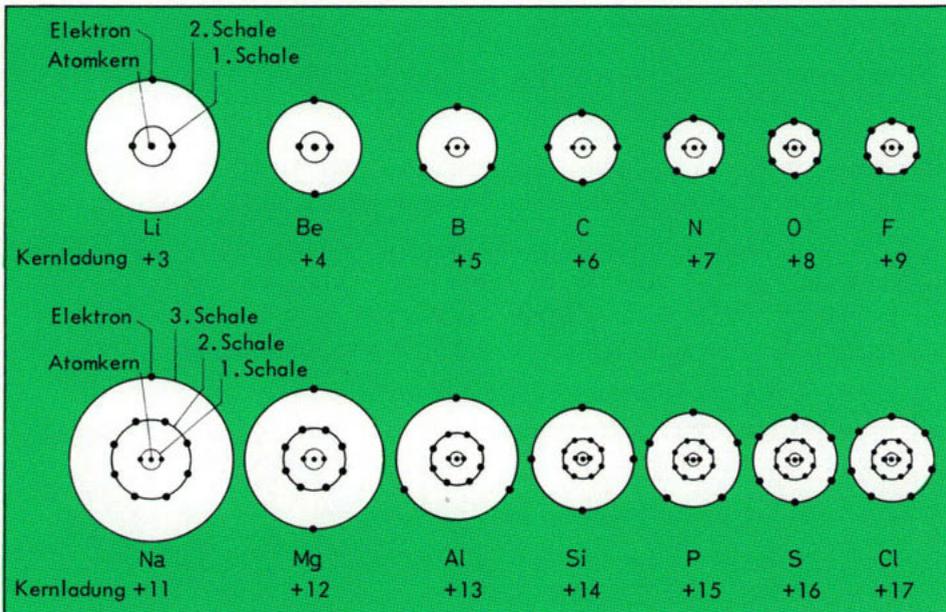


Abb. 1–6 Elektronenschalen und relative Atomradien einiger Elemente.

1.3.2 Das Orbitalmodell

Nach dem Orbitalmodell betrachtet man die Elektronen als im Raum schwingende, negative elektrische Ladungen (Ladungswolke). Der Raum, der einem Elektron für seinen Aufenthalt zur Verfügung steht, wird **Orbital** genannt. Die Ladung des Elektrons ist nicht gleichmäßig über das Orbital verteilt. Anders ausgedrückt: Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen, ist nicht an allen Punkten seines Aufenthaltsraumes gleich groß (Abb. 1–7).

Im Orbitalmodell kennzeichnen die Zahlen $n=1,2,3\dots$ eine wachsende Größe der Orbitale und somit eine größere mittlere Entfernung der Elektronen vom Atomkern.

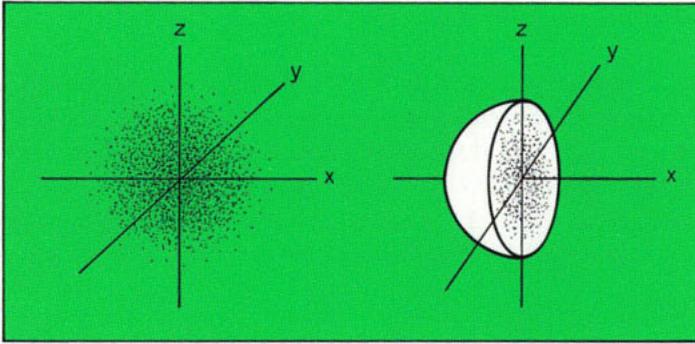


Abb. 1-7 1s-Orbital des Wasserstoffatoms. Die Ladungsdichte nimmt nach außen hin ab. Das rechte Bild stellt einen Schnitt durch das kugelförmige Orbital dar.

Sie entsprechen den Hauptquantenzahlen im Bohrschen Modell. Es sei hier erwähnt, daß die Ausdrücke **Orbital**, **Schale** und **Niveau** synonym im Gebrauch sind.

Eine weitere Unterteilung erfolgt mit den Bezeichnungen **s-,p-,d-,f-...Orbital** („Unterschalen“); s-Orbitale besitzen Kugelform, p-Orbitale dagegen eine Art Hantelform und sie können drei zueinander senkrechte Lagen einnehmen: p_x , p_y , p_z – entsprechend den drei Achsen im rechtwinkligen Koordinatensystem (Abb. 1-8).

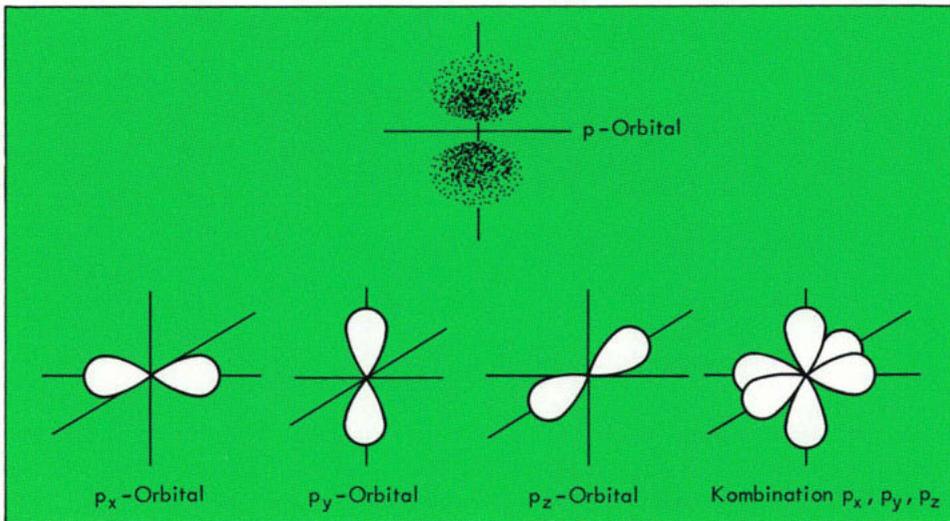


Abb. 1-8 Oben: Form und Elektronendichteverteilung eines p-Orbitals. Die Hantelhälften weisen in der Nähe der Knotenebene, in der keine Ladung anzutreffen ist, eine erhöhte Ladungsdichte auf. Unten: Schematische Darstellung der Lage der p-Orbitale im rechtwinkligen Koordinatensystem, sowie der Kombination von p_x , p_y und p_z . Durch analoge Kombination mit weiteren Orbitalen können komplizierte Gebilde entstehen, z. B. bei gleichzeitiger Anwesenheit von s- und p-Elektronen.

1.3.3 Energieinhalt und Besetzung der Orbitale

Jedes Orbital entspricht einem bestimmten Energieinhalt (Abb. 1–9) und kann maximal zwei energetisch gleichwertige Elektronen aufnehmen, die entgegengesetzten **Spin** (Rotation um die eigene Achse) besitzen. Gekennzeichnet sind die Rotationsrichtungen in Abb. 1–10 durch kleine Pfeile ($\uparrow\downarrow$).

Normalerweise besetzen die Elektronen die energetisch am niedrigsten liegenden Niveaus (**Grundzustand**). Wasserstoff enthält also sein Elektron im 1s-Niveau. Beim Helium (${}_2\text{He}$, 2 Protonen im Kern, 2 Elektronen in der Hülle) sind beide Elektronen im Niveau mit $n=1$ untergebracht, das damit voll ist. Vom Element Lithium ab (${}_3\text{Li}$, 3 Elektronen) beginnt die Auffüllung des Niveaus mit $n=2$, wobei jedes der energiegleichen Orbitale zunächst nur ein Elektron bekommt, bevor der Einbau des jeweils zweiten erfolgt (Abb. 1–10).

Element	Ordnungszahl	Elektronenkonfiguration
Kohlenstoff	6	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
Stickstoff	7	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
Sauerstoff	8	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
Fluor	9	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
Neon (Edelgas)	10	$1s^2 \underbrace{2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2}_{\text{Edelgaskonfiguration}}$

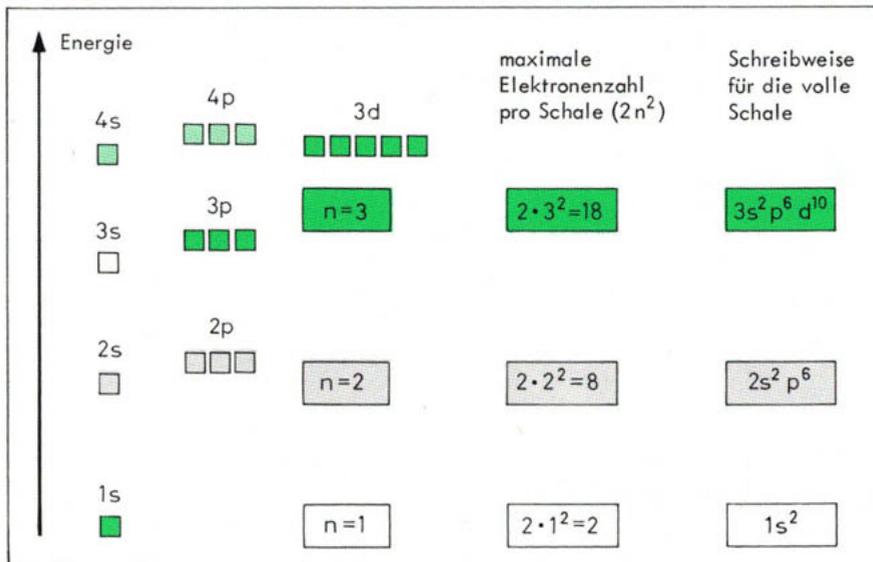


Abb. 1–9 Energieniveau-Schema der Orbitale eines Atoms. Das 4s-Niveau liegt etwas niedriger als das 3d-Niveau und wird deshalb von diesem aufgefüllt. Bei der Schreibweise für die Besetzung der Schale mit Elektronen (Elektronenkonfiguration) sind die vorn stehenden Ziffern die Hauptquantenzahlen, die Hochzahlen geben die Zahl der Elektronen im jeweiligen Unterniveau (s,p,d...) an.

Element	Orbital									Elektronen- konfiguration	
	K n = 1 1 s	L n = 2 2 s 2 p			M n = 3 3 s 3 p 3 d						
1H	↑										1s ¹
2He	↑↓										1s ²
3Li	↑↓	↑									1s ² 2s ¹
4Be	↑↓	↑↓									1s ² 2s ²
5B	↑↓	↑↓	↑								1s ² 2s ² p ¹
6C	↑↓	↑↓	↑	↑							1s ² 2s ² p ²
7N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑						1s ² 2s ² p ³
8O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑						1s ² 2s ² p ⁴
9F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑						1s ² 2s ² p ⁵
10Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						1s ² 2s ² p ⁶
11Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑						1s ² 2s ² p ⁶ 3s ¹
12Mg	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						1s ² 2s ² p ⁶ 3s ²
13Al	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ¹
14Si	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ²
15P	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ³
16S	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ⁴
17Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ⁵
18Ar	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ⁶
19K	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑	4s 4p
20Ca	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	
21Sc	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
22Ti	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
⋮											
36Kr	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Abb. 1–10 Aufbauschema der Elektronenhülle einiger Elemente (Kästchensymbolik). Im Grundzustand besetzen die Elektronen die Orbitale niedrigster Energie. Die Auffüllung des 3d-Niveaus beginnt erst nach vollständiger Besetzung des (energieärmeren) 4s-Niveaus, also ab Element 21 (leichtestes Übergangselement/Nebengruppenelement). Jedes Orbital (□) kann zwei Elektronen aufnehmen (↑↓). Die p-, d-... Orbitale werden zunächst nur einfach besetzt (vgl. z. B. C und O).

		d-Elemente										p-Elemente							
		N3	N4	N5	N6	N7	N8	N1	N2	H3	H4	H5	H6	H7	H8				
P1	H1	H													He				
P2	H2	3 Li	4 Be													9 F	10 Ne		
P3		11 Na	12 Mg													17 Cl	18 Ar		
P4		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
P5		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 J	54 Xe
P6		55 Cs	56 Ba	57 La	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
P7		87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 Eka-W												

Edelgase
 Halogene
 Sauerstoffgruppe (Chalkogene)
 Stickstoffgruppe
 Kohlenstoffgruppe
 Borgruppe
 Nebengruppen
 Erdalkalimetalle
 Alkalimetalle
 Lanthanoide: 58–71
 Actinoide: 90–103

Abb. 1–11 Periodensystem der Elemente (ohne Lanthanoide und Actinoide) mit Sammelbezeichnungen für einige Gruppen. Biochemisch wichtige Elemente sind farbig, pharmakologisch und toxiologisch bedeutsame Elemente sind grau markiert. P: Periode, H: Hauptgruppe, N: Nebengruppe.

Man erkennt aus Abb. 1–10 ferner, daß nach dem Edelgas Argon ($n=3$, 3s- und 3p-Niveau mit insgesamt 8 Elektronen besetzt, 3d-Niveau leer) erst das energieärmere 4s-Niveau besetzt wird und dann mit dem ersten Nebengruppenelement $_{21}\text{Sc}$ die Besetzung der fünf 3d-Orbitale mit insgesamt 10 Elektronen beginnt. Diese Reihe von 10 Elementen eröffnet eine Unterabteilung des Periodensystems. Sie heißen **Nebengruppenelemente** oder **Übergangselemente**. Analoge Verhältnisse findet man bei Elementen der Ordnungszahlen 58–71 (**Lanthanoide**, früher **Lanthaniden**) und 90–103 (**Actinoide**, früher **Actiniden**). Innerhalb einer Periode ergibt sich also von Element zu Element eine unterschiedliche Elektronenzahl auf der

- ▶ äußersten Schale bei Hauptgruppenelementen
- ▶ zweitäußersten Schale bei Nebengruppenelementen
- ▶ drittäußersten Schale bei Lanthanoiden und Actinoiden.

1.4 Das Periodensystem der Elemente (PSE)

1.4.1 Aufbau

Das geschilderte Aufbauprinzip spiegelt sich im **Periodensystem** wider (Abb. 1–11), das die Elemente nach steigender Ordnungszahl waagrecht aufgelistet enthält. Man beginnt dabei jeweils eine neue Zeile (**Periode**), wenn der Aufbau einer neuen Schale beginnt, also nach den Edelgasen He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Auf diese Weise kommen die Elemente mit der gleichen Anzahl von Elektronen auf der äußersten Schale untereinander zu stehen (**Gruppen**). Diese Außenelektronen werden auch als **Valenzelektronen** bezeichnet. Mit Ausnahme des He (Elektronenkonfiguration $1s^2$) enthalten alle Edelgase auf der äußersten Schale die s- und p-Orbitale gefüllt (s^2p^6), dieser Zustand ist besonders stabil (**Edelgaskonfiguration**).

1.4.2 Die Periodizität einiger Eigenschaften

Die Eigenschaften von Elementen ändern sich periodisch mit steigender Ordnungszahl; desgleichen die Eigenschaften von analogen Verbindungen. Innerhalb einer Gruppe finden sich auffallende Ähnlichkeiten der Eigenschaften.

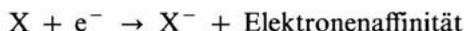
Die **Atom- und Ionenradien** steigen innerhalb einer Gruppe von oben nach unten infolge wachsender Zahl von Elektronenschalen. Innerhalb einer Periode sinken die Radien, da die wachsende positive Kernladung eine Kontraktion der negativ geladenen Elektronenhülle hervorruft (Abb. 1–6 und 1–12).

Die Abtrennung eines Elektrons von einem Atom nennt man **Ionisierung**. Der dazu notwendige Energiebetrag heißt **Ionisierungsenergie (Ionisierungspotential)**.



Etwas vereinfacht läßt sich sagen, daß die Ionisierungsenergie im PSE von oben nach unten abnimmt (wachsende Abschirmung des „letzten“ Elektrons vom Kern durch innere Schalen) und von links nach rechts zunimmt (Abb. 1–12). Die Abtrennung eines zweiten, dritten... Elektrons (zweite, dritte... Ionisierungsenergie) erfordert erwartungsgemäß zunehmend höhere Energiebeträge.

Nimmt ein Atom ein bzw. mehrere Elektronen auf, dann wird dabei Energie frei, die **Elektronenaffinität**:



Sie ist am größten bei den Halogenen, etwas kleiner bei den Chalkogenen (6. Hauptgruppe). Die Elemente der ersten und zweiten Gruppe bilden – mit Ausnahme des Wasserstoffs – keine negativ geladenen Ionen.

Die **Elektronegativität (EN)** eines Atoms ist ein Maß für seine Fähigkeit, in einer kovalenten Bindung die Bindungselektronen zu sich heranzuziehen. Die EN läßt sich aus der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität berechnen und nimmt von links nach rechts (wegen steigender Kernladung) und von unten nach oben (wegen sinkenden Durchmessers) zu (Abb. 1–12 und 1–13).



Abb. 1–12 Schema zur Illustration einiger Eigenschaftsänderungen ▲ (▼): Zunahme (Abnahme) innerhalb einer Gruppe von oben nach unten. ◀ (▶): Zunahme (Abnahme) von links nach rechts innerhalb einer Periode.

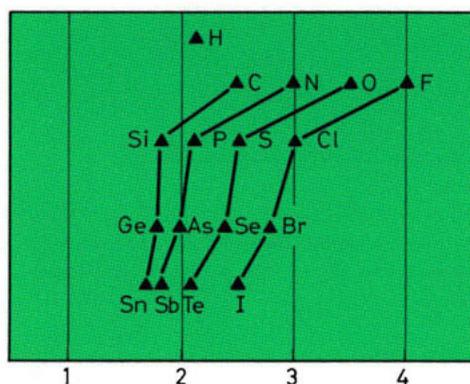


Abb. 1–13 Elektronegativität einiger Hauptgruppenelemente.

Die Tatsache, daß die Elektronegativität des Chlors deutlich größer ist als die des Wasserstoffs, macht zum Beispiel verständlich, daß sich im Molekül H—Cl das bindende Elektronenpaar nicht in der Mitte, sondern näher beim Chlor befindet.



Die Elemente des PSE lassen auch eine periodische Änderung des metallischen Charakters erkennen. Links stehen die **Metalle** (gute Stromleiter), rechts die **Nichtmetalle** (Isolatoreigenschaften), zwischen ihnen die sog. **Halbmetalle**. Die Übergangselemente sind ausnahmslos Metalle.

Ein weiterer Begriff zur Charakterisierung von Elementen ist die **Oxidationszahl**. Sie ist definiert als Differenz zwischen der Protonenzahl im Kern und der Elektronenzahl in der Hülle und wird nach folgenden *Regeln* ermittelt:

1. In einatomigen Ionen ist sie gleich der Ladung des Ions (Na^+ , Cl^- usw., s. auch Tab. 7–2);
2. bei einer kovalenten Bindung (Abb. 1–14) zwischen verschiedenen Atomen werden beide Bindungselektronen dem Partner höherer Elektronegativität (Abb. 1–13) zugeordnet;
3. bei einer kovalenten Bindung zwischen gleichen Atomen erhält jeder Bindungspartner formal 1 Elektron des Bindungselektronenpaares (H—H, Cl—Cl, HO—OH, $\text{H}_3\text{C—CH}_3$ usw.).

Molekül / Ion	Oxidationszahl
$\text{Cl} \text{---} \text{Cl}$	Cl: Cl ± 0
$\text{H} \text{---} \text{Cl}$	H: H +1 Cl -1
$\text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H}$	H: H +1 O -2
$\left[\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$	S +6 O -2

Abb. 1–14 Um die Oxidationszahlen der an einer Bindung beteiligten Elemente zu ermitteln, werden die Bindungselektronenpaare formal den Elementen höherer Elektronegativität zugeordnet (zwei Punkte oder ein Strich am Elementsymbol repräsentieren hier ein Elektronenpaar).

Die Abb. 1–15 zeigt, wie sich die von den Elementen der Hauptgruppen bevorzugten Oxidationszahlen periodisch ändern.

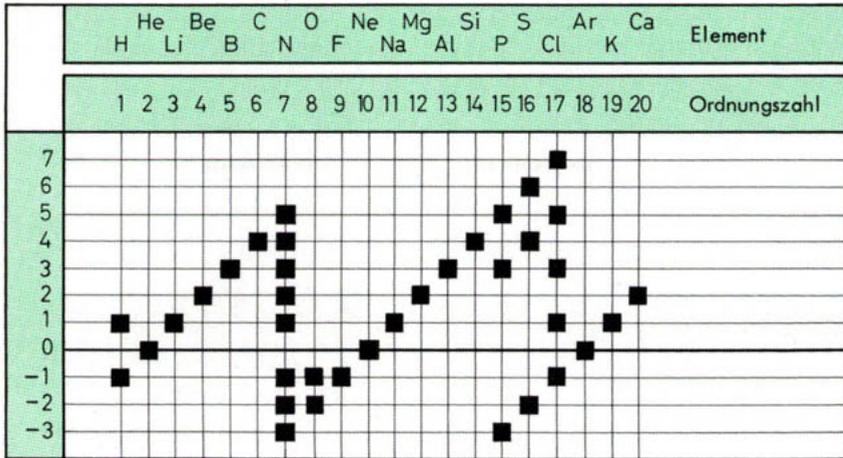


Abb. 1–15 Bevorzugte Oxidationszahlen von Elementen in Verbindungen.

1.5 Medizinisch wichtige Elemente

Im menschlichen Körper sind bisher etwa 40 verschiedene Elemente gefunden worden, 20 davon sind nach heutiger Kenntnis essentiell. Sie liegen hier in Form von Ionen bzw. anorganischen und organischen Verbindungen vor. Eine Übersicht über die Häufigkeit im menschlichen Körper zeigt Tab. 1–4.

Tab. 1–4 Massenanteil der Elemente im menschlichen Körper

Element	Massenanteil in %
Sauerstoff	63
Kohlenstoff	20
Wasserstoff	10
Stickstoff	3
Calcium	1,5
Phosphor	1
Kalium	0,25
Schwefel	0,2
Magnesium	0,04
Spurenelemente	1 (vgl. Tab. 1–5)

Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand sind die Ionen von 12 Metallen für die Lebenstätigkeit von Organismen unerlässlich (**Biometalle**); einige davon werden nur in geringen Mengen benötigt (**Spurenelemente, Spuremetalle, Mikroelemente**). Sie

heißen auch *essentielle* Spurenelemente im Gegensatz zu den *akzidentiellen*, die nur zufällig aufgenommen werden und biologisch unwichtig, manchmal aber giftig sind.

Die wichtigste Funktion der Biometalle ist die Beschleunigung von Stoffwechselfvorgängen, die **Biokatalyse**, in Form von **Metalloenzymen**. Diese Enzyme enthalten die Metallionen komplex gebunden (vgl. Kap. 27).

Tab. 1-5 Biometalle in Metalloenzymen und im Hämoglobin

Funktion/ Enzym	Ionen der essentiellen Metalle									
	Mg	Ca	Mn	Zn	Fe	Cu	Mo	Se	Co	
Hydrolasen	+	+	+	+						
Oxidoreduktasen				+	+	+	+	+		
Vitamin B ₁₂										+
Hämoglobin					+					

Es gibt Hinweise darauf, daß auch die Elemente V, Ni, Sn, Si und As zu den Biometallen gehören.

Die Wege und die Veränderungen einzelner Stoffe im lebenden Organismus (**Metabolismus**) lassen sich aufklären, indem man in Stoffwechselteilnehmern einzelne Isotope anreichert (**Markierung, Tracer** – von to trace: verfolgen) – z. B. Wasserstoff zum Teil durch Deuterium ersetzt – und den Weg des Isotops verfolgt. Man erhält so Kenntnisse über Aufnahme, Verteilung, Transport und Ausscheidungen von Stoffen sowie über Einzelheiten der Chemie des Zwischenstoffwechsels – sowohl qualitativ als auch quantitativ.

Tab. 1-6 Einige biochemisch wichtige Radionuclide

Isotop	Halbwertszeit	Strahlung	Anwendung
³ H (= T)	12,5a	β	Metabolismusforschung
³⁵ S	87d	β	Metabolismusforschung
³² P	14d	β	Strahlentherapie am Knochengewebe
⁶⁰ Co	5,3a	β, γ	Strahlentherapie
²²⁶ Ra	1600a	α	Strahlentherapie
¹²³ I	13,2h	γ	Szintigraphie (Schilddrüse, Milz)
¹³¹ I	8d	β, γ	Schilddrüsenfunktionsprüfung
^{99m} Tc*	6h	γ	Schilddrüsenfunktionsprüfung

* Es handelt sich um ein angeregtes Isotop (m steht für metastabil), das mit einer Halbwertszeit von 6 h in ⁹⁹Tc übergeht. Dieses hat infolge seiner langen Halbwertszeit von 10⁵ a nur noch sehr geringe Strahlungsintensität.

Besonders gut eignen sich für solche Untersuchungen Radionuclide. Um die Strahlenbelastung des zu untersuchenden Lebewesens gering zu halten, nimmt man bevorzugt Radioisotope mit relativ kleiner Halbwertszeit. Bei kleiner Halbwertszeit zerfallen nämlich relativ viele Atome einer bestimmten Gesamtzahl, ein solches Radionuclid ist also auch in geringer Konzentration bequem nachweisbar. Da sich einige Elemente in bestimmten Körperregionen anreichern, lassen sich Radioisotope auch zur gezielten Strahlentherapie verwenden.

Ist ein Stoff (Element oder Verbindung) geeignet zur Diagnose, Therapie oder Prophylaxe, so liegt ein **Pharmakon** vor. Die Grenze zu **Giften**, die schädigend wirken, ist oft fließend. Häufig entscheidet die Dosierung über die (Haupt)Wirkung. Sogar Sauerstoff wirkt beispielsweise in höheren Konzentrationen toxisch.

Tab. 1-7 Einige pharmakologisch und toxikologisch wichtige Elemente

Element	Anwendung/Wirkung
Lithium (Li)	Behandlung einiger Psychosen mit Li^+ -Salzen
Barium (Ba)	BaSO_4 (praktisch unlöslich) als Kontrastmittel beim Röntgen, lösliche Ba^{2+} -Salze sind giftig
Blei (Pb)	Umweltgift
Arsen (As)	Umweltgift, früher in manchen Medikamenten
Quecksilber (Hg)	Umweltgift, früher in manchen Medikamenten; Hg^{2+} wirkt als Enzym-inhibitor
Cadmium (Cd)	Umweltgift
Iod (I)	Desinfektionsmittel

2 Chemische Bindung

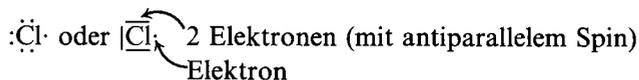
2.1 Allgemeines

Der Ausdruck „chemische Bindung“ kennzeichnet die Tatsache, daß zwischen Atomen, Ionen und Molekülen Anziehungskräfte auftreten können. Die einzelnen **Bindungstypen** werden unten beschrieben. In der Natur finden sich vielfach Übergänge zwischen ihnen.

Ein Maß für die Festigkeit einer Bindung ist ihre **Bindungsenergie**. Das ist der Energiebetrag, der bei der Bildung der Bindung frei wird (s. Kap. 2.8). Der gleiche Energiebetrag ist zur Trennung der Bindungspartner nötig.

Bei der Bildung von Verbindungen aus Elementen verändert sich die Situation in den Elektronenhüllen der Reaktionspartner. Die chemische Reaktion führt zu einer stabilen (energetisch begünstigten) Anordnung der Elektronen. Bei Reaktionen der Hauptgruppenelemente sind ausschließlich Elektronen der äußeren Schale beteiligt, bei Übergangselementen auch solche der „vorletzten“ Schale. Die Besetzung der Außenschalen mit Elektronen wird häufig durch Punkte (ein Elektron) bzw. Striche (Elektronenpaar) symbolisiert.

Beispiel:



Einen besonders stabilen Zustand besitzen die Edelgase – beim Helium 2 Elektronen auf der Außenschale, bei den übrigen Edelgasen 8 Elektronen (**Edelgaskonfiguration**, s^2p^6). Diese Elemente gehen deshalb nur in Ausnahmefällen chemische Reaktionen ein und liegen in der Natur atomar vor. Viele chemische Reaktionen lassen sich verstehen durch die Regel, daß die Elemente dabei Edelgaskonfiguration zu erreichen suchen (**Oktettregel**, gilt nicht streng). Das geschieht – je nach Reaktionspartner – auf verschiedenen Wegen (s. u.).

Die **Summenformel** macht nur eine Angabe über die elementare Zusammensetzung einer chemischen Verbindung. Ein genaueres Bild liefert die **Strukturformel**, in der die räumliche Anordnung der Atome berücksichtigt wird. Zur Veranschaulichung dienen **Molekülmodelle** (Abb. 2–1).

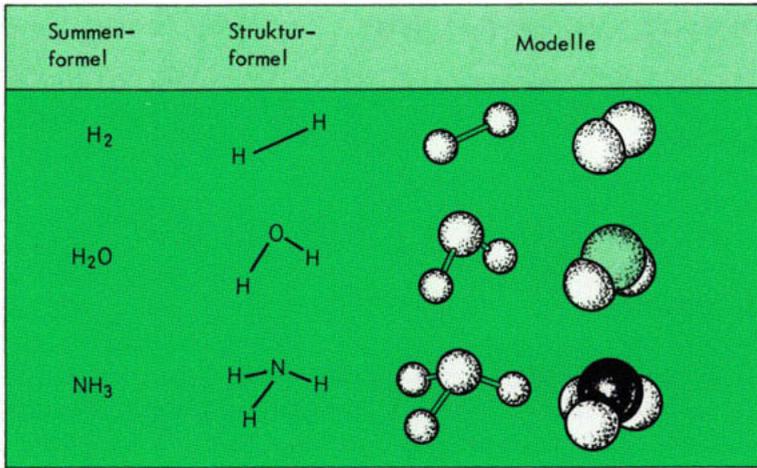
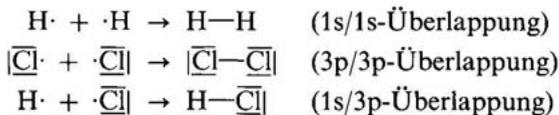


Abb. 2–1 Zusammensetzung und Bau von Molekülen. Die Striche zwischen den Atomen symbolisieren Atombindungen. Die rechts stehenden Modellbilder lassen auch die Raumerfüllung der Moleküle erkennen.

2.2 Die Atombindung

2.2.1 Orbitalüberlappung

In einem H-Atom hält sich das Elektron in einem kugelsymmetrischen **Atomorbital** auf. Bei genügender Annäherung eines zweiten H-Atoms kommt es zu einer Überlappung der beiden Atomorbitale und es entsteht ein bindendes **Molekülorbital**.* Das System besitzt bei einem bestimmten Überlappungsvolumen der Orbitale – d. h., bei einer bestimmten Entfernung der Bindungspartner – ein Energieminimum. Hier kommt der Annäherungsprozeß zum Stehen. Nun ist eine **Atombindung (Kovalenzbindung, Elektronenpaarbindung, homöopolare Bindung)** entstanden (Abb. 2–2). Sie ist rotationssymmetrisch (**σ -Bindung**), deshalb sind die Partner gegeneinander drehbar. Ähnlich läßt sich die Bildung anderer Moleküle verstehen (Abb. 2–2).



In Molekülen mit Mehrfachbindungen, z. B. im N₂-Molekül mit einer σ - und zwei π -Bindungen (Abb. 2–2 und Kap. 11)

* Gleichzeitig entsteht ein leeres antibindendes Molekülorbital, das für den Zusammenhalt der beiden Bindungspartner keinen Beitrag leistet.

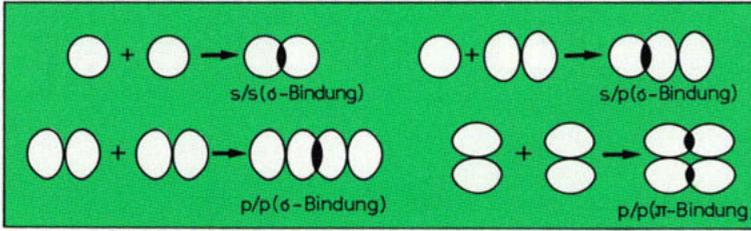
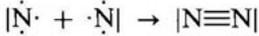


Abb. 2–2 Einige Möglichkeiten der Überlappung von Atomorbitalen bei der Bildung von Atombindungen. Drehung der Bindungspartner gegeneinander – die Verbindungslinie zwischen den verbundenen Atomen sei die Rotationsachse – bewirkt bei einer σ -Bindung keine Änderung des Überlappungsvolumens (Rotationssymmetrie). Daher herrscht freie Drehbarkeit. Bei π -Bindungen setzt eine Rotation die Überwindung einer Energiebarriere voraus, wobei nach Drehung um jeweils 180° die π -Bindung wieder „einrastet“.



ist die freie Drehbarkeit aufgehoben bzw. eingeschränkt (vgl. auch Kap. 11).

Durch „gemeinsame Benutzung der Bindungselektronen“ erlangen jeweils beide Bindungspartner **Edelgaskonfiguration**. Die Elektronenladung ist in Molekülen symmetrisch verteilt, wenn beide Partner die gleiche Elektronegativität (EN) haben (z. B. in H_2).

Je größer das Volumen der Überlappung ist, desto fester ist die Bindung, umso größer war also der bei der Bindungsbildung freigesetzte Energiebetrag, die **Bindungsenergie**. Bindungsdehnung (Verkleinerung des Überlappungsvolumens) ist daher nur unter Energiezufuhr möglich. Bei Drehungen der Bindungspartner gegeneinander um ihre Verbindungslinie (Achse der Rotation) ändert sich das Überlappungsvolumen bei einer (rotationssymmetrischen) σ -Bindung nicht, wohl aber bei einer π -Bindung. Aus diesem Modell wird plausibel, daß die Zufuhr einer hinreichenden Energiemenge auch bei Doppelbindungen eine Rotation um die Bindungsachse herbeiführen kann.

Das H_2O -Molekül läßt sich aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen aufbauen.



Im Gedankenexperiment läßt sich dieser Vorgang in mehrere Teilschritte zerlegen. Das Sauerstoffatom geht zunächst aus dem **Grundzustand** über einen angeregten Zustand in den sogenannten **Valenzzustand** über: Aus dem $2s$ - und den drei $2p$ -Orbitalen entstehen vier gleichwertige **sp^3 -Hybridorbitale** (Abb. 2–3), die in die vier Ecken eines Tetraeders gerichtet sind (Abb. 2–4). Die zwei einfach besetzten Orbitale des Sauerstoffs überlappen dann mit je einem s -Orbital eines H-Atoms unter Knüpfung von σ -Bindungen (s/sp^3 -Überlappung).

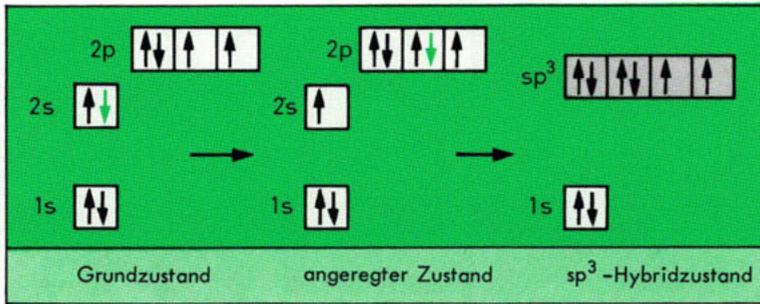


Abb. 2-3 Schema der Bildung eines sp^3 -Hybrids am Beispiel des Sauerstoffs (Gedankenexperiment). Aus dem Grundzustand mit einem doppelt besetzten 2s-Orbital tritt zunächst ein 2s-Elektron in eines der beiden einfach besetzten 2p-Orbitale über (angeregter Zustand). In einem Folgeschritt werden alle vier Orbitale energetisch gleichwertig. Sie sind nun weder s- noch p-Orbitale, sondern sp^3 -Hybridorbitale.

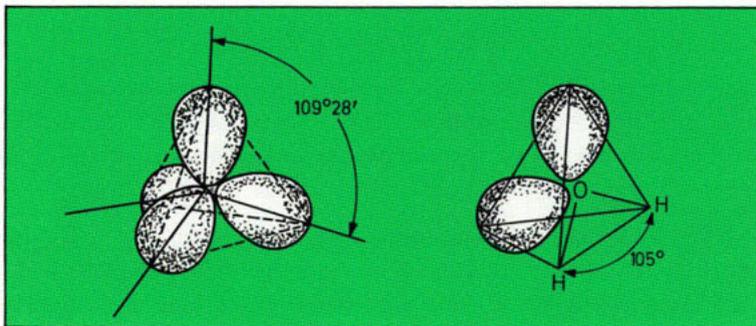
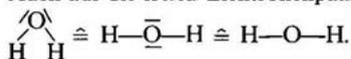


Abb. 2-4 Die vier Orbitale eines sp^3 -Hybrids weisen in die Ecken eines Tetraeders. Beim Sauerstoff sind zwei davon nur mit jeweils einem Elektron besetzt, sie überlappen bei der Wasserbildung mit je einem s-Orbital eines H-Atoms (s/sp^3 -Überlappung, σ -Bindung). Es resultieren zwei gerichtete O—H-Bindungen (gewinkeltes Molekül, Bild rechts). Der Sauerstoff hat nun noch zwei doppelt besetzte, nicht an Bindungen beteiligte Orbitale (freie oder einsame Elektronenpaare). Der exakte Winkel im regelmäßigen Tetraeder beträgt $108^\circ 28'$. Der H—O—H-Winkel von 105° resultiert aus der relativ starken gegenseitigen Abstoßung der beiden freien Elektronenpaare.

Da dieser Vorgang nur in Richtung zweier Tetraederecken erfolgen kann, resultiert ein Molekül mit gewinkelter Bau: Die Atombindung ist *gerichtet* (Abb. 2-4). Die beiden anderen, doppelt besetzten sp^3 -Orbitale erstrecken sich in Richtung der zwei restlichen Tetraederecken. Sie enthalten je ein nicht an Bindungen beteiligtes Elektronenpaar. Man nennt diese **freie** oder **einsame Elektronenpaare** und symbolisiert sie ebenfalls durch einen Strich.*

* Für viele Fälle ist eine Schreibweise brauchbar, die auf die Bindungswinkel keine Rücksicht nimmt. Auch auf die freien Elektronenpaare verzichtet man oft, z. B.



Die Anzahl der von einem Atom ausgehenden Atombindungen nennt man seine **Bindigkeit**. Beispielsweise ist das Sauerstoffatom im H_2O -Molekül zweibindig, im H_3O^+ -Ion dreibindig. Das Wasserstoffatom ist einbindig.

Der Abstand der Bindungspartner in Atombindungen liegt zwischen 100 pm und 200 pm.

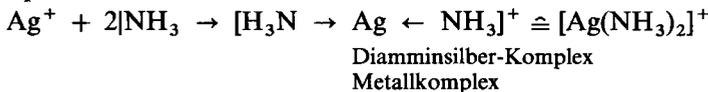
2.2.2 Die koordinative Bindung

Stammt das bindende Elektronenpaar ausschließlich von *einem* Bindungspartner, dann nennt man die entstandene Bindung eine koordinative Bindung.

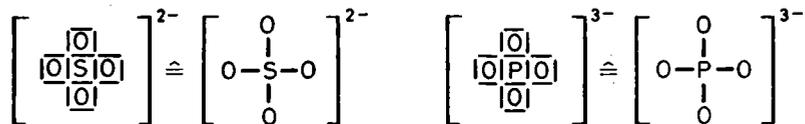


Dieser Bindungstyp findet sich vor allem in Metallkomplexen.

Beispiel:



Früher wurden z. B. auch Molekülonen wie SO_4^{2-} (Sulfat), PO_4^{3-} (Phosphat) und CO_3^{2-} (Carbonat) als Komplexionen bezeichnet. Jedoch handelt es sich hier nicht um Komplexe im eigentlichen Sinne.



Diese Molekülonen mit Nichtmetallen im Zentrum sind sehr stabile Atomverbände. Sie können in Lösung als Ganzes nachgewiesen werden, nicht aber ihre denkbaren Dissoziationsprodukte. Komplexverbindungen mit Metallionen als Zentralteilchen werden in Kapitel 27 ausführlicher behandelt.

2.2.3 Die polare Atombindung

Sind Atome unterschiedlicher Elektronegativität (EN) miteinander verknüpft, so halten sich die Bindungselektronen näher beim Partner höherer EN auf. Dadurch treten an den Enden des Moleküls entgegengesetzte, gleich große, elektrische Ladungen auf, die durch $\delta +$ und $\delta -$ kenntlich gemacht werden (Abb. 2-5).

Die Schwerpunkte der positiven und der negativen Ladungen fallen nicht zusammen. Wassermoleküle sind daher kleine **Dipole**. Die auftretende Ladungen sind natürlich kleiner als eine volle Elektronenladung, man nennt sie deshalb **Partialladungen** ($\delta +$, $\delta -$).

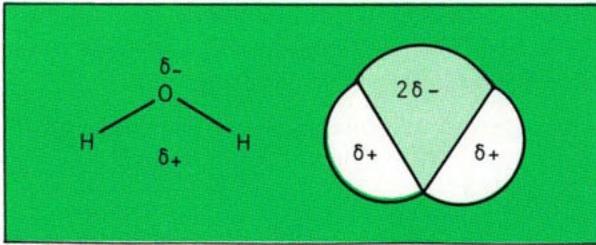


Abb. 2-5 Die unterschiedliche Elektronegativität von Sauerstoff und Wasserstoff sowie die Existenz zweier einsamer Elektronenpaare hat im Wassermolekül eine negative Partialladung (δ^-) an der Sauerstoffseite und eine ebenso große positive Partialladung (δ^+) auf der entgegengesetzten Seite zur Folge: Ein Wassermolekül ist ein Dipol.

Analoges gilt für Mehrfachbindungen. Auch Kohlenmonoxid (CO) hat Dipolcharakter. Das linear gebaute Kohlendioxid ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) besitzt zwar polare Bindungen, jedoch keinen Dipolcharakter, da die beiden Bindungspolaritäten entgegengesetzt gerichtet sind und sich damit aufheben.

Die Partialladungen wachsen mit steigender Differenz der EN-Werte der Partner. Im Extremfall entsteht eine Ionenbindung (Abb. 2-6).

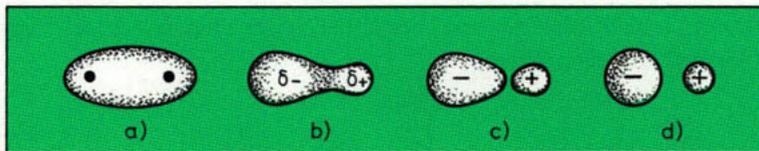


Abb. 2-6 Übergänge zwischen kovalenter a) und ionischer Bindung d); polarisierte Atombindung b) und verzerrte Ionen c).

2.3 Die ionische (polare, heteropolare) Bindung

Aus Ionen aufgebaute Verbindungen entstehen aus Elementen stark unterschiedlicher Elektronegativität. Charakteristische Beispiele sind die Alkalimetallhalogenide mit der allgemeinen Formel MX und die Halogenide der Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe des Periodensystems) mit der allgemeinen Formel MX_2 (M: Metallion, X: Halogenidion).

Die positiv geladenen Kationen und negativ geladenen Anionen halten im Festkörper infolge elektrostatischer Anziehung zusammen. Diese hat keine Vorzugsrichtung im Raum, d. h. die ionische Bindung ist ungerichtet. Jedes Ion umgibt sich daher mit möglichst vielen Gegenionen (Ionen entgegengesetzter Ladung). So entsteht ein **Ionenkristall**, in dem die Teilchen eine regelmäßige dreidimensionale Anordnung, ein