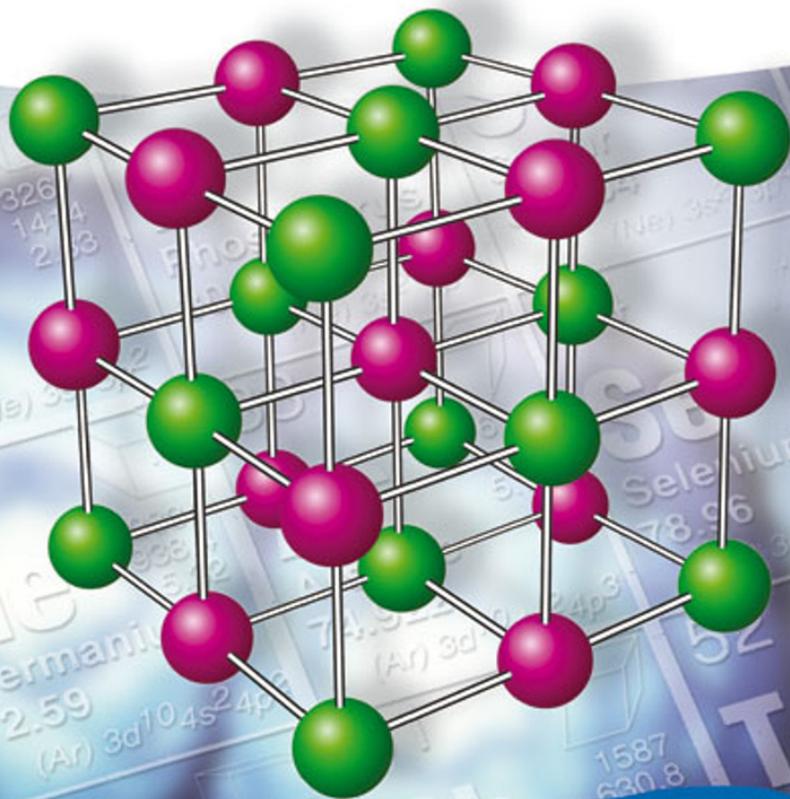


Olaf Kühl

Allgemeine Chemie

für Biochemiker, Lebenswissenschaftler,
Mediziner, Pharmazeuten ...



Olaf Kühl

Allgemeine Chemie

***Beachten Sie bitte auch
weitere interessante
Titel zu diesem Thema***

Kühl, O.

Organische Chemie

für Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten...

2012

ISBN: 978-3-527-33199-4

Arni, A.

Grundkurs Chemie I und II

Allgemeine, Anorganische und Organische Chemie für Fachunterricht und
Selbststudium

2010

ISBN: 978-3-527-33068-3

Mikulecky, P.

Übungsbuch Chemie für Dummies

2006

ISBN: 978-3-527-70532-0

Moore, J. T.

Chemie für Dummies

2008

ISBN: 978-3-527-70473-6

Olaf Kühl

Allgemeine Chemie

für Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten...



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

PD Dr. Olaf Kühl
EMA Univ. Greifswald
Institut für Biochemie
Felix-Hausdorff-Str. 4
17489 Greifswald

© Erhan Ergin / Fotolia.com für die in
der Randspalte verwendeten Symbole

1. Auflage 2012

■ Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

© 2012 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Satz Reemers Publishing Services GmbH, Krefeld
Druck und Bindung Markono Print Media Pte Ltd, Singapore
Umschlaggestaltung Simone Benjamin, McLeese Lake, Canada

Print ISBN: 978-3-527-33198-7

Printed in Singapore
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort VII

Abkürzungen IX

1 Atombau 1

- 1.1 Der Aufbau des Atoms 1
- 1.2 Das Periodensystem der Elemente PSE 8
- 1.3 Was sagt uns das Periodensystem der Elemente? 14
- 1.4 Die Reaktivität der Elemente 18
- 1.4.1 Stabile Oxidationszahlen der Elemente 20
- 1.5 Der Magnetismus 23
- 1.5.1 Temperaturabhängigkeit des Magnetismus 24

2 Stöchiometrie 27

- 2.1 Die chemische Formel 27
- 2.2 Reaktionsgleichung 30
- 2.3 Lösungen 34
- 2.4 Gase 36

3 Bindungen 39

- 3.1 Die metallische Bindung 40
- 3.2 Die ionische Bindung 45
 - 3.2.1 Natriumchlorid 46
 - 3.2.2 Cäsiumchlorid 47
 - 3.2.3 Calciumfluorid 48
- 3.3 Die kovalente Bindung 49
 - 3.3.1 Die Valenzbindungs- (VB-)Theorie 50
 - 3.3.2 Die Molekülorbital- (MO-)Theorie 53
- 3.4 Die Donorbindung 58
- 3.5 Strukturen von Hauptgruppenverbindungen 59
- 3.6 Hypervalente Verbindungen 63

4	Redoxchemie	71
4.1	Ermittlung der Oxidationszahlen	72
4.2	Stabilität von Oxidationszahlen	76
4.3	Aufstellen von Redoxgleichungen	80
4.4	Beispiele für Redoxreaktionen	82
5	Säuren und Basen	87
5.1	Die Säuredefinition nach Brønsted	88
5.1.1	Säurestärke	89
5.1.2	Mehrprotonige Säuren	92
5.1.3	Puffer und Puffergleichgewichte	93
5.1.4	Protonen transferierende Lewis-Säuren	98
5.2	Indikatoren	99
5.3	Die Säuredefinition nach Lewis	102
5.3.1	Koordinationschemie	103
5.3.2	Ligandenstärke	106
5.3.3	Stärke der Lewis-Säure	107
5.3.4	Das HSAB-Konzept	110
5.3.5	Beispiele für Lewis-Säuren	112
6	Ligandenfeldtheorie	117
6.1	Entstehung des Ligandenfelds	118
6.2	High-Spin- und Low-Spin-Komplexe	120
6.3	Der quadratisch-planare Komplex	123
6.4	Der Jahn-Teller-Effekt	125
7	Spezielle Koordinationschemie	129
7.1	Stabilität von Koordinationsverbindungen	129
7.2	Der Chelateffekt	131
7.3	Katalyse	132
7.4	Die Koordinationschemie des Protons	135
8	Chiralität	147
8.1	Zentrale Chiralität	148
8.2	Axiale Chiralität	156
8.3	Planare Chiralität	158
8.4	Helikale Chiralität	159
8.5	Prochirale Verbindungen	162
8.6	Die Bedeutung der Chiralität	163
A	Kurz erklärt	167
B	Richtig gelöst	197
	Index	213

Vorwort

In den vergangenen etwa 20 Jahren hat sich die Biochemie von einer Randdisziplin irgendwo in der Schnittmenge zwischen Biologie, Chemie und Medizin und mit eigenständigen Wurzeln in jeder dieser drei Wissenschaften zu einer unabhängigen und zentralen Naturwissenschaft mit gesundem Selbstbewusstsein entwickelt. Gab es damals in Deutschland (West) nur vier Universitäten mit einem Studiengang Biochemie (Diplom), so gibt es heute kaum eine Volluniversität ohne sie. Doch damit nicht genug. Die Biochemie hat auch die Kraft gefunden, mit der Biotechnologie, der Chemischen Biologie und der Medizinischen Chemie, um nur einige zu nennen, eigene Fachrichtungen zu begründen oder aber bestehende zu befruchten. Gleichzeitig hat man einen Weg gefunden, der zunehmenden Aufsplitterung biologischer Forschungsgebiete sprachlich zu begegnen und so ein Gegengewicht zu den klassischen Naturwissenschaften Chemie und Physik zu schaffen. Man spricht neuerdings von den Lebenswissenschaften und meint damit nicht nur die klassische Biologie, sondern auch die Medizin, die Pharmazie und die neuen Fachgebiete wie Biochemie und Biotechnologie.

Dabei erhebt die Biochemie den Anspruch, die chemischen Prozesse in biologischen Systemen (Organismen) beschreiben zu wollen. Dies sind zumeist Reaktionen der Organischen Chemie, die teilweise unter Beteiligung von Metallkationen stattfinden. Es müssen also Grundkenntnisse dieser chemischen Reaktionen bekannt sein, um die Biochemie verstehen zu können. Das Gleiche gilt natürlich für die verwandten Wissenschaften wie Medizin (quasi die Biochemie des Menschen) und die Pharmazie (die meisten Arzneimittel werden mit Mitteln der Organischen Chemie synthetisiert), aber auch für die Biotechnologie, die mit den Enzymen und den Methoden der Biochemie arbeitet. Es ist daher erstaunlich, dass es zwar eine Vielzahl von Chemiebüchern für Chemiestudentinnen gibt, die auf 1000 und mehr Seiten die gesamte Organische, Anorganische oder Physikalische Chemie darstellen, aber kaum Lehrbücher, die kompakt aber dennoch anspruchsvoll eine Teildisziplin auf 200–300 Seiten speziell für Studierende der Lebenswissenschaften aufarbeiten und präsentieren. Mit den Bänden „Allgemeine Chemie“, „Organische Chemie“, „Anorganische Chemie“ (in Planung) und „Biochemie“ (in Planung) innerhalb der neuen Lehrbuchreihe „Verdammt Clever“ möchte ich diese Lücke füllen und den Lebenswissenschaftlern die chemischen Grundlagen ihrer Wissenschaft näherbringen.

Der Band „Allgemeine Chemie“ erklärt die Grundzüge der Chemie ausgehend vom Atommodell und entwickelt daraus das Periodensystem der Elemente, die zentrale und kompakte Datenbank des Chemikers. Davon ausgehend lassen sich Bindungskonzepte entwickeln, die Abgabe und Aufnahme von Elektronen in chemischen Reaktionen (Redoxreaktionen) darstellen und verstehen und der Begriff der Säure und der Base anhand der Brønsted- und der weiter gefassten Lewis-Definition entwickeln. Mit dem Verständnis der Lewis-Definition werden dann Koordinationsverbindungen und Metallkomplexe erklärt. Schon hat man das Rüstzeug zum Verständnis chemischer Moleküle und ihrer Reaktionen und kann sich in die einzelnen Spezialgebiete der Chemie, wie die Organische Chemie, die Anorganische Chemie und die Biochemie, vertiefen. Das abschließende Kapitel „Chiralität“ fällt in der allgemeinen Entwicklung vom Atom zum Metallkomplex etwas aus dem Rahmen, ist aber von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Biochemie mit ihren stereoselektiven Reaktionen, der Organischen Chemie mit ihrer Vielzahl chiraler Verbindungen und Teilen der Anorganischen Chemie, deren Metallkomplexe ebenfalls viele chirale Vertreter aufweisen.

Mein besonderer Dank gilt den Studentinnen der Biochemie, Medizin und Pharmazie, die sich die Mühe gemacht haben, das Manuskript kritisch zu lesen und mit ihrer konstruktiven Kritik wertvolle Anregungen gegeben haben:

Jennifer Frommer
Sina Gutknecht
Claudia Schindler
Melanie Tauscher

Der Band „Allgemeine Chemie“ entstand unter reger Inanspruchnahme einiger Lehrbücher aus meinem eigenen Studium und unter Zuhilfenahme aktueller eigener Veröffentlichungen. Insbesondere sind dies:

Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, 91–100. Auflage 1985

N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1989

Olaf Kühn, The Coordination Chemistry of the Proton, Chemical Society Reviews 40 (2011) 1235–46

Ngo Thi Hai Yen, Xenia Bogdanovic, Gottfried J. Palm, Olaf Kühn, Winfried Hinrichs, Structure of the Ni(II) complex of Escherichia coli peptide deformylase and suggestions on deformylase activities depending on different metal(II) centres. Journal of Biological Inorganic Chemistry 15 (2010) 195–201

Wichtige Begriffe und Konzepte sind Einträge im Glossar und können dort nachgeschlagen werden.

Olaf Kühn
Greifswald, im Dezember 2011

Abkürzungen

\ddagger	angeregter Zustand
AIBN	Azobisisobutyronitril
AO	Atomorbital
Ar	aromatischer Rest
B	Base
Bz	Benzyl
CN	Cyanid, Nitril
Cp	Cylopentadienyl
D-	rechtszeigend am untersten asymmetrischen C-Atom in der Fischer-Projektion
ΔT	in der Hitze
δ^- , δ^+	negative, positive Partialladung
DBPO	Dibenzoylperoxid
DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Element
(<i>E</i>)	entgegen; Isomeres an der Doppelbindung
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
[H]	Hydrierung
[H ⁺]	saure Katalyse
<i>hν</i>	Bestrahlung; unter Lichteinwirkung
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>
<i>i</i> -	<i>ipso</i>
I-Effekt	isomerer Effekt
[Kat]	Katalysator, Katalyse
L-	linkszeigend am untersten asymmetrischen C-Atom in der Fischer-Projektion
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>m</i> -	<i>meta</i>

x | Abkürzungen

M-Effekt	mesomerer Effekt
MBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital
MTE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
[Ni]	am Nickel-Katalysator
Nu ⁻	Nukleophil
<i>o</i> -	<i>ortho</i>
[O]	Oxidation mit Sauerstoff
OAc ⁻	Acetat
[Ox]	[Oxidation]
<i>p</i> -	<i>para</i>
Ph	Phenyl
PSE	Periodensystem der Elemente
py	Pyridin
(<i>R</i>)	Konfiguration am asymmetrischen Atom: Reihenfolge mit dem Uhrzeigersinn
[Red]	[Reduktion]
(<i>S</i>)	Konfiguration am asymmetrischen Atom: Reihenfolge gegen den Uhrzeigersinn
[S]	Umsetzung mit Schwefel
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
Tos	Tosylat; <i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Rest
X	Halogen; Halogenid
(<i>Z</i>)	zusammen; Isomeres an der Doppelbindung

Atombau

1

In diesem Kapitel...

Die Chemie ist die Lehre der Stoffumwandlungen. Diese Stoffumwandlungen gehen mit dem Transfer von Atomen, Elektronen bzw. Elektronendichte oder Ionen einher. Wir müssen uns also Gedanken machen, wie Stoffe aufgebaut sind, was Atome, Ionen und Elektronen sind und wie sie transferiert werden können. Die Chemie funktioniert wie ein Modulbausatz. Einzelne Stoffe (Moleküle, Salze) werden aus kleineren Modulen zusammengesetzt, die ihrerseits aus noch kleineren Einheiten aufgebaut sind. Die kleinste Einheit, die noch „alle“ Eigenschaften eines solchen Stoffes aufweist, heißt Atom (griech. *atomos*: das Unteilbare) bzw. Molekül. Stoffe, die nur aus einer Sorte Atome aufgebaut sind, werden Elemente genannt. Moleküle, die Atome unterschiedlicher Sorten enthalten, sind die kleinsten Einheiten chemischer Verbindungen. Elemente können atomar, als Moleküle oder als Verbund einer quasi unendlichen Atomzahl in Atomkristallen oder Metallen auftreten.

Schlüsselthemen

- Verständnis des Baus der Atome und das Wissen um ihre Bausteine
- Verständnis der Orbitale und ihrer energetischen Abfolge
- Verständnis des Periodensystems der Elemente PSE und seiner Rolle als zentraler Wissensspeicher der Chemie
- Das Wissen, wie man sich die Informationen des PSE erschließen kann

1.1 Der Aufbau des Atoms

Wie nun sieht so ein Atom aus? Der Begriff stammt aus der griechischen Philosophie. Durch reine Überlegung kamen die alten griechischen Philosophen (Leukipp, Demokrit, Epikur) im 6.–4. vorchristlichen Jahrhundert zu dem Schluss, dass man Materie nicht beliebig häufig teilen könne (Abbildung 1.1). Irgendwann müsse es ein Teilchen geben, das alle Eigenschaften des Stoffes in sich vereint, aber so klein ist, dass es nicht mehr teilbar ist. Dieses Teilchen bekam den Namen Atom. Das antike Wissen ging über die Jahrhunderte (Jahrtausende) verloren, und

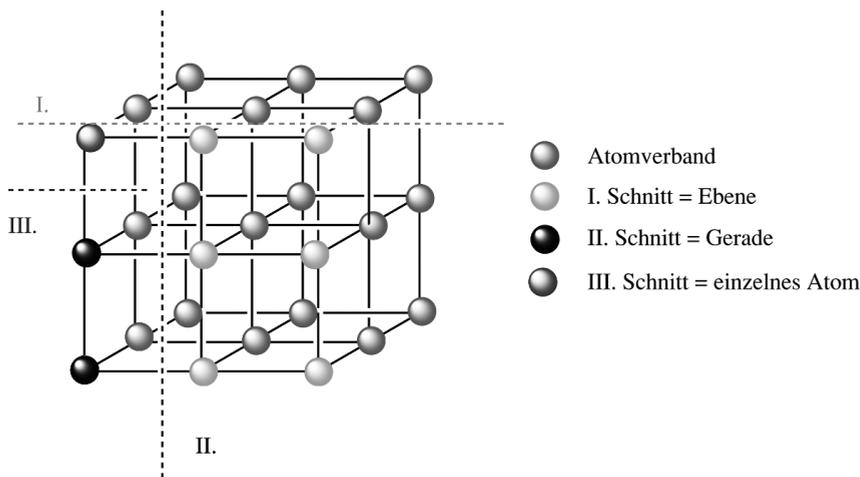


Abb. 1.1 Wir schauen auf einen Metallstab. Wenn man entlang I schneidet, so erhält man eine Scheibe, die ein Atom dünn ist. Schneidet man nun entlang II, so erhält man eine Kette aus einzelnen Atomen. Schneidet man jetzt entlang III, so erhält man ein einzelnes Atom. Dieses ist unteilbar.

es war John Dalton vorbehalten, derartige Überlegungen in die moderne wissenschaftliche Lehre einzuführen (1803–1807). Dalton gilt daher als der Begründer der modernen Atomlehre. Anders als die altgriechischen Philosophen gründete Dalton seine Atomlehre auf experimentellen Befunden. Insbesondere bezog er sich auf das Gesetz der Erhaltung der Masse, das Gesetz der konstanten Proportionen (Proust 1799) und das Gesetz der multiplen Proportionen.

Es dauerte etwa ein Jahrhundert, bis die wohl drängendste Frage der modernen Atomlehre, nämlich wie sich die einzelnen Atomsorten stofflich voneinander unterscheiden, erste vielversprechende Antworten fand. Träger der positiven und negativen Elementarladung wurden durch elektrochemische Untersuchungen von Humphry Davy (Anfang 19. Jh.) und Michael Faraday (1832–33) zuerst beobachtet; der Begriff Elektron für das negativ geladene Elementarteilchen wurde aber erst 1891 von George Johnstone Stoney eingeführt. Die Eigenschaften (Verhältnis Masse/Ladung) des Elektrons und seine eigenständige Existenz wurden 1897 von Joseph J. Thomson bestimmt.

Diese Elektronen lassen sich aus den neutralen Atomen erzeugen. Verlässt das Elektron das Atom, so bleibt ein positiv geladenes Teilchen zurück. Nimmt ein Atom ein zusätzliches Elektron auf, so entsteht ein negativ geladenes Teilchen. Die geladenen Teilchen werden Ionen genannt. Ein positives Ion heißt Kation, ein negatives Ion Anion. Entfernt man aus dem leichtesten aller Atome (Wasserstoff) ein Elektron, so verbleibt ein Kation, das Proton genannt wird (griech.: das Erste). Kationenstrahlen (Kanalstrahlen) wurden bereits 1886 von Eugen Goldstein eingehend untersucht.

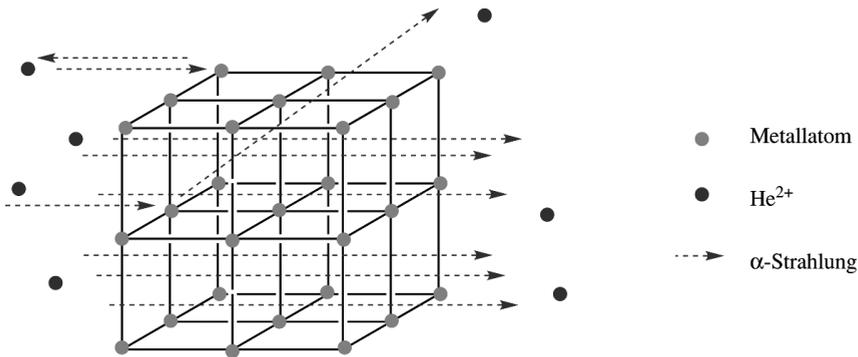


Abb. 1.2 Rutherford-Versuch zur Untersuchung des Atomaufbaus: Beschuss einer Goldfolie mit α -Strahlung (He^{2+}).

Diese Untersuchungen brachten die Erkenntnis, dass Atome nicht unteilbar sind, sondern ihrerseits aus kleineren Elementarteilchen bestehen, den negativ geladenen Elektronen und den positiv geladenen Protonen. Da sich aus den Kanalstrahlen die Masse des Protons und aus den Kathodenstrahlen die Masse des Elektrons bestimmen lassen, wenn man die absolute Größe der Elementarladung kennt, war es Robert A. Millikan (Bestimmung der Elementarladung 1909) vorbehalten, den letzten Beweis dafür zu erbringen, dass Atome aus gleich vielen positiven Elementarteilchen (Protonen) wie negativen Elementarteilchen (Elektronen) aufgebaut sind.

Der prinzipielle Aufbau der Atome wurde 1911 von Ernest Rutherford gefunden, als er dünne Metallfolien (4 μm dünn, aus Gold, Silber, Kupfer oder Platin) mit α -Teilchen (Heliumkerne; erzeugt als Kanalstrahlen) beschoss (Abbildung 1.2). Die meisten α -Teilchen (99,4 %) gingen glatt durch die Folie durch, der Rest wurde abgelenkt. Aus der Art und Häufigkeit der Ablenkung lässt sich schlussfolgern, dass fast die gesamte Masse der Atome in der Metallfolie in kleinen, regelmäßig angeordneten Punkten konzentriert und fast das gesamte Volumen „massefrei“ zwischen diesen Punkten angeordnet ist. Mit diesen Erkenntnissen formulierte Rutherford sein berühmtes Atommodell (Abbildung 1.3), demzufolge alle Protonen im Atomkern vereinigt sind, während die Elektronen diesen umkreisen. Der Radius dieser Elektronenhülle ist 10^5 -mal so groß wie der Radius des Kerns.

Schwachstellen dieses Modells:

- Positive Ladungen stoßen sich gegenseitig ab; der Atomkern müsste also auseinander fliegen, wenn es keinen „Kitt“ gäbe.
- Die Elektronen, als bewegte Teilchen, werden vom positiven Atomkern angezogen und müssten unweigerlich in diesen fallen, da das Elektron mit der Zeit gebremst wird. Das Modell ist nicht stabil.

Im Jahre 1920 postulierte Rutherford das Vorhandensein ungeladener Elementarteilchen im Atomkern, die die Protonen separieren und den Atomkern zusam-