

Zeeck

Chemie für Mediziner

9. Auflage

A. Zeeck S. Grond S. C. Zeeck



Leseprobe

ELSEVIER

Urban & Fischer

Sicher durch die Prüfung mit dem Doppelpack *Chemie für Mediziner*

Zwei, die perfekt zusammen passen!



Das perfekte Doppel: Das Standardlehrbuch *Chemie für Mediziner* und *Prüfungstraining Chemie*

Für viele Medizinstudenten ist Chemie die erste große Hürde und DAS Angstfach im Studium. Aber auch wenn es sich nicht auf den ersten Blick erschließt: Chemie und Medizin gehören zusammen. Daher: bitte **keine Berührungängste!** Der "Zeeck" zeigt Ihnen, wie **einfach Chemie sein kann** – auch wenn Sie keine Vorkenntnisse haben. **Verständlich** geschrieben und ohne allzu tief ins Dickicht der chemischen Formeln und Gesetze zu entführen, gibt er Ihnen Schritt für Schritt einen **fundierten Überblick**.

Und im dazu **passenden Arbeitsbuch** finden Sie über **350 Übungsaufgaben** - perfekt auf den GK abgestimmt und unter Berücksichtigung neuer möglicher Fragetypen, die sich aus dem NKLM ergeben können. Im Prüfungstrainer üben Sie das Zeichnen von chemischen Formeln und Reaktionsgleichungen sowie das Rechnen von chemischen Rechenaufgaben (pH-Wert, Stöchiometrie, ...).

Für Spaß und Abwechslung sorgen unterschiedliche **Trainingsformate**: Lückentexte, MC-Fragen, Rechenaufgaben, Kreuzworträtsel, Anregungen zum vernetzten Denken.

Alle Lösungen und detaillierte Rechenwege finden sich am Ende des Werks.

So kommen Sie sicher durch die Prüfung!

Inhalt (Kurzfassung)

Allgemeine Chemie

1	Atombau	3
2	Periodensystem der Elemente	15
3	Grundtypen der chemischen Bindung	29
4	Erscheinungsformen der Materie	51
5	Heterogene Gleichgewichte	67
6	Chemische Reaktionen	83
7	Salzlösungen	101
8	Säuren und Basen	113
9	Oxidation und Reduktion	139
10	Metallkomplexe	165

Organische Chemie

11	Einführung und Kohlenwasserstoffe	181
12	Kinetik chemischer Reaktionen	221
13	Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen	233
14	Aldehyde und Ketone	273
15	Chinone	289
16	Carbonsäuren und Carbonsäurederivate	295
17	Derivate anorganischer Säuren	321
18	Stereochemie	333
19	Aminosäuren und Peptide	349
20	Kohlenhydrate	377
21	Heterocyclen	403
22	Medizinisch relevante Werkstoffe	419
23	Spektroskopie in Chemie und Medizin	427
	Lösungen der Aufgaben	441
	Glossar	489
	Sachverzeichnis	503



Medizinische relevante Themen

Warum ist Elektromog bedenklich?	13	Cholesterin und Arteriosklerose	243
Elementhäufigkeit im menschlichen Körper	21	Inhalationsnarkotika	247
Vom Zusammenwirken der Elemente	22	Benzpyren und Krebs	249
Radioisotope in der Strahlentherapie	25	Schwefel im Knoblauch	253
Metalle als dentale Werkstoffe	31	Catecholamine sind Neurotransmitter	258
Salze für die Gesundheit	36	Nutzen und Schaden liegen dicht beieinander	259
Salzkristalle im Ohr für den Gleichgewichtssinn	36	Dioxin in Fleisch und Eiern	263
Was oben fehlt, macht unten krank	45	Formalin in der Anatomie	275
Abkühlung durch Schwitzen	58	Aceton in der Atemluft	276
Haben Zellen eine Wasserleitung?	62	Progesteron im weiblichen Zyklus	277
Tyndall-Effekt im Auge	63	PAS-Reaktion: Was verbirgt sich dahinter?	278
Taucher leben gefährlich	68	Chloralhydrat	281
Verteilungsprozesse im Körper	69	Transaminasen in der Diagnose	284
Die Lunge reguliert den Gasaustausch	70	Chemie des Sehens	284
Die Niere kontrolliert den Flüssigkeitshaushalt	72	Die Rolle von Vitamin K bei der Blutgerinnung	293
Osmodiuretika	74	Retinsäure für das Gehirn	297
Warum sind Regenwasser oder Meerwasser „giftig“?	75	Ursodeoxycholsäure, eine bärenstarke Gallensäure ..	302
Nervenreizleitung, was ist das?	75	Prostaglandine sind Gewebshormone	304
Kann der Mensch leuchten?	89	Aspirin® ist schon über 100 Jahre alt	309
Die Wärmeregulation – das A und O für Wohlbefinden und Gesundheit	90	Essentielle Fettsäuren	313
Gleichgewicht oder Fließgleichgewicht: Was braucht der Mensch?	99	Artemisinin hilft bei Malaria	315
Das Aussalzen von Proteinen	104	Acetylcholin – ein wichtiger Neurotransmitter	316
Salze als Abführmittel (Laxantien).....	104	Wer bedient Cannabinoid-Rezeptoren?	318
Lithiumsalze in der Psychiatrie	105	Penicillin, ein β -Lactam-Antibiotikum	319
Nierensteine	107	Ammoniak ist ein Zellgift	323
Knochen- und Zahnbildung	107	Sulfonamide	328
Ionenwanderung im Wurzelkanal	110	Phosphor ist ein „anfeuerndes Element“	330
Säuren und Laugen rufen Verätzungen hervor	123	Thalidomid hat zwei Gesichter	346
Lebensmittel beeinflussen den Säure-Base-Haushalt	124	Es gibt essentielle Aminosäuren	351
Allzu viel ist ungesund	127	Histamin – ein Mediator bei Allergien	357
Pufferkapazität des Blutes	136	Hormone der Schilddrüse	359
Im Notfall hilft eine Plastiktüte	136	Nicht nur Zucker schmeckt süß	362
Desinfektion ist unverzichtbar	142	Prolin im Gluten	366
Stickstoffoxide machen Karriere	148	Was führt zur Alzheimer-Erkrankung?	372
Stoffwechselenergie als Stromquelle	151	Ein Peptid reguliert den Zuckerstoffwechsel	375
Power für die Zellen	162	Vitamin C – ein Zuckerderivat	387
Platin in der Krebstherapie	168	Karies und Saccharose	394
Gift und Botenstoff zugleich	176	Lactoseintoleranz und Galaktosämie	394
Morbus Wilson	177	Herzwirksame Glykoside aus dem Fingerhut	395
Paraffine	194	Hyaluronsäure und Heparin – Glykosaminoglykane mit besonderen Eigenschaften	398
Chlorethan und Halothan	202	Gibt es essentielle Monosaccharide?	401
Oxidativer Stress	203	Bei Eisen gibt es ein Zuwenig und Zuviel	406
Benzol ist toxisch	214	Nicotin – zwischen Pflanzenschutz und Krebs	408
Benzol hat eine Sonderstellung	217	Serotonin und Melatonin. Nachtarbeit als Diabetes-Risiko?	410
Jedes Enzym hat seine eigene Kinetik	230	Coffein macht munter	411
Unterschiedliche Alkoholwirkungen	230	Nucleinsäuren als Angriffsorte für Arzneimittel	414
Methanol ist ein starkes Gift	241	Photometrische Blutuntersuchungen	430
Ethanol ist giftig und macht süchtig	241	Magnetresonanz-Tomographie (MRT)	435
		Röntgendiagnostik	437

Inhalt

Allgemeine Chemie

1	Atombau	3
1.1	Elementarteilchen	3
1.2	Aufbau eines Atoms	4
1.3	Isotope	5
1.4	Elemente	5
1.5	Atommasse, Stoffmenge Mol	6
1.6	Aufbau der Elektronenhülle	8
1.6.1	Allgemeines	8
1.6.2	Quantenzahlen	8
1.6.3	Elektronenkonfiguration	9
1.6.4	Atomorbitale	11
2	Periodensystem der Elemente	15
2.1	Übersicht und Historisches	15
2.2	Beschreibung des Aufbaus	15
2.3	Elektronenkonfiguration als Wegweiser	17
2.4	Hauptgruppen- und Nebengruppenelemente	18
2.5	Biochemisch und medizinisch wichtige Elemente	20
2.6	Radioisotope	23
3	Grundtypen der chemischen Bindung	29
3.1	Oktettregel	29
3.2	Metallische Bindung	29
3.3	Ionenbindung	31
3.3.1	Kationen	31
3.3.2	Anionen	32
3.3.3	Neigung zur Ionenbildung	32
3.3.4	Atom- und Ionenradien	33
3.3.5	Salze	34
3.3.6	Namen wichtiger Ionen/Salze, Molberechnung	35
3.4	Atombindung	37
3.4.1	Schreibweise und Definitionen	37
3.4.2	Moleküle	38
3.4.3	Bindungslänge und Bindungsenergie	39
3.4.4	Molekülorbitale	39
3.4.5	Das Methan-Molekül	40
3.4.6	C–C-Einfachbindungen	41
3.4.7	Mehrfachbindungen	42
3.4.8	Die polarisierte Atombindung	45
3.4.9	Beispiele für Dipolmoleküle	46
4	Erscheinungsformen der Materie	51
4.1	Aggregatzustände	51
4.2	Gase	52
4.2.1	Druck und Druckmessung	52
4.2.2	Gasgesetze	53
4.3	Flüssigkeiten	54
4.4	Feststoffe	55
4.5	Phasenumwandlungen	57
4.6	Eigenschaften von Wasser und Schwefelwasserstoff	60
4.7	Reinstoffe und Stoffgemische	62
4.7.1	Unterscheidungsmerkmale	62
4.7.2	Homogen und heterogen	63
5	Heterogene Gleichgewichte	67
5.1	Gesättigte Lösungen und Löslichkeit	67
5.2	Nernst-Verteilungsgesetz	69
5.3	Henry-Dalton-Gesetz	70
5.4	Adsorption an Oberflächen	71

5.5	Gleichgewichte in Gegenwart von Membranen	71
5.5.1	Membran	71
5.5.2	Diffusion	71
5.5.3	Dialyse	72
5.5.4	Osmose	72
5.5.5	Membranpotenzial	75
5.6	Verfahren zur Stofftrennung	76
6	Chemische Reaktionen	83
6.1	Definition	83
6.2	Chemische Gleichungen	83
6.3	Stöchiometrische Berechnungen	85
6.4	Energetik chemischer Reaktionen	88
6.4.1	Allgemeines	88
6.4.2	Reaktionswärme (= Reaktionsenthalpie)	89
6.4.3	Reaktionsentropie	91
6.4.4	Gibbs-Energie – Triebkraft chemischer Reaktionen	92
6.5	Chemisches Gleichgewicht	93
6.5.1	Allgemeines	93
6.5.2	Massenwirkungsgesetz	94
6.5.3	Prinzip des kleinsten Zwanges	94
6.5.4	Gibbs-Energie und chemisches Gleichgewicht	95
6.6	Gekoppelte Reaktionen	97
6.7	Fließgleichgewichte	98
7	Salzlösungen	101
7.1	Vorgänge beim Lösen von Salzen	101
7.1.1	Dissoziation	101
7.1.2	Hydratation von Ionen	102
7.1.3	Lösungsenthalpie	105
7.2	Löslichkeitsprodukt	106
7.3	Fällungs-Reaktionen	107
7.4	Elektrolyse	109
8	Säuren und Basen	113
8.1	Säure-Base-Definitionen	113
8.2	Konjugierte Säure-Base-Paare und Ampholyte	115
8.3	Eigendissoziation des Wassers, pH-Wert	118
8.4	Stärke von Säuren und Basen	120
8.5	Berechnung von pH-Werten	123
8.5.1	Starke Säuren	123
8.5.2	Schwache Säuren	123
8.6	Messung von pH-Werten	125
8.7	Neutralisation	126
8.8	pH-Wert von Salzlösungen	127
8.9	Säure-Base-Titration	128
8.9.1	Titrationenkurven	128
8.9.2	Gehaltsbestimmung durch Titration	130
8.10	Pufferlösungen	130
8.10.1	Puffersubstanzen und ihre Wirkung	131
8.10.2	Puffergleichung	131
8.10.3	Pufferkapazität	132
8.10.4	pH-Optimum und Pufferbereich	133
8.10.5	Phosphat-Puffer	134
8.10.6	Kohlensäure-Puffer	135
9	Oxidation und Reduktion	139
9.1	Elektronenübergänge bei chemischen Reaktionen	139
9.2	Definitionen	140
9.3	Redox-Teilreaktionen sind umkehrbar	142
9.4	Spannungsreihe	143
9.5	Richtung des Elektronenflusses zwischen Redoxpaaren	144
9.6	Aufstellen von Redoxgleichungen	145
9.6.1	Oxidationsstufen als Hilfsgröße	145
9.6.2	Beispiele für Redoxgleichungen	146
9.7	Elektrochemische Zelle	148
9.8	Elektromotorische Kraft (EMK)	150

9.9	Elektrodenpotenziale	152
9.10	Nernst-Gleichung	154
9.11	Redox- und Säure-Base-Reaktionen im Vergleich	156
9.12	pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen	157
9.12.1	Normalpotenziale bei pH = 7	157
9.12.2	pH-Bestimmung durch Potenzialmessung	158
9.13	Knallgasreaktion und Atmungskette	159
10	Metallkomplexe	165
10.1	Koordinative Bindung	165
10.2	Aufbau von Metallkomplexen	166
10.3	Chelatkomplexe	169
10.4	Reaktionen mit Metallkomplexen	170
10.4.1	Ligandenaustausch-Reaktionen	170
10.4.2	Stabilität von Metallkomplexen	171
10.5	Durch Komplexbildung veränderte Eigenschaften von Metallionen	172
10.6	Bedeutung von Chelatkomplexen	174
Organische Chemie		
11	Einführung und Kohlenwasserstoffe	181
11.1	Grundlagen	181
11.1.1	Organische Chemie – die chemische Brücke in die Welt des Lebens	181
11.1.2	Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff	182
11.1.3	Funktionelle Gruppen am Kohlenstoff	184
11.1.4	Elementare Reaktionstypen am Kohlenstoff	185
11.1.5	Kohlenstoff ist einzigartig	186
11.2	Alkane	188
11.2.1	Summenformel und Struktur	188
11.2.2	Nomenklatur	190
11.2.3	Molekülmodelle	191
11.2.4	Konformationsisomere	192
11.2.5	Physikalische Eigenschaften	194
11.3	Cycloalkane	195
11.3.1	Struktur	195
11.3.2	Konformationen des Cyclohexans	196
11.3.3	Cyclohexanderivate	196
11.4	Reaktionen der Alkane	198
11.4.1	Homolytischer/heterolytischer Bindungsbruch	198
11.4.2	Radikalische Substitution	199
11.4.3	Oxidation der Alkane	202
11.5	Alkene	204
11.5.1	Konstitution und Nomenklatur	204
11.5.2	Geometrische Isomerie	205
11.5.3	Additions-Reaktionen	206
11.5.4	Diene und Polyene	210
11.6	Alkine	212
11.7	Aromaten (Arene)	213
11.7.1	Molekülbau und Mesomerie des Benzols	213
11.7.2	Reaktionen des Benzols	214
11.7.3	Einzelschritte der elektrophilen aromatischen Substitution	217
12	Kinetik chemischer Reaktionen	221
12.1	Von der Thermodynamik zur Kinetik	221
12.2	Reaktionsgeschwindigkeit	222
12.2.1	Geschwindigkeitsgesetz und Reaktionsordnung	222
12.2.2	Molekularität von Reaktionen	224
12.2.3	Temperaturabhängigkeit	224
12.3	Katalyse	226
12.4	Enzymkinetik	228
13	Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen	233
13.1	Alkanole und Phenole	233
13.1.1	Klassifizierung und Nomenklatur	233
13.1.2	Eigenschaften und Reaktionen	236

13.1.3	Mehrwertige Alkanole und Phenole	239
13.1.4	Wo spielen Alkanole eine Rolle?	240
13.2	Ether	246
13.2.1	Nomenklatur und Eigenschaften	246
13.2.2	Reaktionen	247
13.2.3	Kronenether	249
13.3	Thiole und Thioether	251
13.3.1	Nomenklatur und Eigenschaften	251
13.3.2	Reaktionen	252
13.3.3	Bedeutung des Schwefels	254
13.4	Amine	256
13.4.1	Klassifizierung und Nomenklatur	256
13.4.2	Basizität	257
13.4.3	Salzbildung	257
13.4.4	Beispiele für Amine	258
13.5	Halogenalkane und Halogenaromaten	261
13.6	Nucleophile Substitution	263
13.6.1	Allgemeines	263
13.6.2	Eigenschaften der Reaktionspartner	265
13.6.3	S_N2 -Reaktion	266
13.6.4	S_N1 -Reaktion	266
13.6.5	Vergleich der S_N1 - und S_N2 -Reaktion	267
13.7	Eliminierungen	268
13.7.1	Allgemeines	268
13.7.2	E2-Reaktionen	269
13.7.3	E1-Reaktionen	270
14	Aldehyde und Ketone	273
14.1	Bau und Reaktionsverhalten der Carbonylgruppe	273
14.2	Struktur und Nomenklatur	275
14.3	Herstellung und Eigenschaften	277
14.4	Keto-Enol-Tautomerie	278
14.5	Nucleophile Addition von Wasser und Alkoholen	280
14.6	Addition primärer Amine	282
14.7	Reduktion der Carbonylgruppe	285
14.8	Aldol-Kondensation (C–C-Verknüpfung)	286
15	Chinone	289
15.1	Strukturen der Chinone	289
15.2	Redoxreaktionen	291
16	Carbonsäuren und Carbonsäurederivate	295
16.1	Carbonsäuren	295
16.1.1	Struktur und Nomenklatur	295
16.1.2	Eigenschaften	297
16.1.3	Salzbildung	300
16.1.4	Carbonsäuren mit zusätzlichen funktionellen Gruppen	302
16.2	Carbonsäurederivate	305
16.2.1	Allgemeines	305
16.2.2	Carbonsäurechloride	307
16.2.3	Carbonsäureanhydride	308
16.2.4	Carbonsäureester	310
16.2.5	Thioester	315
16.2.6	Carbonsäureamide	316
17	Derivate anorganischer Säuren	321
17.1	Kohlensäure und Harnstoff	321
17.2	Phosphorsäure	323
17.3	Schwefel- und Salpetersäure	327
17.4	Gibbs-Energie der Hydrolyse	329
18	Stereochemie	333
18.1	Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum	333
18.1.1	Grundbegriffe	333
18.1.2	Optische Aktivität	335
18.1.3	Chirale Erkennung und Stereoselektivität	336
18.1.4	Schreibweise und Nomenklatur chiraler Verbindungen	338

18.2	Verbindungen mit zwei Chiralitätszentren	341
18.2.1	Enantiomere und Diastereomere	341
18.2.2	Racemat und Racematspaltung	342
18.2.3	<i>meso</i> -Weinsäure	343
18.3	Zur Struktur organischer Moleküle	344
18.3.1	Arten der Isomerie	344
18.3.2	Konstitution, Konfiguration und Konformation	344
18.3.3	Chiralität bei Arzneimitteln	346
19	Aminosäuren und Peptide	349
19.1	Einfache Aminosäuren	349
19.1.1	Struktur	349
19.1.2	Chiralität	351
19.1.3	Zwitterion	352
19.1.4	Molekülform in Abhängigkeit vom pH-Wert	352
19.1.5	Chelatkomplexe	353
19.1.6	Titrationkurve und Puffereigenschaften	354
19.1.7	Isoelektrischer Punkt	355
19.1.8	Decarboxylierung zu biogenen Aminen	357
19.1.9	Veresterung und Acylierung	358
19.2	Peptide	360
19.2.1	Peptidbindung und Primärstruktur (Sequenz)	360
19.2.2	Aufbau von Peptidketten	363
19.2.3	Abbau von Peptidketten	364
19.2.4	Sekundärstruktur von Peptiden	365
19.2.5	Zur Raumstruktur von Peptiden und Proteinen	368
19.2.6	Posttranslationale Modifikation von Aminosäuren	372
19.2.7	Insulin	373
20	Kohlenhydrate	377
20.1	Bausteine und Biopolymere	377
20.2	Monosaccharide	378
20.2.1	Triosen	379
20.2.2	Tetrosen	379
20.2.3	Pentosen	380
20.2.4	Hexosen	381
20.2.5	Eigenschaften und Reaktionen der Monosaccharide	382
20.2.6	Bildung cyclischer Halbacetale, Haworth-Formel	383
20.2.7	Sesselform-Schreibweise der Pyranosen	385
20.2.8	Abgewandelte Monosaccharide	387
20.2.9	Glykoside	388
20.3	Disaccharide	391
20.3.1	Allgemeines	391
20.3.2	Beispiele wichtiger Disaccharide	392
20.4	Polysaccharide	396
20.4.1	Cellulose	396
20.4.2	Stärke	396
20.4.3	Glykogen	397
20.5	Glykolipide und Glykoproteine	399
21	Heterocyclen	403
21.1	Fünfgliedrige Heterocyclen	403
21.2	Sechsgliedrige Heterocyclen	409
21.3	Mehrkernige Heterocyclen	409
21.4	Nucleinsäuren	411
21.5	Riboflavin und Folsäure	416
22	Medizinisch relevante Werkstoffe	419
22.1	Allgemeines über Werkstoffe und Biomaterialien	419
22.2	Metalle	420
22.3	Keramische Materialien	422
22.4	Polymere	423
23	Spektroskopie in Chemie und Medizin	427
23.1	Allgemeines	427
23.2	UV/VIS-Spektroskopie	428
23.3	IR-Spektroskopie	431

23.4	NMR-Spektroskopie	433
23.5	Röntgenstrukturanalyse	436
23.6	Massenspektrometrie	438
Lösungen der Aufgaben		441
	Allgemeine Chemie	441
	Organische Chemie	457
Glossar		489
Sachverzeichnis		503

3

Grundtypen der
chemischen Bindung

Orientierung

Atome eines Elements können sowohl miteinander als auch mit Atomen anderer Elemente zusammentreten. Dieses Wechselspiel des sich miteinander Verbindens und wieder Lösens liegt allen chemischen Prozessen zugrunde. Es geht in einem Chemiebuch darum, die Regeln für dieses Wechselspiel kennen zu lernen. Das, was die entstehenden Gebilde (Metalle, Salze, Moleküle) zusammenhält, bezeichnet man als *chemische Bindung*. Dabei prägt jedes Element der Materie seinen „Charakter“ ein, der formal mit der Elektronenkonfiguration der Atome zusammenhängt. Den Qualitäten von Elementen in ihren Verbindungen nachzuspüren ist der Weg, um aus der Welt der Atome und Elementarteilchen wieder zu den wahrnehmbaren Eigenschaften in der Welt der Minerale und der Lebewesen zu gelangen.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Was sind Metalle, was Nichtmetalle?
- Wie entstehen Ionen und was sind Salze?
- Wie kommt es zur Atombindung und was sind Moleküle?
- Wie sehen die Dipolmoleküle von Wasser und Ammoniak aus?
- Welche Bindungen gehen Kohlenstoffatome mit sich selbst und mit Atomen anderer Elemente ein?

3.1 Oktettregel

Für den Zusammenhalt von Atomen ist eine chemische Bindung erforderlich, von der es drei Grundtypen gibt: die **metallische Bindung**, die **Ionenbindung** und die **Atombindung**. Die Tendenz dazu, die eine oder andere Bindung einzugehen, hängt mit der Konfiguration der Valenzelektronen zusammen. Erreicht die Valenzschale eines Atoms durch die Bindung *Edelgaskonfiguration* mit acht Valenzelektronen (s^2p^6) wie im Neon, Argon oder Krypton bzw. mit zwei Valenzelektronen ($1s^2$) wie beim Helium, so ist die Anordnung *energetisch günstig* und damit stabil. Edelgasatome haben deshalb eine geringe Tendenz, miteinander oder mit Atomen anderer Elemente Bindungen einzugehen, Edelgase liegen atomar vor. Die Atome der meisten übrigen Elemente versuchen sich mit einem oder mehreren Bindungspartnern so zu arrangieren, dass möglichst die Edelgas-Konfiguration ($1s^2$ oder s^2p^6) auf der äußeren Schale erreicht wird.

Oktettregel

! **Oktettregel (Edelgasregel):** Die Atome der Elemente ab der 2. Periode sind bestrebt, beim Ausbilden einer chemischen Bindung acht Valenzelektronen um sich anzuordnen.

3.2 Metallische Bindung

Metall

Metalle. Vorzugsweise Atome von Elementen mit einem oder zwei Valenzelektronen können sich fest zusammenlagern, indem sich die Atome in Gittern anordnen und die Valenzelektronen so weit gelockert sind, dass sie sich zwischen den räumlich fixierten, positiv geladenen *Atomrümpfen* frei bewegen können. Die Elektronen sind gleichsam ein „*Elektronengas*“, sie gehören zu keinem einzelnen Atom mehr, sie sind *delokalisiert*, *leicht beweglich* und *halten als Elektronenwolke die positiv geladenen Atomrümpfe zusammen*. Derartige Atomverbände haben einen regelmäßigen Aufbau, bilden Kristalle, glänzen an der Oberfläche, besitzen eine gute Wärmeleitfähigkeit und leiten den elektrischen Strom. Elemente

Nichtmetall

mit solchen Eigenschaften heißen **Metalle**. Alle Elemente, die keine metallische Bindung eingehen, bezeichnet man als **Nichtmetalle**.

metallische Bindung

! Die Anziehungskräfte, die zwischen Atomen durch delokalisierte Valenzelektronen zustande kommen, bezeichnet man als **metallische Bindung**.

Übergangsmetall

Metalle im Periodensystem. Im Periodensystem stehen die Metalle bevorzugt in den Hauptgruppen 1 und 2, und außerdem sind alle Elemente der Nebengruppen Metalle, was sich in dem Synonym **Übergangsmetalle** ausdrückt. Zwischen den Metallen und den Nichtmetallen gibt es sog. *Halbmetalle* wie z. B. Silicium oder Germanium.

Ein Blick auf das Periodensystem (Abb. 3/1) zeigt, wo man Metalle und Nichtmetalle findet. Innerhalb einzelner Hauptgruppen kann ein Wechsel der Eigenschaften eintreten. *Kohlenstoff* (Gruppe 14) ist ein Nichtmetall, *Silicium* und *Germanium* sind Halbmetalle, *Zinn* und *Blei* sind Metalle. Innerhalb einer Periode stehen links die Metalle (Alkali- und Erdalkalimetalle) und rechts die Nichtmetalle (*Sauerstoff/Schwefel*, *Halogene*, *Edelgase*). Anders ausgedrückt: Links unten im Periodensystem stehen typische Metalle (z. B. *Caesium*), rechts oben typische Nichtmetalle (z. B. *Fluor*).

! Der *metallische Charakter* eines Elements nimmt innerhalb einer *Hauptgruppe* von oben nach unten *zu* und innerhalb einer *Periode* von links nach rechts *ab*.

Legierung

Legierungen. Mischt man verschiedene Metalle, z. B. durch Schmelzen und Wiederabkühlen, so bilden sich häufig Mischkristalle. Man bezeichnet solche Metallsysteme, die als Werkstoffe von großer Bedeutung sind, als **Legierungen**. Dies sind keine Verbindungen oder Stoffgemische, sondern sog. *intermetallische Phasen*. In Abhängigkeit von der Größe der Metallatome und der Anzahl der Valenzelektronen weisen manche Legierungen eine definierte Zusammensetzung auf. Sie liegen in bestimmten Kristallstrukturen vor, die anders sind als die der reinen Komponenten. So wird verständlich, dass sich die physika-

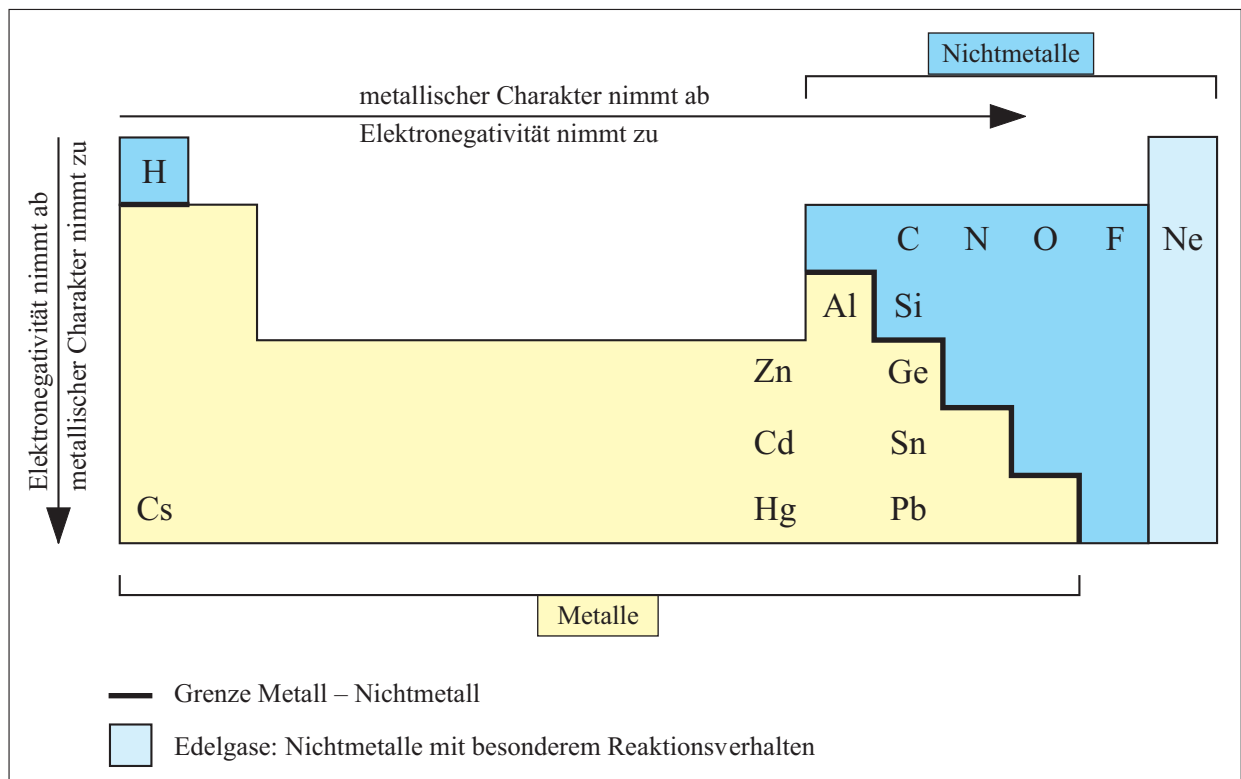
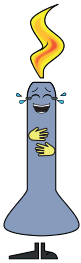


Abb. 3/1 Metalle und Nichtmetalle im Periodensystem. Änderung von Metallcharakter und Elektronegativität innerhalb der Perioden und Gruppen (beispielhaft Gruppe 14).

lischen Eigenschaften von Legierungen oft sehr stark von den Eigenschaften der reinen Metalle unterscheiden, z. B. durch eine veränderte *Leitfähigkeit* oder eine größere *Härte*. Aber auch die *Korrosionsbeständigkeit* kann sich erhöhen, wie z. B. beim Eisen durch Zulegieren von Chrom, Nickel oder Molybdän (*V2A-Stahl*). Andere Beispiele für Legierungen sind *Bronze* (Cu/Sn), *Messing* (Cu/Zn) und *Neusilber* (Cu/Ni/Zn).

! Legierungen sind metallische Werkstoffe, die aus zwei oder mehr chemischen Elementen bestehen.

Für die Entwicklung der Menschheit spielten die Fähigkeit, Metalle zu gewinnen, und das Erlernen der Metallverarbeitung eine große Rolle, weil sich dies unmittelbar auf die Werkzeug- und Waffentechnik auswirkte. Die Bezeichnungen Bronze- und Eisenzeit für bestimmte Epochen deuten darauf hin.



Metalle als dentale Werkstoffe

In der Zahnmedizin werden Metalle für konservierende Zwecke, für den Zahnersatz und für Implantate verwendet (☞ Kap. 22.2). Voraussetzung ist, dass die eingesetzten Metalle keine giftigen Ionen freisetzen, d. h., sie müssen im biologischen Milieu sicher (*biokompatibel*) sein. Dies können Edelmetalle bzw. deren korrosionsfeste Legierungen gewährleisten, z. B. **Gold**, das wegen seiner geringen Härte mit Platin, Palladium, Silber und Kupfer legiert wird. Für die Zahnkonservierung größte Bedeutung hat immer noch das **Silberamalgam**. Intensives Verreiben von Quecksilber mit einem Metallpulver, das überwiegend Silber und kleine Teile Zinn, Zink und/oder Kupfer enthält, liefert ein plastisches Material, das nach kurzer Zeit fest wird. Beim Aushärten dehnt sich der Metallkörper etwas aus, wodurch ein fester Sitz im Zahn erreicht wird. Silberamalgam wird wegen der Gefahr chronischer Gesundheitsbelastungen kritisch gesehen und durch Keramik-Materialien, z. B. auf der Basis von *Porzellan* oder *Zirkonoxid* (ZrO_2), ersetzt (☞ Kap. 22.3).

Für Implantate hat sich das **Titan** als Werkstoff der Wahl durchgesetzt. Das Metall ist korrosionsbeständig, biokompatibel sowie für die Belastungen im Mund ausreichend fest. Hinzu kommen im Vergleich zu Gold eine geringere Wärmeleitfähigkeit und eine größere Röntgentransparenz. Für den Aufbau implantatgetragener Suprastrukturen kann Titan mit *Aufbrennkeramiken* verarbeitet werden, die den ästhetischen Anforderungen beim Zahnersatz Genüge tun.

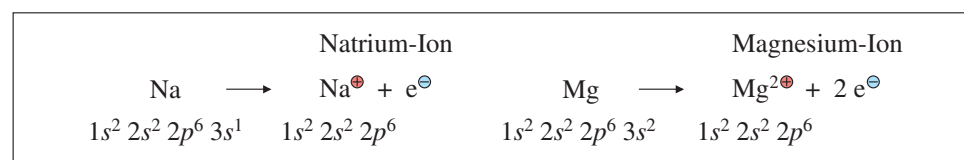
Eine Regel sollte allerdings Beachtung finden: Jeder Patient sollte nur **ein** Metall im Mund haben. Bei verschiedenen Metallen besteht die Gefahr, dass sich unter Einwirkung des Speichels Lokalströme ausbilden, die die Gesundheit beeinträchtigen.

3.3 Ionenbindung

3.3.1 Kationen

Kation

Atome mit einer *geringen* Anzahl Valenzelektronen (Metalle) haben eine Tendenz, diese abzugeben. Die darunter liegende, dann äußere Schale hat dann Edelgaskonfiguration (s^2p^6). Die Elektronenabgabe aus Atomen führt zu **Kationen**, die *positiv* geladen sind. Beispiele:



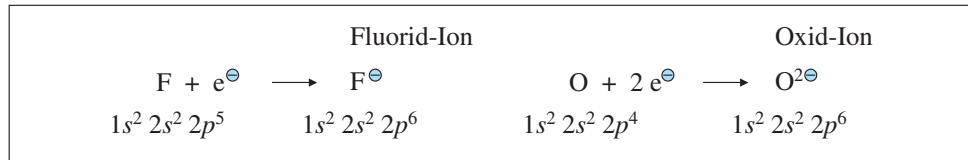
Ionisierungsenergie

Für das Herauslösen eines Elektrons aus einem Atom wird Energie benötigt, die man **Ionisierungsenergie** nennt. Sie nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts *zu* und innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten *ab*. Die Edelgase haben in einer Periode die höchste Ionisierungsenergie. Eine geringe Ionisierungsenergie ist typisch für Metalle.

3.3.2 Anionen

Anion

Atome, denen an der Edelgaskonfiguration der Valenzelektronen ($1s^2$ bzw. s^2p^6) ein oder zwei Elektronen fehlen (Nichtmetalle), haben eine Tendenz, diese aufzunehmen. Dabei entstehen negativ geladene Teilchen, die **Anionen**. Beispiele:



Elektronenaffinität

Im ersten Beispiel wird bei diesem Vorgang Energie frei (-328 kJ/mol), im zweiten muss Energie aufgewendet werden ($+704$ kJ/mol). In beiden Fällen bezeichnet man diese Energie als **Elektronenaffinität** (Energieabgabe: $-$; Energieaufnahme: $+$). In den Perioden nimmt bei den Elementen der Gruppen 15 bis 17 die Tendenz, dass Energie frei wird, von links nach rechts *zu*. Beim Sauerstoff wird bei der Aufnahme des ersten Elektrons Energie frei (-141 kJ/mol), das zweite verbraucht dann Energie, die ein Reaktionspartner aufbringen muss. Die Edelgase zeigen keine Neigung, Elektronen aufzunehmen.

3.3.3 Neigung zur Ionenbildung

Elektronegativität

Elektronegativität. Die Neigung zur Bildung von Ionen, d. h. die Aufnahme/Abgabe von Elektronen, ist nicht bei allen Elementen des Periodensystems gleich ausgeprägt. Eine deutliche Tendenz zur *Bildung von Kationen* beobachtet man bei den Elementen der Hauptgruppen 1 und 2 sowie bei den Nebengruppenelementen. *Anionen* entstehen bevorzugt aus Elementen der Gruppen 16 und 17. Um bei der Abschätzung der Tendenz zur Ionenbildung nicht auf schwierig zu messende Energiegrößen (Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität) angewiesen zu sein, hat man den Begriff **Elektronegativität** (EN) eingeführt. Es handelt sich um eine relative Größe mit dimensionslosen Werten zwischen 0,7 und 4,0.

! **Elektronegativität** (EN) charakterisiert die Tendenz eines Atoms gegenüber einem Partner, Elektronen anzuziehen. Die Zahlenangaben für jedes Element sind als relative Größen dimensionslos.

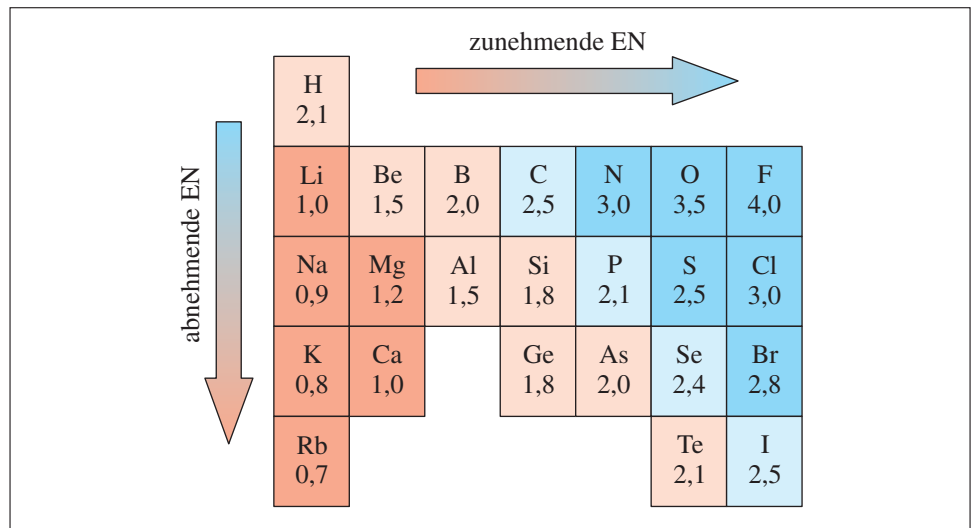


Abb. 3/2 Elektronegativität wichtiger Hauptgruppenelemente.

Hohe EN bedeutet, dass ein Atom z. B. in einer Verbindung eine starke Tendenz hat, Elektronen zu sich herüberzuziehen (Beispiele: F 4,0; O 3,5). Innerhalb einer Periode (ohne Edelgase) nimmt die EN von links nach rechts *zu*, innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten *ab* (Abb. 3/2).

Elemente, die sich in ihrer EN stark unterscheiden, bewirken eine gegenseitige Ionisierung der Atome, es entstehen Ionen und damit chemische Verbindungen, die man *Salze* nennt (☞ Kap. 3.3.5). Atome mit ähnlicher EN bilden untereinander *Atombindungen* aus (☞ Kap. 3.4). Zwischen diesen klar unterscheidbaren Prozessen gibt es Übergänge.

3.3.4 Atom- und Ionenradien

Atomradius. Für die Atome der Elemente lässt sich ein Atomradius angeben, der im Bereich von 37–265 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) liegt. Die Atomradien ändern sich von Element zu Element. Sie nehmen innerhalb einer Periode (ohne Edelgase) von links nach rechts *ab*, denn durch die steigende positive Kernladung werden die negativen Elektronen stärker angezogen. Innerhalb einer Hauptgruppe nimmt der Atomradius von oben nach unten *zu*, weil jeweils neue, weiter außen liegende Schalen mit Elektronen besetzt werden.

Ionenradius. Bildet man aus einem Atom durch Entfernen der Valenzelektronen ein *Kation*, so nimmt der Radius des Teilchens deutlich *ab*. Betrachtet man den Ionenradius verschiedener Elemente (Abb. 3/3), so nimmt er innerhalb einer Hauptgruppe wegen hinzukommender Schalen von oben nach unten *zu*. Bei benachbarten Elementen einer Periode hat das zweifach positiv geladene Kation einen kleineren Radius als das einfach positiv geladene.

Entsteht aus einem Atom durch Aufnahme eines Valenzelektrons ein *Anion*, dann *vergrößert* sich der Radius des Teilchens. Durch die zusätzliche negative Ladung weitet sich die äußere Schale. Innerhalb einer Hauptgruppe (z. B. der Halogene) nimmt der Ionenradius von oben nach unten erwartungsgemäß *zu* (Abb. 3/3). Anionen innerhalb einer Periode sind deutlich größer als die Kationen.

In Tabelle 3/1 ist nochmals zusammengefasst, welche Größen sich bei der Bildung von Kationen bzw. Anionen aus den Atomen ändern und welche gleich bleiben.

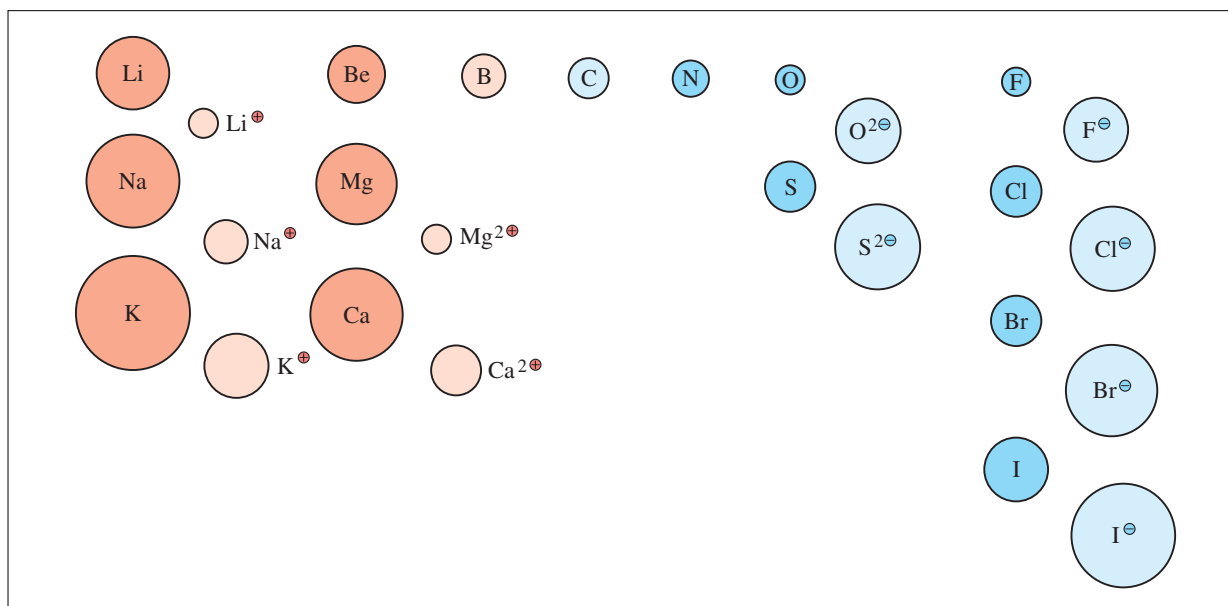


Abb. 3/3 Relative Größe von Atomen und Ionen einiger Hauptgruppenelemente im Vergleich.

Tab. 3/1 Ionenbildung bei den Elementen Natrium und Fluor (Änderungen sind durch einen Pfeil markiert).

Element		Kernladungs- zahl	Masse (M_r)	Radius (pm)	Elektronen- konfiguration	Gesamt- ladung
Atom	Na ↓ -e [⊖]	11	23	186 ↓	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹ ↓	0 ↓
Kation	Na [⊕]	11	23	95	1s ² 2s ² 2p ⁶	+1
Atom	F ↓ +e [⊖]	9	19	64 ↓	1s ² 2s ² 2p ⁵ ↓	0 ↓
Anion	F [⊖]	9	19	136	1s ² 2s ² 2p ⁶	-1

3.3.5 Salze

Gibt man in einem Reaktionsgefäß metallisches Natrium und Chlorgas zusammen, so tritt eine heftige Reaktion ein. Aus den Elementen entsteht eine farblose Verbindung, das *Natriumchlorid* (= Kochsalz). Es hat völlig andere Eigenschaften als die zugrunde liegenden Elemente. Kochsalz setzt sich aus Natrium- und Chlorid-Ionen zusammen, es ist eine *Ionenverbindung*. Die Schreibweise NaCl macht nicht deutlich, dass die Substanz aus Ionen aufgebaut ist (Na[⊕]Cl[⊖]).



! Verbindungen, die in festem Zustand aus Ionen aufgebaut sind, heißen **Salze**.

Ionengitter

Bei der Reaktion der Elemente sind von den Natriumatomen Elektronen auf die Chloratome übergegangen. Die entstandenen Ionen bilden einen festen Ionenverband: In allen drei Richtungen des Raumes reihen sich Kationen und Anionen abwechselnd zu einem **Ionengitter** aneinander (Abb. 3/4). Der Zusammenhalt erfolgt einzig und allein durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Ionen. Die *Ionenbindung* (auch als *heteropolare Bindung* bezeichnet) ist *ungerichtet*, weil die Anziehungskräfte in alle Richtungen des Raumes wirken.

Ionenbindung

! Anziehungskräfte, die gegensinnig geladene Ionen zusammenhalten, bezeichnet man als **Ionenbindung**.

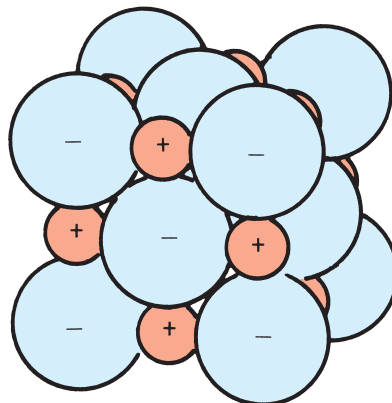


Abb. 3/4 Ausschnitt aus dem Ionengitter von Lithiumfluorid (Li[⊕]F[⊖]).

Salze

Salze entstehen aus Elementen, die eine große Differenz in den Elektronegativitäten aufweisen (☞ Kap. 3.3.3). Sie *kristallisieren leicht*, haben *hohe Schmelzpunkte* (NaCl: 801 °C) und ihre *Schmelzen leiten den elektrischen Strom*. Bei den Leitungsvorgängen sind Ionen die Ladungsträger, nicht Elektronen wie bei den Metallen.

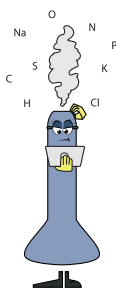
Die Bindungsenergie eines Salzes bezeichnet man als *Gitterenergie* (ΔH_U). Sie beträgt beim NaCl 788 kJ/mol. Diese Energie wird frei (negatives Vorzeichen), wenn sich Ionenkristalle bilden. Man muss sie aufwenden, wenn das Ionengitter gegen die elektrostatische Anziehung in die einzelnen Ionen zerlegt werden soll (☞ Kap. 7.1).

3.3.6 Namen wichtiger Ionen/Salze, Molberechnung

Ionen können entsprechend der Stellung der Elemente im Periodensystem einfach oder mehrfach positiv bzw. negativ geladen sein (Na^{\oplus} , $\text{Mg}^{2\oplus}$, $\text{Al}^{3\oplus}$ oder Cl^{\ominus} , $\text{S}^{2\ominus}$), abhängig davon, wie viele Elektronen zum Erreichen der Edelgaskonfiguration abgegeben bzw. aufgenommen werden müssen. Die Ladung steht rechts oben am Elementsymbol. Bei einfachen Ionen entspricht die Ladung zugleich der *Wertigkeit* bzw. *Oxidationsstufe* (☞ Kap. 9.6.1) des betreffenden Elementes.

Zur Benennung von Kationen ergänzt man den Elementnamen durch den Zusatz „Ion“. Manche Ionen treten mit unterschiedlicher Wertigkeit auf ($\text{Fe}^{2\oplus}$, $\text{Fe}^{3\oplus}$), was man im Namen berücksichtigen muss (Tab. 3/2). Die Wertigkeit einfacher Kationen und Anionen sollte man im Kopf haben.

Bei Anionen bedarf es des Zusatzes „Ion“ eigentlich nicht, weil die negative Ladung im Namen durch die Endsilbe „-id“ oder „-at“ ihren Ausdruck findet. Neben den einfachen gibt es häufig auch komplexe Anionen, die sich aus mehreren Atomen aufbauen und sowohl mineralischer wie auch organischer Natur sein können. Es bedarf etwas Übung, um dem Namen die richtige Formel zuzuordnen (Tab. 3/2 rechts).

**Tab. 3/2 Formeln und Namen einiger wichtiger Ionen.**

Na^{\oplus}	Natrium-Ion	F^{\ominus}	Fluorid
K^{\oplus}	Kalium-Ion	Cl^{\ominus}	Chlorid
$\text{Mg}^{2\oplus}$	Magnesium-Ion	Br^{\ominus}	Bromid
$\text{Ca}^{2\oplus}$	Calcium-Ion	I^{\ominus}	Iodid
H^{\oplus}	Wasserstoff-Ion (Proton)	OH^{\ominus}	Hydroxid
$\text{Cu}^{2\oplus}$	Kupfer(II)-Ion	$\text{S}^{2\ominus}$	Sulfid
$\text{Fe}^{2\oplus}$	Eisen(II)-Ion	$\text{SO}_4^{2\ominus}$	Sulfat
$\text{Fe}^{3\oplus}$	Eisen(III)-Ion	NO_3^{\ominus}	Nitrat
$\text{Co}^{2\oplus}$	Cobalt(II)-Ion	$\text{PO}_4^{3\ominus}$	Phosphat
NH_4^{\oplus}	Ammonium-Ion	HCO_3^{\ominus}	Hydrogencarbonat
		$\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$	Acetat

Salzformeln. Die Formeln der Salze sind bezüglich der Zahl der beteiligten Ionen unterschiedlich. Da Salze nach außen hin *neutral* sind, müssen sich die positiven und die negativen Ladungen der Ionen ausgleichen (Tab. 3/3). Um Salzformeln aufstellen zu können, muss man die Ladungen der beteiligten Ionen kennen. Beim Lithiumfluorid (LiF) lagern sich einfach positive (Li^{\oplus}) und einfach negative (F^{\ominus}) Ionen zusammen. Beim Calciumfluorid benötigt ein $\text{Ca}^{2\oplus}$ -Ion zwei F^{\ominus} -Ionen zum Ladungsausgleich, die Formel lautet CaF_2 . Beim Kaliumphosphat benötigt man drei Kationen (K^{\oplus}), um die Ladung des Anions ($\text{PO}_4^{3\ominus}$) auszugleichen. Die Formel lautet K_3PO_4 .

Stoffmenge. Die Stoffmenge n (mol) lässt sich analog auf Salze und Ionen anwenden: Man geht von der Salz-Formel aus und errechnet die molare *Formelmasse*.

1 mol NaCl entspricht der Summe der mittleren Atommassen in Gramm entsprechend der Salzformel, für NaCl sind dies 58,5 g (23 + 35,5). Die Atommassen entnehmen Sie für alle Berechnungen dem Periodensystem (Abb. 2/1).

Tab. 3/3 Formeln und Namen einiger Salze.

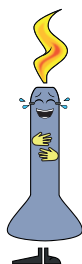
Formel	Name	Formel	Name
NaCl	Natriumchlorid	(NH ₄) ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat
KI	Kaliumiodid	AgNO ₃	Silbernitrat
CaF ₂	Calciumfluorid	NaNO ₂	Natriumnitrit
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat	FeCl ₃	Eisen(III)-chlorid
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat	NaH ₂ PO ₄	Natriumdihydrogenphosphat
MgSO ₄	Magnesiumsulfat	CuSO ₄	Kupfer(II)-sulfat
BaSO ₄	Bariumsulfat	CH ₃ COONa	Natriumacetat

Für 1 mol MgCl₂ errechnen sich entsprechend 95,3 g (24,3 + 2 · 35,5). Umgekehrt lassen sich aus 95,3 g Magnesiumchlorid 1 mol (= 24,3 g) Mg²⁺-Ionen und 2 mol (2 · 35,5 = 71 g) Cl⁻-Ionen freisetzen. 1 mol MgCl₂ liefert insgesamt 3 · N_A Ionen (N_A = Avogadro-Konstante, ☞ Kap. 1.5).

Salze für die Gesundheit

Salze sind für das menschliche Leben genauso bedeutsam wie Wasser (☞ Kap. 4.6). Sie spielen u. a. für den Elektrolythaushalt, beim Knochen- und Zahnaufbau, bei der Nervenreizleitung und bei der Muskeltätigkeit eine Rolle und werden mit der Nahrung aufgenommen. Bei Störungen im Mineralstoffwechsel kommt es zu Gesundheitsschäden. Dabei ist es in der Regel keine Frage des Angebots. Vielmehr bleibt zu klären, ob die Mineralstoffe dorthin kommen, wo sie akut gebraucht werden.

Sprechen wir von Salz, denken wir zuerst an *Kochsalz* (NaCl). Durch Kristallisation gereinigtes Kochsalz, das als Speisesalz verfügbar ist, enthält nicht mehr die von Natur aus vorhandenen Begleitkomponenten und Spurenelemente. Es hat damit an Qualität gegenüber Meersalz oder Himalajasalz verloren. Wo Salze für Heilzwecke genutzt werden, kommen naturbelassene Salzgemische zur Anwendung, z. B. im Heilwasser bei Trinkkuren, in der Sole für Bäder, im Salzstollen für Asthmatiker. Der Gesunderhaltung (Salutogenese) dient aber auch der Aufenthalt am Meer: Das Bad im Meerwasser hilft bei Hauterkrankungen, der Aufenthalt in der Brandung stärkt die Atemwege. Auch sollten wir nicht vergessen, dass z. B. unser Blut oder das Fruchtwasser, in dem ein Embryo heranwächst, eine etwa 1%ige Sole ist, deren Salzanteile dem Meerwasser entsprechen.



Salzkristalle im Ohr für den Gleichgewichtssinn

Kristalle im Innenohr, die **Otokonien** (Statolithen, Größe: 5–20 μm) genannt werden, bestehen zu mehr als 95 Gew.-% aus *Calcit* (CaCO₃) und aus einem kleinen Proteinanteil. Sie schwimmen zu Tausenden als feines „Kiesbett“ in der Endolymphe und stehen über Gelkissen mit den Haarsinneszellen in Verbindung. Verändert der Mensch seine Lage, so wirkt sich dies auf den Otokonienverbund aus und wird von den Haarsinneszellen wahrgenommen. Die Verarbeitung dieser Information im Gehirn führt zur passenden Reaktion. Der Lage- und Gleichgewichtssinn des Menschen basiert somit auf einem mikrokristallinen „Bewegungssensor“. Auflösung des Calcits durch Entzündungen, Alterungsprozesse oder Pharmazeutika, wie z. B. das ototoxische *Gentamicin*, beeinträchtigen diese Übertragungsprozesse *irreversibel*, was zu Schwindel und anderen Ausfällen im Bewegungsablauf führen kann.

13 Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen

Orientierung

Funktionelle Gruppen an Kohlenwasserstoffketten erleichtern chemische Reaktionen. Auch die Enzyme des Stoffwechsels nutzen solche Gruppen, um Moleküle zu verändern und ggf. auch pharmakologische Wirkungen hervorzurufen. Estradiol und Testosteron z. B. sind beides Steroidhormone mit einem Steran-Grundgerüst, kleine Unterschiede in den funktionellen Gruppen bestimmen die Wirkung bei Mann und Frau.

Die Mehrzahl biochemischer Moleküle ist multifunktionell, was beim Betrachten der Strukturen zunächst verwirrt. Deshalb beginnen wir mit der Besprechung einfacher funktioneller Gruppen und wenden uns den Alkoholen ($-OH$), Thioalkoholen ($-SH$) und Aminen ($-NH_2$) zu. Schritt für Schritt entwickeln wir in den Folgekapiteln weitere Beispiele. Wenn Sie diesem Weg folgen, erzeugen wir in Ihrem Kopf Ordnung und erleichtern Ihnen den Umgang mit komplexeren Molekülstrukturen, wie Vitaminen, Hormonen oder Enzymen.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

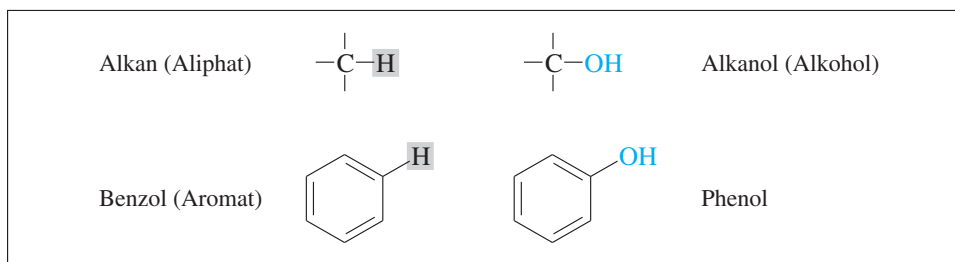
- Was sind Alkohole und wie unterscheiden sie sich in ihren Strukturen und Eigenschaften?
- Worin unterscheiden sich Thioalkohole von den Alkoholen?
- Was haben Amine mit Ammoniak gemeinsam und welche Qualität bringt der Stickstoff in ein Molekül?
- Welche Reaktionen sind für bestimmte funktionelle Gruppen typisch?
- Wie kann man durch Variation der Reaktionsbedingungen den Verlauf einer Reaktion verändern?

13.1 Alkanole und Phenole

13.1.1 Klassifizierung und Nomenklatur

Hydroxygruppe Alkanol

Ersetzt man in einem gesättigten Kohlenwasserstoff (Alkan) ein H-Atom durch eine OH-Gruppe (= **Hydroxygruppe**), erhält man ein **Alkanol**, ausgehend von einem aromatischen Kohlenwasserstoff ein **Phenol**. Zur Benennung der Alkanole fügt man an den Namen des Stammalkans die Endsilbe „-ol“. Die Bezeichnungen *Alkanol* und *Alkohol* werden synonym verwendet und tauchen in Lehrbüchern auch nebeneinander auf.



Alkanole und *Phenole* kann man sich auch so entstanden denken, dass im Wassermolekül ein H-Atom durch einen organischen Rest ersetzt wurde. Gewinkelter Bau und Dipolcharakter gelten entsprechend auch im Bereich der *Hydroxygruppe*. Das O-Atom trägt zwei freie Elektronenpaare, es ist gegenüber dem benachbarten H-Atom und dem organischen Rest negativ polarisiert (☞ Kap. 4.6). Entsprechend verleiht die Hydroxygruppe den Verbindungen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen andere physikalische und chemische Eigenschaften. Je nach Anzahl der Hydroxygruppen im Molekül unterscheidet man ein-, zwei-, drei- oder mehrwertige Alkanole (☞ Kap. 13.1.3).



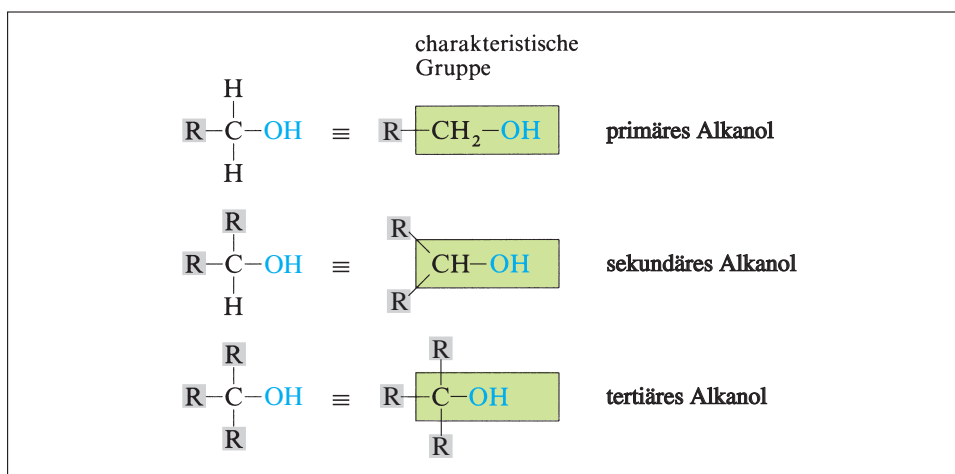
Das einfachste Alkanol ist **Methanol** (= Methylalkohol, CH_3OH), es folgt **Ethanol** (= Ethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), das als Endprodukt der alkoholischen Gärung allgemein bekannt ist. Beim Propan mit drei C-Atomen gibt es zwei Positionen, an denen die Hydroxygruppe gebunden sein kann: am Ende (***n*-Propanol**, 1-Propanol) oder in der Mitte (**Isopropanol**, 2-Propanol). Diese Alkanole besitzen dieselbe Summenformel ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), jedoch unterschiedliche Strukturformeln, es sind Konstitutionsisomere (☞ Kap. 11.2.1). Beim Butanol erhöht sich die Zahl der Konstitutionsisomere auf vier, drei sind in der Tabelle 13/1 angegeben. Aus Tabelle 13/1 ergibt sich ferner, dass auch die Alkanole, deren allgemeine Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ lautet, eine homologe Reihe bilden (☞ Kap. 11.2.1).

primärer, sekundärer, tertiärer Alkanol

Primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole. Je nachdem, wie viele Alkylreste (= R) das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom trägt, an dem die Hydroxygruppe gebunden ist, unterscheidet man **primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole**. Nehmen wir als Beispiel die in Tabelle 13/1 angegebenen Konstitutionsisomere des Butanols: 1-Butanol (*n*-Butanol) ist ein primäres, 2-Butanol (*sek*-Butanol) ein sekundäres und 2-Methyl-2-propanol (*tert*-Butanol) ein tertiäres Alkanol.

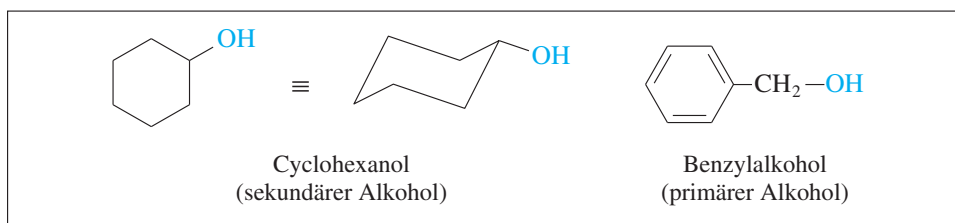
Tab. 13/1 Einfache Alkanole (Alkohole).

Summenformel	Struktur	Vereinfachte Struktur	Name
CH_4O	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	Methanol
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Ethanol
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>n</i> -Propanol (= 1-Propanol)
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Isopropanol (= 2-Propanol)
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>n</i> -Butanol (= 1-Butanol)
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	<i>sek</i> -Butanol (= 2-Butanol)
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>tert</i> -Butanol (= 2-Methyl-2-propanol)
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ (allgemeine Summenformel der Alkanole)			



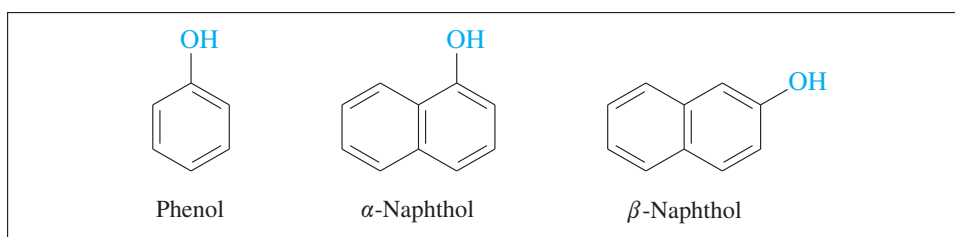
Nomenklatur

Nomenklatur. Die Stellung der Hydroxygruppe in einer aliphatischen C-Atom-Kette wird nach der IUPAC-Nomenklatur durch eine vor den Namen gesetzte Ziffer angegeben. Die Bezifferung der Kette (rechts oder links beginnend) ist so vorzunehmen, dass das C-Atom mit der OH-Gruppe eine möglichst kleine Zahl erhält. Liegt eine verzweigte C-Atom-Kette vor, verfährt man wie bei den Kohlenwasserstoffen. Die längste Kette gibt der Verbindung den Namen, hinzugefügt wird die Endsilbe „-ol“. Verzweigungen der Kette werden unter Angabe der Ziffer des C-Atoms, von dem die Verzweigung ausgeht, vor den Stammnamen gesetzt. *tert*-Butanol erhält somit den systematischen Namen *2-Methyl-2-propanol*. Sind im Molekül mehrere Hydroxygruppen enthalten, ändert sich die Endsilbe entsprechend in -diol, -triol usw.



Die Reste R der primären, sekundären und tertiären Alkanole (Alkohole) können auch Teile eines Ringsystems sein. **Cyclohexanol** z. B. ist ein typisches sekundäres Alkanol, ein Cycloalkanol. **Benzylalkohol** ist ein typisches primäres Alkanol, auch wenn ein Aromat als Substituent am sp^3 -C-Atom hängt. Die Bezeichnung Phenol gilt nur dann, wenn die Hydroxygruppe *unmittelbar am aromatischen Kern* steht. Die einfachste Verbindung, das **Phenol** (= Hydroxybenzol), gibt der Reihe den Namen. Vom *Naphthalin* kommt man zum **Naphthol** (= Hydroxynaphthalin), wobei man die beiden möglichen Isomere mit dem Präfix α bzw. β kennzeichnet oder die Stellung der OH-Gruppe am Ringsystem beziffert (1-Hydroxynaphthalin = α -Naphthol bzw. 2-Hydroxynaphthalin = β -Naphthol). Bei den Phenolen ist es wegen der anderen Eigenschaften nicht erlaubt, von Alkoholen zu sprechen.

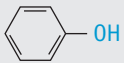
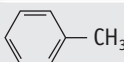
Phenol



13.1.2 Eigenschaften und Reaktionen

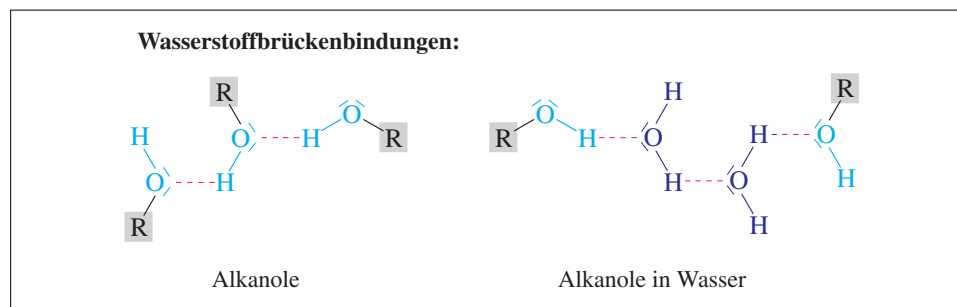
Siedepunkte. Die niederen Alkanole (mit bis zu 10 C-Atomen) sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten, die eine geringere Dichte als Wasser aufweisen. Vergleicht man die *Siedepunkte* von Methanol oder Ethanol mit dem eines Kohlenwasserstoffs vergleichbarer Molmasse, dann ergeben sich erhebliche Unterschiede (Tab. 13/2). Methanol siedet 154 °C höher als Ethan, Ethanol 120 °C höher als Propan. Zwischen Phenol und Toluol beträgt die Differenz 71 °C.

Tab. 13/2 Vergleich der Siedepunkte von Alkanolen bzw. Phenol und Kohlenwasserstoffen mit ähnlicher Molmasse.

Verbindung	Formel	Molmasse (g/mol)	Siedepunkt (°C)	
Methanol	CH ₃ -OH	32	65	154 °C Differenz
Ethan	CH ₃ -CH ₃	30	-89	
Ethanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	46	78	120 °C Differenz
Propan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	44	-42	
Phenol		94	182	71 °C Differenz
Toluol		92	111	

Wasserstoffbrückenbindung

Die Unterschiede erklären sich aus der Tatsache, dass Alkanol- bzw. Phenol-Moleküle untereinander **Wasserstoffbrücken** ausbilden und sich dadurch zu höhermolekularen Assoziaten zusammenlagern, wie es beim Wasser besprochen wurde (☞ Kap. 4.6). Je höher der Siedepunkt, umso mehr Energie muss für den Verdampfungsvorgang aufgewendet werden. Innerhalb der homologen Reihe der *n*-Alkanole (C_nH_{2n+2}O) nimmt der Siedepunkt mit jeder hinzukommenden CH₂-Gruppe gleichmäßig um etwa 20 °C zu, entsprechend dem Anstieg der Molmasse.



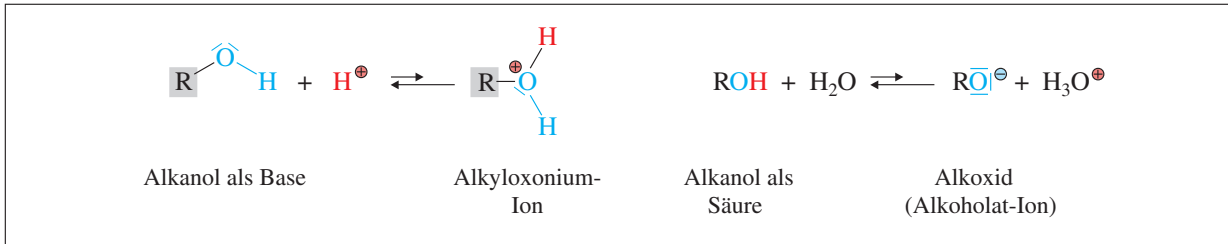
lipophil/hydrophob

Löslichkeit. Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht nur zwischen Alkanol- oder Phenol-Molekülen möglich, sondern auch von diesen zu Wassermolekülen. Beim Methanol, Ethanol und bei den Propanolen bestimmt die *hydrophile OH-Gruppe* das Lösungsverhalten der Moleküle, man findet vollständige Mischbarkeit mit Wasser. Bei längerer C-Atomkette gewinnt der *lipophile (= hydrophobe) Kohlenwasserstoffrest* an Bedeutung, das Lösungsverhalten der Moleküle ändert sich. *n*-Butanol löst sich nur noch begrenzt in Wasser (8,0 g/100 mL) und bildet, sobald die wässrige Lösung gesättigt ist, zwei Phasen; die höheren Alkanole, d.h. solche mit längerer C-Atomkette, werden zunehmend schlechter wasserlöslich. Man kann dennoch sagen, dass jede OH-Gruppe einer Verbindung einen Kontakt zur wässrigen Umgebung ermöglicht und außerdem für polare Wechselwirkungen, z. B. bei Enzymen oder Rezeptoren, genutzt werden kann.

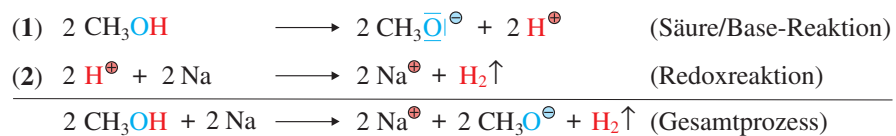
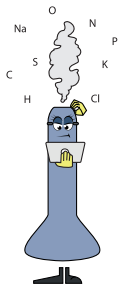
amphoter

Alkanole sind Säuren und Basen. Auch für die Alkanole gilt im Prinzip der **amphotere Charakter** des Wassers (☞ Kap. 8.2). In Gegenwart starker Säuren lagert sich ein Proton an

eines der freien Elektronenpaare an. Es entsteht ein *Alkyloxonium-Ion*, das Alkanol hat als Base reagiert. Alkanole sind allerdings sehr schwache Basen. Umgekehrt ist auch die Abspaltung eines Protons aus der Hydroxygruppe eines Alkanols möglich. Die *Acidität* von Methanol ($pK_s = 15,5$) entspricht etwa der des Wassers, Alkanole sind also sehr schwache Säuren. Das Anion der Alkanole wird als Alkoxid, Alkanolat oder auch allgemein als Alkoholat bezeichnet.

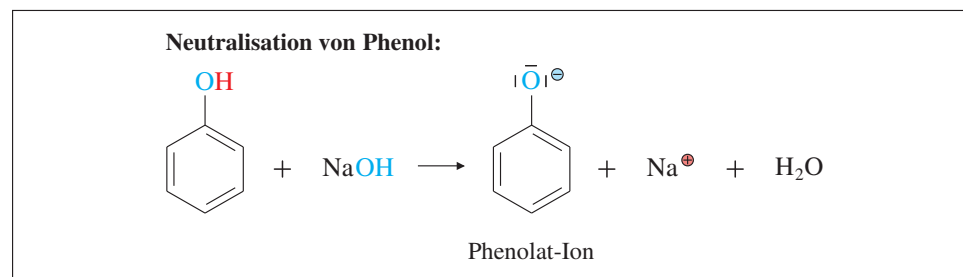


Versetzt man Methanol mit metallischem Natrium, dann reduziert dies die abgespaltenen Protonen zu Wasserstoff (H_2), der als Gas entweicht. Zurück bleibt das Salz *Natriummethoxid* (= *Natriummethanolat*). In dieser Umsetzung ist die Säure/Base-Reaktion (1) mit einer Redoxreaktion (2) gekoppelt. Alkoxide sind ihrerseits starke Basen.

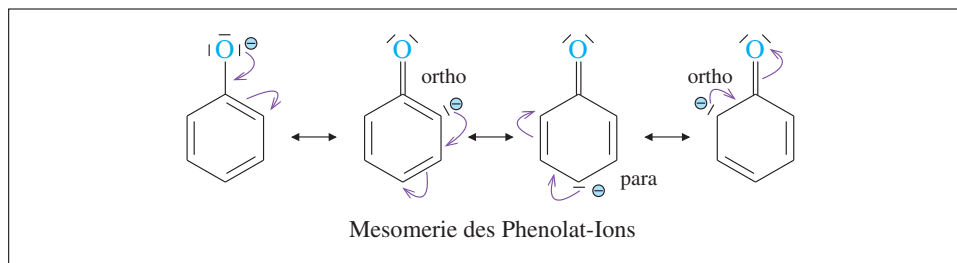


Phenol ist eine Säure. Während Cyclohexanol wie Methanol eine sehr schwache Säure ist, besitzt Phenol eine deutlich höhere Acidität ($pK_s = 10$) und lässt sich mit wässriger Natronlauge neutralisieren. Das gebildete Salz heißt *Natriumphenolat* und ist wie viele Salze gut wasserlöslich, während sich Phenol selbst weniger gut löst (9,3 g in 100 mL H_2O). Aufgrund seines pK_s -Wertes kann Phenol als schwache Säure eingeordnet werden.

! Phenole sind stärker sauer als Alkanole.



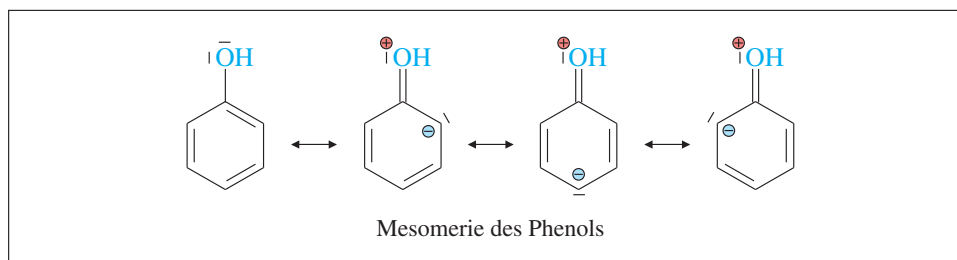
Im Phenolat-Ion ist die negative Ladung nicht nur am Sauerstoffatom lokalisiert, sondern verteilt sich auch über den Phenylrest. Das Anion ist *mesomeriestabilisiert* (☞ Kap. 11.7.1). Die vier für das Phenolat-Ion angegebenen **Grenzformeln** besitzen als Einzelmoleküle *keine* Realität, sondern sind nur eine unvollständige Beschreibung der vorliegenden Bindungsverhältnisse. Die tatsächliche Elektronenverteilung liegt zwischen dem, was die Formeln ausdrücken. Der Gewinn an Mesomerieenergie begünstigt die Anion-Bildung, Phenol ist acider als eine vergleichbare Verbindung, deren Anion keine Möglichkeit zur Mesomerie hat.



! Moleküle, in denen sich die Ladung auf mehrere Atome verteilen kann (*Mesomerie*), sind **energieärmer** als solche, in denen die Ladung an einem Atom lokalisiert ist.

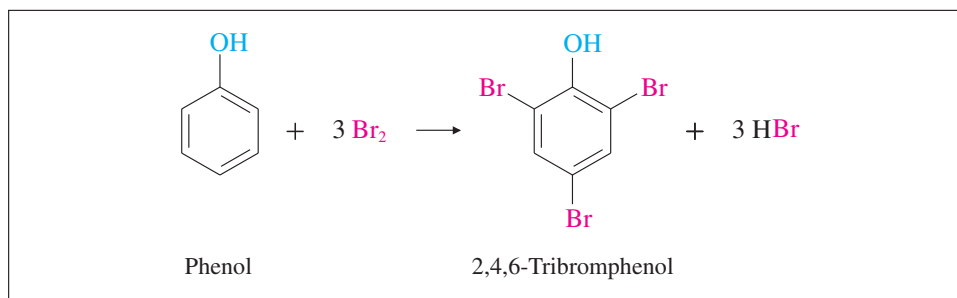
mesomerer Effekt

Elektrophile aromatische Substitution des Phenols. Ähnlich wie das Phenolat-Ion ist das Phenol selbst auch mesomeriestabilisiert. Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms verschiebt sich in den Phenylrest, dadurch erhält man Grenzformeln, bei denen die C-Atome in *ortho*- bzw. *para*-Stellung zur OH-Gruppe ein freies Elektronenpaar und damit eine negative Ladung tragen, während das O-Atom in diesen Formeln positiv geladen ist. Man sagt, dass die OH-Gruppe einen positiven **mesomeren Effekt** (+M-Effekt) ausübt, durch den die C-Atome in *ortho*- und *para*-Stellungen bevorzugt von einem Elektrophil angegriffen werden können.



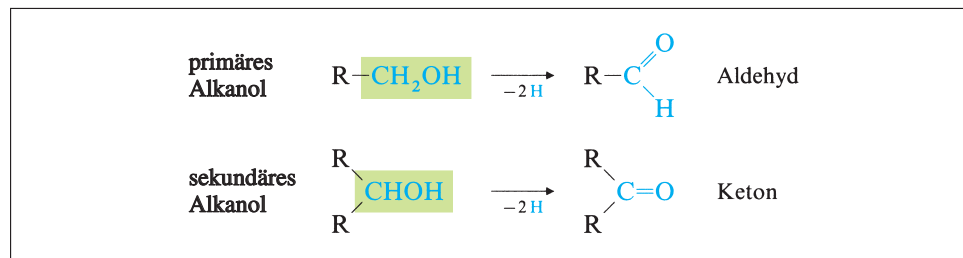
elektrophile Substitution

Durch die höhere Ladungsdichte in *ortho*- und *para*-Stellung wird Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger (☞ Kap. 12.2.3) der Reaktion für den Angriff eines Elektrophils herabgesetzt. Deshalb ist die *elektrophile Substitution* (vgl. Kap. 11.7.3) am Phenol gegenüber der Reaktion am Benzol *erleichtert*. Als Beispiel sei die Bromierung genannt, die beim Phenol *ohne Katalysator* abläuft und alle drei möglichen Positionen erreicht. Die OH-Gruppe *dirigiert* die neuen Substituenten in die *ortho*- bzw. *para*-Stellung am Phenylrest, es entsteht 2,4,6-Tribromphenol.



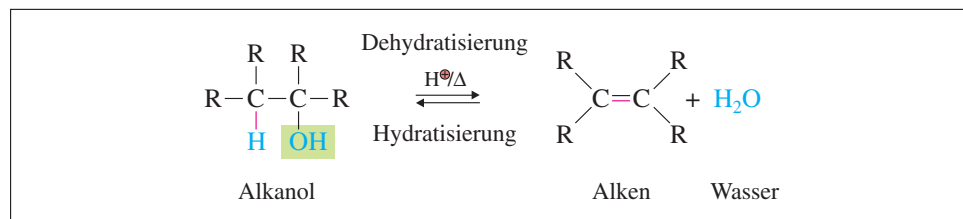
Oxidation (Dehydrierung) von Alkanolen. Primäre und sekundäre Alkanole können mit geeigneten Oxidationsmitteln (chemisch oder enzymatisch) zu **Aldehyden** bzw. **Ketonen** oxidiert werden. Formal werden zwei H-Atome abgespalten. Man bezeichnet die Oxidation bei organischen Verbindungen daher auch als *Dehydrierung*. Durch diese Reaktion wird die ursprüngliche funktionelle Gruppe verändert, die entstehenden Verbindungen haben andere Eigenschaften (☞ Kap. 14.3). Generell ist die milde Oxidation eines Alkanols nur möglich, wenn das C-Atom, an dem die OH-Gruppe steht, noch mindestens ein

H-Atom trägt. Bei *tertiären* Alkanolen ist dies nicht der Fall, sie sind unter vergleichbaren Bedingungen *nicht* oxidierbar.



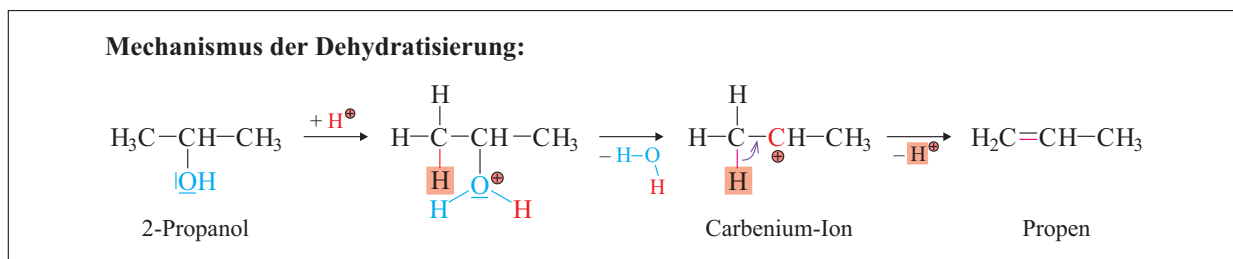
Dehydratisierung

Dehydratisierung von Alkanolen. Die Reaktion von Alkanolen mit Mineralsäuren führt bei erhöhter Temperatur zur Abspaltung von Wasser. Dieser Prozess ist eine *Eliminierung* (☞ Kap. 13.7), die in diesem Fall als **Dehydratisierung** bezeichnet wird. Aus dem Alkanol entsteht ein **Alken**. Diese Reaktion ist reversibel, die Rückreaktion ist die Addition von Wasser an ein Alken, die *Hydratisierung* (☞ Kap. 11.5.3). Die Mineralsäure ist bei beiden Reaktionen der *Katalysator*.



Reaktionsmechanismus

Den **Reaktionsmechanismus** der Dehydratisierung zeigt das folgende Schema. Die Reaktion beginnt mit der Protonierung der OH-Gruppe zum *Alkyloxonium-Ion*. Aus diesem wird im nächsten Schritt Wasser abgespalten, es entsteht ein Carbenium-Ion. Dieses stabilisiert sich unter Abgabe eines Protons vom benachbarten C-Atom, das dort zurückbleibende Elektronenpaar bildet die Doppelbindung im Propen (☞ Kap. 13.7).



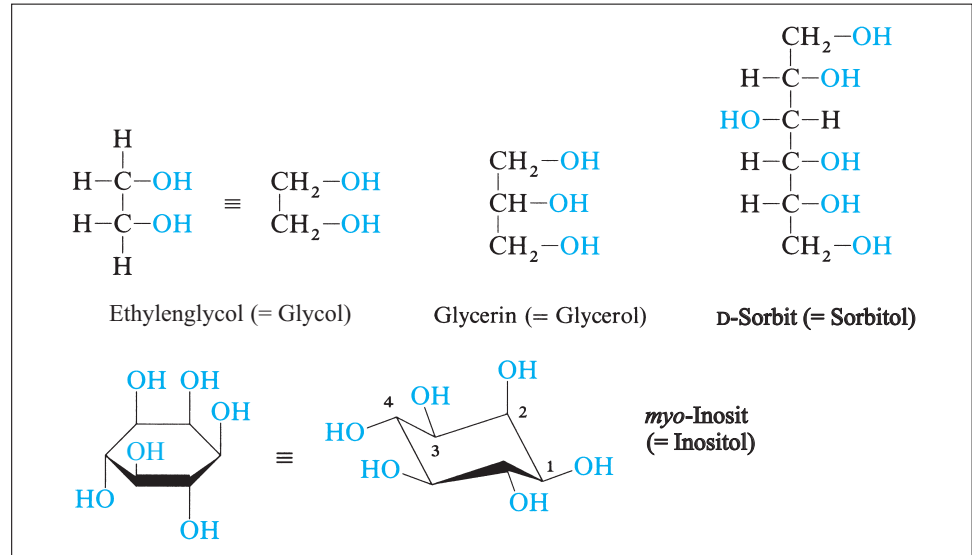
! Die Dehydratisierung eines Alkanols erfolgt säurekatalysiert.

13.1.3 Mehrwertige Alkanole und Phenole

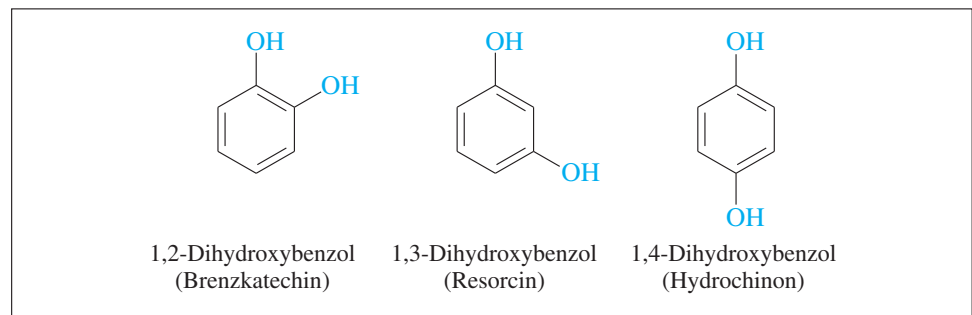
mehrwertige Alkohole

In einer Kohlenwasserstoffkette kann im Prinzip an jedem C-Atom ein H-Atom durch eine Hydroxygruppe substituiert sein. Die Zahl der OH-Gruppen im Molekül bestimmt die *Wertigkeit* des Alkohols, was nicht mit der Wertigkeit (= Oxidationsstufe) der Elemente in verschiedenen Verbindungen verwechselt werden darf. **Ethylenglycol** (1,2-Ethandiol, Glycol) ist der einfachste *zweiwertige* Alkohol und wird z. B. als Frostschutzmittel verwendet. **Glycerin** (engl. *glycerol*, 1,2,3-Propantriol), der einfachste *dreiwertige* Alkohol, ist Bestandteil der Neutralfette im Gewebe und der Glycerophospholipide der Zellmembran (☞ Kap. 17.2).

Bei längeren C-Ketten entstehen *Polyole*, die wie alle Verbindungen dieser Reihe durch die Häufung hydrophiler Gruppen gut wasserlöslich sind. Als Beispiele zu nennen sind **D-Sorbit**, das als Zuckersatzstoff Verwendung findet (☞ Kap. 20), und **myo-Inosit** (= Inositol), dessen Triphosphat (IP₃) bei der zellulären Signalübermittlung eine wichtige Rolle spielt. Beides sind *sechswertige* Alkohole, denen ein Hexan- bzw. Cyclohexangerüst zugrunde liegt. Beim *myo*-Inosit stehen fünf der OH-Gruppen äquatorial und nur die an C-2 axial.

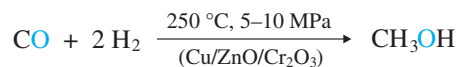


Ganz entsprechend existieren auch zwei- bzw. mehrwertige Phenole. Vom Phenol ausgehend, kann eine zweite OH-Gruppe die *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung einnehmen. Die zugehörigen Verbindungen sind *Brenzkatechin* (engl. *catechol*), *Resorcin* und *Hydrochinon*.



13.1.4 Wo spielen Alkanole eine Rolle?

Niedere Alkanole. Der einfachste Alkohol, **Methanol** (Holzgeist), entsteht bei der Destillation von Holz in Abwesenheit von Luftsauerstoff. Heute gewinnt man Methanol großtechnisch durch katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid unter Druck. Methanol wird als Lösungsmittel (Lacke, Polituren) und für die Gewinnung von Formaldehyd zur Kunststoffherstellung verwendet. Es ist eine leicht brennbare Flüssigkeit und kommt auch als Benzinersatz für Verbrennungsmotoren in Frage (*Methanol-Auto*).

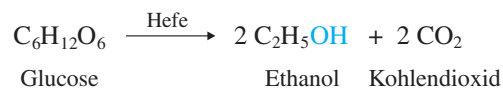


Methanol ist ein starkes Gift

Methanol führt schon in geringer Menge zu Vergiftungen, ca. 30 mL sind tödlich. Neben Rauscherscheinungen tritt eine Beeinträchtigung der Sehfähigkeit bis hin zur *Erblindung* ein. Ursache für die Degeneration des Sehnervs sind *Formaldehyd* und *Ameisensäure*, die durch metabolische Oxidation entstehen. Ameisensäure führt außerdem zu einer *Azidose*. Zur Therapie einer Methanolvergiftung setzt man eine hohe Dosis Ethanol ein. Es hat eine höhere Affinität zum Enzym *Alkoholdehydrogenase* (ADH) und hemmt die Oxidation von Methanol kompetitiv, so dass mehr Zeit verbleibt, das Methanol über die Lunge oder den Urin auszuscheiden.



Ethanol (Weingeist) entsteht als Endprodukt bei der *alkoholischen Gärung* von Glucose durch Mikroorganismen (Hefen). Dieser Prozess ist dem Menschen seit Jahrtausenden bekannt, die Aufklärung der *Glykolyse* und der Einzelschritte, die zur Ethanolbildung führen, gehört zu den großen Leistungen der Biochemie im 20. Jahrhundert.

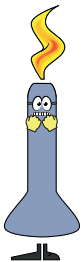


Durch *Gärprozesse* kann man Ethanol nur bis zu einem Gehalt von 15 Vol.-% anreichern, die produzierenden Organismen bringen sich durch das gebildete Ethanol selbst um. Ein höherer Gehalt lässt sich erreichen, wenn man die Gärlösung destilliert (in der Spirituosenindustrie: „*brennen*“). Das so gewonnene Ethanol enthält auch bei sorgfältigem Arbeiten immer noch ca. 4% Wasser, da 96%iges Ethanol niedriger siedet (78,15°C, *azeotropes Gemisch*) als reines Ethanol (78,30°C). Um wasserfreies Ethanol (**absoluten Alkohol**) zu erhalten, muss man das Restwasser mit Trockenmitteln (z. B. CaO) binden. Um Missbrauch auszuschließen, wird das technische Ethanol durch schwer abtrennbare Zusätze (z. B. Pyridin oder Kohlenwasserstoffe) ungenießbar gemacht („*vergiftet*“). 70%-iges Ethanol wirkt *keimtötend* (desinfizierend). Es wird auch zur Konservierung von Früchten (Rumtopf) verwendet. Sog. Bioethanol gewinnt man aus nachwachsenden Rohstoffen (Getreide, Zuckerrohr), es wird bis zu 10% dem Benzin (E 10) beigemischt.

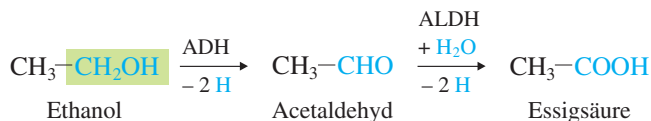
absoluter Alkohol

Ethanol ist giftig und macht süchtig

Die letale Ethanolkonzentration liegt bei ca. 4‰ (4 mg/mL im Blut). Die Giftwirkung äußert sich in zunehmender Euphorie, Enthemmung, Desorientierung, Sprachstörungen sowie verminderter Urteilskraft und führt im fortgeschrittenen Stadium zum Koma („*Komasaufen*“). Ethanol erweitert die Blutgefäße und erzeugt deshalb ein Wärmegefühl, obwohl die Körpertemperatur eher absinkt. Die Zufuhr von ca. 60 g Ethanol pro Tag über einen längeren Zeitraum führt zur Abhängigkeit (Alkoholismus) mit der Folge erheblicher Schäden der Leber und des Nerven-/Sinnessystems. Eine Flasche Wein, 2 L Bier oder 2 – 3 Gläser Whisky entsprechen dieser Menge. Schon ein Viertel der Menge reicht, um den Alkoholspiegel des Bluts auf über 0,5‰ zu bringen. Ethanol wird schnell aus dem Magen und oberen Dünndarm resorbiert und in der Leber durch die *Alkohol-Dehydrogenase* (ADH) in Acetaldehyd und weiter durch die *Aldehyd-Dehydrogenase* (ALDH) in Essigsäure (Acetat) umgewandelt. Der Ethanolabbau erfolgt linear (ca. 7 – 10 g pro Stunde, ☞ Kap. 12.2.1 und 12.4), weil er durch die erforderliche Nachlieferung des Coenzym NAD⁺ für das Enzym ADH limitiert ist. Die eigentliche toxische Wirkung geht vom primär entstehenden Acetaldehyd aus. Ethanol kann außerdem zur Krebsentstehung beitragen, es ist ein *Kokarzinogen*.



Für den Schnelltest bei Autofahrern verwendet man heute *Handmessgeräte*, die in Abhängigkeit vom Ethanolgehalt in der Atemluft nicht mehr Farbreaktionen auslösen, sondern auf Potenzialänderungen zwischen zwei Elektroden reagieren. Diese Geräte sind genauer und wiederholt einsetzbar.

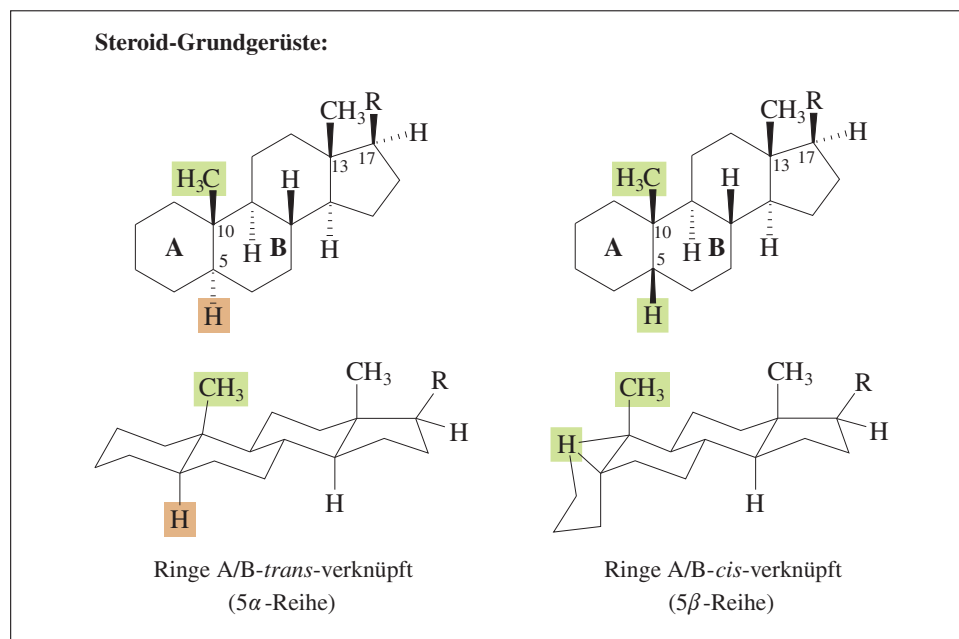


Steroide

Steran

Cholesterin und Östradiol. *Steroide* sind eine umfangreiche Gruppe natürlich vorkommender Verbindungen, die eine große Wirkungsvielfalt aufweisen. Von der Biosynthese her sind es Isoprenoide (☞ Kap. 11.5.4). Zu den **Steroiden** gehören z. B. Herzglykoside, Sexualhormone, Gallensäuren, Nebennierenhormone.

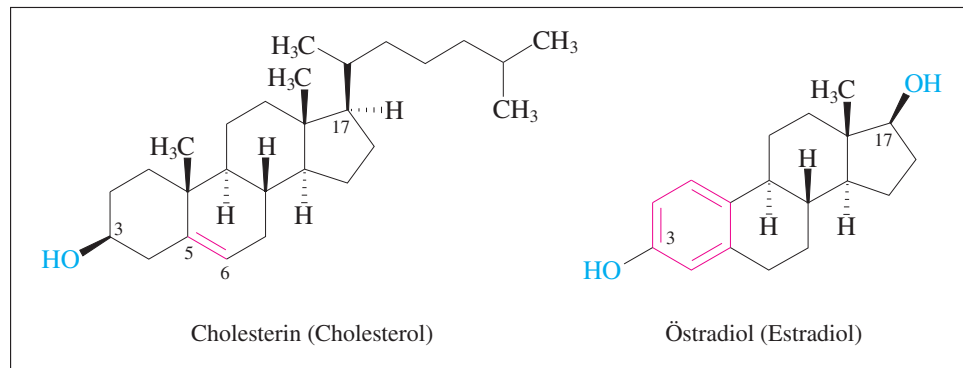
Ihr Grundgerüst leitet sich vom tetracyclischen **Steran** ab (☞ Kap. 11.3.3). Unter Anfügen von Methylgruppen an C-10 und C-13 des 5α -Gonans und einer Kohlenwasserstoffkette R an C-17 ergeben sich typische Steroid-Grundgerüste, die in Keilstrich- und Sesselform-Schreibweise angegeben sind. Letztere zeigt, dass das Molekül bei der A/B-*trans*-Verknüpfung gestreckt gebaut ist (5α -Reihe, Formeln auf der linken Seite). Die Ringe A/B können aber auch *cis*-verknüpft sein (5β -Reihe, Formeln auf der rechten Seite), dann ist das Molekül an dieser Stelle gewinkelt gebaut. Substituenten oder H-Atome, die bei dieser Schreibweise oberhalb der Ringebene liegen, werden als β -Substituenten bezeichnet, die unterhalb als α -Substituenten. Beide Grundgerüste enthalten zwei β -Methylgruppen, die sog. angularen Methylgruppen (lat. *angulus* = Winkel). Das Wasserstoffatom an C-5 ist in der linken Formel 5α - (orange) und in der rechten 5β - (grün) orientiert. Daraus ergeben sich zwei Familien von Steroiden mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften. Zur 5α -Reihe gehören viele *Steroidhormone*, zur 5β -Reihe die *Gallensäuren*, die in der Lage sind, Fette zu emulgieren.



Cholesterin

Cholesterin (engl. *cholesterol*) ist das bekannteste Steroid und am weitesten verbreitet. Es kommt in fast allen Geweben vor. Cholesterin ist ein sekundärer Alkohol mit einer β -ständigen OH-Gruppe an C-3, zusätzlich enthält es an C-5/C-6 eine olefinische Doppel-

bindung, die leicht mit Brom reagiert (Additions-Reaktion, Kap. 11.5.3). Durch die Doppelbindung gibt es bei den Ringen A/B keine *cis/trans*-Isomerie mehr. Für die C₈-Seitenkette an C-17 ist die Zickzack-Konformation angegeben. Hinsichtlich der Löslichkeit muss man das Cholesterin als *lipophil* einstufen, es gehört zur Substanzklasse der **Lipide**.



Östradiol

Östradiol (engl. *estradiol*) gehört zu den Steroidhormonen und ist u. a. an der Ausprägung der sekundären weiblichen Geschlechtsmerkmale und an der Steuerung des weiblichen Zyklus beteiligt. Es leitet sich wie alle Steroidhormone vom Cholesterin ab. Ring A im Cholesterin wurde unter Abspaltung der angularen Methylgruppe an C-10 aromatisiert, entsprechend ist die OH-Gruppe an C-3 jetzt phenolisch. Ferner fehlt die C₈-Seitenkette, stattdessen findet man eine sekundäre β-OH-Gruppe an C-17.



Cholesterin und Arteriosklerose

Cholesterin ist deshalb so bekannt, weil seine Ablagerung in den Blutgefäßen zu Arteriosklerose und als Folge zu Herz-Kreislauf-Erkrankungen (z. B. Herzinfarkt) führen kann. Cholesterin ist in vielen Nahrungsmitteln enthalten (z. B. Eigelb), so dass es leicht zu einem Überangebot kommt. Der menschliche Körper enthält 200 – 300 g Cholesterin in verschiedenen Geweben. Cholesterin zirkuliert im Blut und wird durch *Lipoproteine* in Lösung gehalten. LDL (engl. *low density lipoprotein*) transportiert Cholesterin von der Leber, dem Hauptort der Biosynthese, in andere Gewebe, wo es z. B. in Steroidhormone oder Gallensäuren umgewandelt oder als Membranbaustein gebraucht wird. LDL gibt Cholesterin an der Membran der Zellen ab. HDL (engl. *high density lipoprotein*) ist ein „Cholesterinfänger“, es transportiert überschüssiges Cholesterin z. B. von Membranoberflächen zurück in die Leber. Höhere HDL-Werte gehen mit einem niedrigeren Risiko einher, eine koronare Herzerkrankung auszubilden. Dagegen sind hohe Konzentrationen von LDL im Blut unerwünscht, weil es zu Cholesterinablagerungen kommen kann, vor allem wenn die Cholesterinweitergabe von LDL an die Zellen gestört ist. Therapeutisch versucht man in solchen Fällen, den Serum-Cholesterinspiegel durch eine Diät oder durch Verabreichung von Hemmstoffen der Cholesterinbiosynthese zu senken.

Vitamine



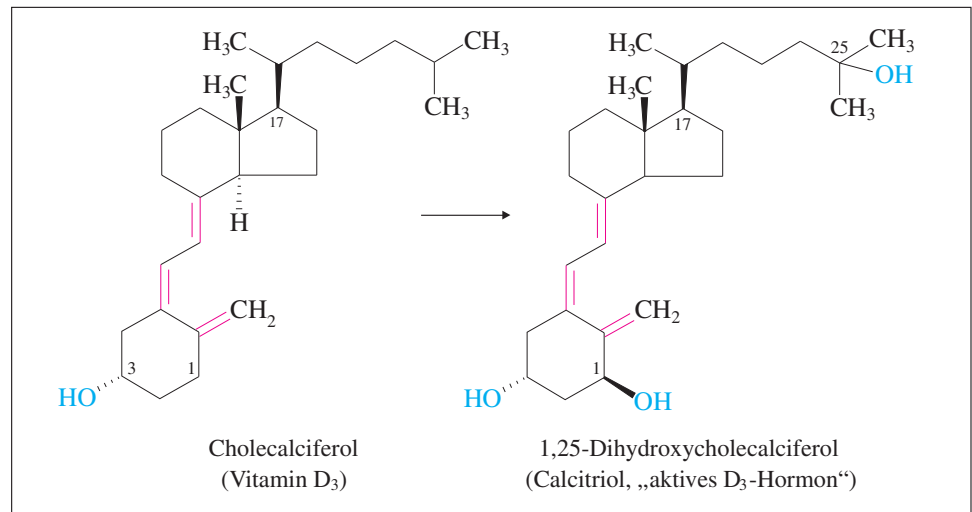
Vitamine mit OH-Gruppen. Vitamine sind kleine organische Moleküle, die mit der Nahrung aufgenommen werden müssen. Sie sind eine biologisch definierte, aber keine chemisch einheitliche Stoffgruppe. Man unterscheidet fettlösliche (lipophile) und wasserlösliche (hydrophile) Vitamine, die mit verschiedenen Buchstaben des Alphabets bezeichnet werden.

In diesem Buch finden Sie die Vitamine nicht in einem eigenen Kapitel, sondern dort, wo die chemische Struktur zu dem passt, was Sie auf der Basis der bisher abgehandelten Themen nachvollziehen und verstehen können. Angaben zur biologischen Funktion z. B. als Coenzym oder Antioxidans sowie der Bezug zur Medizin werden ergänzt.

Vitamin D₃, ein sekundärer Alkohol, kommt im Fischleberöl reichlich vor und gehört zu den fettlöslichen Vitaminen, d. h., ein Überangebot kann Schaden anrichten. Vitamin D₃ entsteht beim Menschen aus 7-Dehydrocholesterin in der Haut im Zuge einer lichtabhängigen Reaktion. Die eigentliche Wirkform ist 1,25-Dihydroxycholecalciferol, ein dreiwertiger

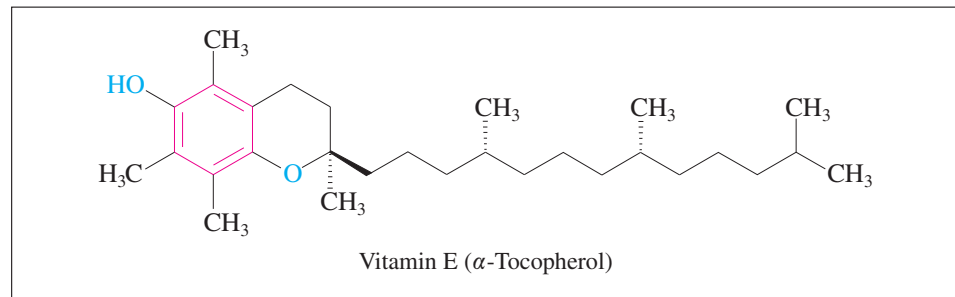
Vitamin D₃

Alkohol, der in Niere und Leber aus Cholecalciferol hervorgeht. In seiner aktiven Form reguliert Vitamin D₃ den Blutcalciumspiegel und gewährleistet den Aufbau und Erhalt funktionstüchtiger Knochen.



Vitamin E ist ein Sammelbegriff für lipophile, strukturell sehr ähnliche Substanzen mit *antioxidativer* Wirkung. Abgebildet ist das α -Tocopherol. Es enthält wie alle Vertreter dieser Stoffgruppe ein Hydrochinon, das auf einer Seite als Ether in eine Isopren-Seitenkette eingebunden ist. Vitamin E schützt u. a. ungesättigte Fettsäuren in Membranlipiden und Lipoproteinen vor einer Zerstörung durch Peroxidbildung (⇨ Kap. 11.4.3). Daher ist es hautwirksam, schützt die Zellen der Blutgefäße vor Cholesterinablagerungen und beeinflusst die Blutgerinnung.

Vitamin E



Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:

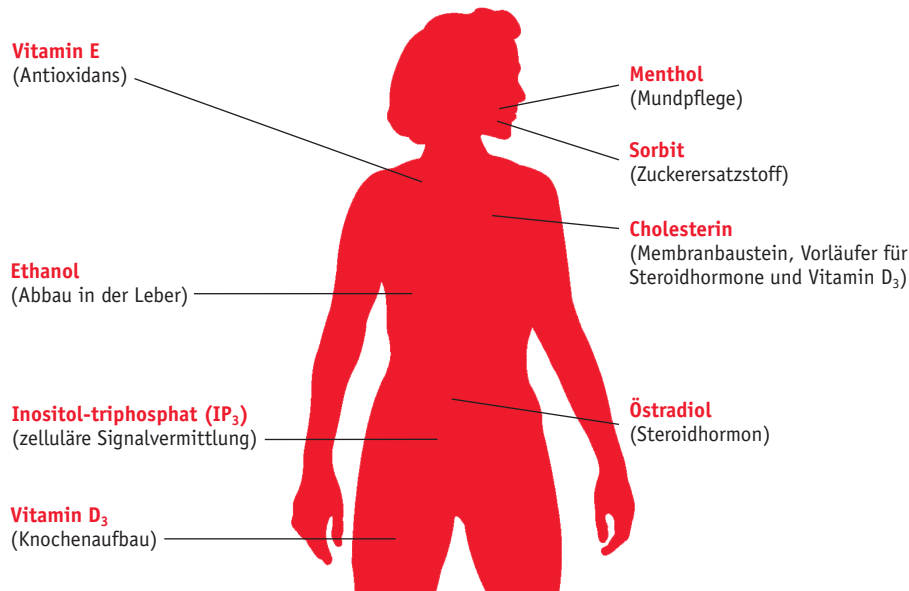
Alkanole (Alkohole) – amphoter – Hydroxygruppe – Wasserstoffbrückenbindung – primäre, sekundäre, tertiäre Alkanole – mehrwertige Alkohole – Dehydrierung – Dehydratisierung – Phenole – Phenolat – Mesomerie – elektrophile Substitution – Steroid – Antioxidans – Vitamine.

Aufgaben

- Vom *Butanol* existiert ein viertes Konstitutionsisomer, das in Tabelle 13/1 fehlt. Geben Sie seine Struktur und seinen systematischen Namen an und formulieren Sie sein Oxidationsprodukt!
- Welche Struktur hat *1-Octanol*? Wie schätzen Sie seine Wasserlöslichkeit ein?
- Zeichnen Sie die Formeln und klassifizieren Sie folgende Alkanole als primär, sekundär oder tertiär:
 - 5-Chlor-4-methyl-2-hexanol
 - 2,2-Dimethylcyclobutanol
 - 1,4-Butandiol
- Ein Inhaltsstoff des Thymians ist *Thymol* (2-Isopropyl-5-methylphenol), und einer des Pfefferminzöls heißt *Menthol* (2-*trans*-Isopropyl-5-*cis*-methylcyclohexanol). Geben Sie die Strukturformeln an und zeichnen Sie für Menthol zusätzlich den Cyclohexanring in der Sesselform!
- Formulieren Sie die Umsetzung von *Ethanol* mit *Natrium* und benennen Sie die Reaktionsprodukte!
- Die Kinetik des Ethanolabbaus im Blut ist pseudonullter Ordnung (☞ Kap. 12.2.1). Was bedeutet dies in der Praxis und was ist der Grund dafür?
- Ordnen Sie folgende Verbindungen nach Acidität: *Phenol*, *Cyclohexanol*, *Salzsäure*, *Essigsäure*!
- Warum ist Phenol acider als Cyclohexanol?
- Siedet *n-Butanol* höher oder niedriger als *tert-Butanol*? Begründen Sie die Antwort!
- Formulieren Sie die Dehydratisierung des *Cyclohexanols*! Wie heißt das Reaktionsprodukt?
- Wie sind die Ringe B/C und C/D im *Cholesterin* verknüpft?
- Worin unterscheiden sich Cholesterin und Östradiol in ihrer Struktur?

Bedeutung für den Menschen

Alkohole



Der Klassiker in der 9. Auflage



Für viele Medizinstudenten ist Chemie die erste große Hürde und DAS Angstfach im Studium. Aber auch wenn es sich nicht auf den ersten Blick erschließt: Chemie und Medizin gehören zusammen. Daher: bitte keine Berührungängste!

Der Zeeck zeigt Ihnen, wie einfach Chemie sein kann – auch wenn Sie keine Vorkenntnisse haben. Verständlich geschrieben und ohne allzu tief ins Dickicht der chemischen Formeln und Gesetze zu entführen, gibt er Ihnen Schritt für Schritt einen fundierten Überblick.

Verstehen statt Auswendiglernen - dieses Lehrbuch ist alles andere als ein Repetitorium, das zum Auswendiglernen zwingt. Vielmehr vermittelt es durch sinngemäße Ergänzungen und Einordnen der Themen Wissen so, dass Sie es sich leicht merken können. ,

Jedem Kapitel vorangestellt ist dafür eine „Orientierung“, die Ihnen erläutert, inwiefern die folgenden Inhalte für Mediziner relevant sind. Aber auch Studenten der Biowissenschaften, Pharmazie oder Landwirtschaft sowie Schüler der gymnasialen Oberstufe können dieses Buch sinnvoll für ihren Einstieg in die Chemie nutzen.

Das erwartet Sie in „Chemie für Mediziner“:

- Verstehen statt Pauken: das komplette Wissen für das Fach Chemie verständlich aufbereitet
- Alles im Blick: zahlreiche Formelbilder und Reaktionsgleichungen, Abbildungen und übersichtliche Tabellen
- Übersichtlich: Checkliste zum Wiederholen am Kapitelende

Jetzt neu in der 9. Auflage: noch mehr Klinikbeispiele und praxisnahe Aufgaben aus dem medizinischen Alltag.

Chemie für Mediziner
9. Aufl. 2017. 544 S., kt.
ISBN: 978-3-437- 42445-8
€ [D] 35,99