

Bannwarth  
Kremer · Schulz

# Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie

Vom Atom bis zur Atmung –  
für Biologen, Mediziner und Pharmazeuten



Springer

---

Springer-Lehrbuch

---

Horst Bannwarth  
Bruno P. Kremer  
Andreas Schulz

# **Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie**

Vom Atom bis zur Atmung –  
für Biologen, Mediziner und Pharmazeuten

Mit 118 Abbildungen und 64 Tabellen

Prof. Dr. HORST BANNWARTH  
Universität zu Köln  
Institut für Biologie und ihre Didaktik  
Gronewaldstraße 2  
50931 Köln

*Horst.Bannwarth@uni-koeln.de*  
Kapitel 1.1 bis 1.4, 6.4 und 6.5, 7 bis 11

Dr. ANDREAS SCHULZ  
Universität zu Köln  
Institut für Physik und ihre Didaktik  
Gronewaldstraße 2  
50931 Köln

*Andreas.Schulz@uni-koeln.de*  
Kapitel 1.5 und 1.6, 2 bis 5, 6.1 bis 6.3

Dr. BRUNO P. KREMER  
Universität zu Köln  
Institut für Biologie und ihre Didaktik  
Gronewaldstraße 2  
50931 Köln

*Bruno.Kremer@uni-koeln.de*  
Kapitel 12 bis 20

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

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

ISBN-13 978-3-540-71238-1 Springer Berlin Heidelberg New York

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Springer ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media

[springer.de](http://springer.de)

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften. Text und Abbildungen wurden mit größter Sorgfalt erarbeitet. Verlag und Autor können jedoch für eventuell verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen.

Produkthaftung: Für Angaben über Dosierungsanweisungen und Applikationsformen kann vom Verlag keine Gewähr übernommen werden. Derartige Angaben müssen vom jeweiligen Anwender im Einzelfall anhand anderer Literaturstellen auf ihre Richtigkeit überprüft werden.

Planung: Dr. Dieter Czeschlik, Heidelberg

Redaktion: Stefanie Wolf, Heidelberg

Herstellung: LE-TEX, Jelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig

Umschlaggestaltung: WMXDesign, Heidelberg

Umschlagabbildungen: links: Oberfläche von Nickel auf atomarer Ebene in violetter Farbe, Aufnahme mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop, IBM Research Center Almaden, CA (USA), Quelle IBM Deutschland GmbH, rechts: Hürdensprinterin, Bildarchiv WMXDesign, Heidelberg

Satz: Druckfertige Vorlage der Autoren

SPIN 11825661 29/3180/LeTeX YL - 5 4 3 2 1 0 Gedruckt auf säurefreiem Papier

## Zum Buch

Jüngere Untersuchungen zur Qualität der naturwissenschaftlichen Grundbildung stellten den weiterführenden Schulen in Deutschland kein besonders ermutigendes Zeugnis aus. Der daraufhin bei der Kultusbürokratie ausgebrochene Aktionismus hat die evidenten Defizite bislang wenig oder gar nicht ausgleichen können, zumal eine angemessene und vor allem zeitlich durchgängige Grundausbildung in allen naturwissenschaftlichen Fächern nach wie vor nicht erkennbar ist. Selektives Wissen in wenigen Themenschwerpunkten ist indessen kein tragfähiges Fundament und als Startkapital für das Studium ausgesprochen problematisch. Im Ergebnis zeigt sich, dass Studienanfänger (nicht nur) in den Lebenswissenschaften über viele grundlegende Fakten und Phänomene nur unzureichend im Bilde sind und sich beträchtlichen Schwierigkeiten gegenüber sehen. Möglichst breit angelegte naturwissenschaftliche Kenntnisse sind jedoch für ein erfolgreiches Studium von Biologie, Medizin und Pharmazie ebenso unverzichtbar wie auf anderen Feldern der Lebenswissenschaften (u.a. Agrar- und Forstwissenschaft).

Auf dem Hintergrund langjähriger Erfahrungen aus Lehrveranstaltungen (auch) im Grundstudium bieten wir den Studierenden der Lebenswissenschaften mit dem in diesem Buch zusammengestellten Basiswissen von der Physik bis zur Biochemie eine solide Grundlage für die ersten Studienabschnitte. Die hier behandelten Themen dienen der flankierenden Nachbereitung von Vorlesungen, Kursen und Praktika, sind aber auch eine zuverlässige Lern- und Verständnishilfe bei der Vorbereitung der ersten Prüfungsabschnitte. Mit der Einführung der modularisierten Studienordnungen an den deutschen Hochschulen sind gute Grundlagenkenntnisse der Physik, Chemie und Geographie gefragt. Auch auf diesem Hintergrund lohnt sich das Durcharbeiten dieses Buches. Es ersetzt in den benannten Fachdisziplinen zudem mehrere kostenaufwändige Komplexlehrbücher. Behandelt wird nur wirklich relevantes Basiswissen und kein im benannten Studienabschnitt entbehrlicher Ballast. Dennoch gibt es motivierende Impulse zur Aktualisierung und Vertiefung des Wissens. Natürlich kann man dieses Buch mit Erfolg auch zur Wissensauffrischung in den Semestern des zweiten Studienabschnitts verwenden.

Wir wünschen Ihnen beim Einsatz dieses Buches optimale Wirkungsgrade.

Köln, 17. April 2007

Horst Bannwarth    Bruno P. Kremer    Andreas Schulz

Die Autoren danken Frau Walburga Bannwarth-Pabst für ihre Unterstützung bei der Texterfassung, Herrn Matthias Bannwarth für die Einarbeitung in den Formeleditor und Herrn Sebastian Bannwarth für die kritische Sichtung von Kapitel 3.

# Inhalt

<b>Zum Buch</b> .....	<b>V</b>
<b>1 Materie, Energie, Leben</b> .....	<b>1</b>
1.1 Chemie und Physik als Grundlage .....	3
1.2 Formen, Strukturen und Funktionen in der Natur .....	4
1.3 Leben und die Hauptsätze der Thermodynamik .....	5
1.4 Experimente sind Fragen an die Natur .....	7
1.5 Maße und Mess-Systeme .....	9
1.5.1 Basisgrößen und Basiseinheiten .....	9
1.5.2 Abgeleitete Einheiten .....	10
1.6 Messen und Messfehler .....	12
1.6.1 Skalare und vektorielle Größen .....	13
1.6.2 Messfehler .....	14
1.6.3 Fehlerfortpflanzung .....	15
1.7 Kontrollfragen zum Verständnis .....	16
<b>2 Mechanik</b> .....	<b>17</b>
2.1 Die Masse .....	17
2.1.1 Die bekannte Materie im Universum .....	17
2.1.2 Ladungen .....	18
2.1.3 Eigenschaften der Masse .....	19
2.1.4 Massenkonstanz .....	20
2.1.5 Volumen und Dichte .....	21
2.2 Bewegung .....	21
2.2.1 Bewegungsgröße Geschwindigkeit .....	21
2.2.2 Geradlinig gleichförmige Bewegung .....	23
2.2.3 Geradlinig beschleunigte Bewegung .....	23
2.2.4 Kreisbewegung .....	26
2.3 Kraft .....	26
2.3.1 Kraftbegriff .....	27
2.3.2 Impuls .....	28
2.3.3 Kraftwirkung „Beschleunigung“ .....	29
2.3.4 Kräftegleichgewicht und Kräfteaddition .....	29
2.3.5 Schwerkraft .....	32
2.3.6 Trägheitskräfte .....	33
2.3.7 Reibung .....	34

2.4	Arbeit, Energie und Leistung .....	35
2.4.1	Arbeit .....	35
2.4.2	Energiebegriff .....	36
2.4.3	Energieformen .....	37
2.4.4	Energieerhaltung .....	37
2.4.5	Leistung .....	38
2.5	Drehungen am Starren Körper .....	38
2.5.1	Drehmoment und Hebel .....	39
2.5.2	Trägheitsmoment .....	40
2.5.3	Drehimpuls .....	41
2.6	Verformung fester Körper .....	42
2.6.1	Elastische und inelastische Verformung .....	42
2.6.2	Arten der Verformung .....	42
2.7	Flüssigkeiten und Gase .....	43
2.7.1	Aggregatzustände .....	43
2.7.2	Druck .....	44
2.7.3	Auftrieb .....	47
2.7.4	Grenzflächenkräfte .....	47
2.7.5	Strömende Flüssigkeiten .....	48
2.8	Schwingungen und Wellen .....	51
2.8.1	Schwingungen .....	51
2.8.2	Wellen .....	53
2.8.3	Schall .....	55
2.8.4	Elektromagnetische Wellen .....	57
2.9	Kontrollfragen zum Verständnis .....	58
<b>3</b>	<b>Wärmelehre (Thermodynamik) .....</b>	<b>59</b>
3.1	Wärmemenge .....	59
3.1.1	Temperatur .....	59
3.1.2	Wärmemenge und Wärmekapazität .....	61
3.1.3	Der 1. Hauptsatz der Wärmelehre .....	62
3.1.4	Der 2. Hauptsatz der Wärmelehre .....	62
3.1.5	Energie, Enthalpie und Entropie .....	63
3.2	Kinetische Gastheorie .....	67
3.2.1	Ideales Gas .....	67
3.2.2	Zustandsgleichung .....	68
3.2.3	Reale Gase .....	69
3.3	Wärmetransport .....	69
3.3.1	Wärmeleitung .....	70
3.3.2	Wärmeströmung .....	70
3.3.3	Wärmestrahlung .....	71

---

3.4	Phasenübergänge.....	72
3.4.1	Schmelz- und Siedepunkt .....	72
3.4.2	Phasengleichgewichte.....	74
3.5	Kontrollfragen zum Verständnis.....	74
<b>4</b>	<b>Elektrizität und Magnetismus.....</b>	<b>75</b>
4.1	Elektrostatik.....	75
4.1.1	Ladung und Feld.....	75
4.1.2	Potenzial und Potenzialdifferenz .....	77
4.1.3	Kapazität und Dielektrikum.....	78
4.1.4	Polarisation im elektrischen Feld.....	79
4.2	Gleichstrom.....	81
4.2.1	Elektrischer Strom .....	81
4.2.2	Widerstand.....	82
4.2.3	Elektrische Energie und Leistung.....	84
4.2.4	Strom- und Spannungsmessung.....	84
4.3	Leistungsarten.....	85
4.3.1	Leitung in Festkörpern.....	85
4.3.2	Leitung in Flüssigkeiten .....	86
4.3.3	Leitung in Gasen.....	88
4.3.4	Freie Elektronen.....	88
4.4	Magnetfelder .....	89
4.4.1	Magnetfelder von Strömen .....	89
4.4.2	Magnetische Kraft, Drehmoment .....	91
4.4.3	Magnetismus.....	92
4.4.4	Induktion.....	94
4.5	Wechselströme.....	96
4.5.1	Wechselspannung .....	96
4.5.2	Leistung .....	97
4.5.3	Widerstand.....	97
4.5.4	Schwingkreis .....	99
4.6	Kontrollfragen zum Verständnis.....	100
<b>5</b>	<b>Optik.....</b>	<b>101</b>
5.1	Licht.....	101
5.1.1	Entstehung von Licht.....	103
5.1.2	Lichteigenschaften.....	104
5.1.3	Photometrie.....	105
5.1.4	Sehen und Lichtquellen .....	106

5.2	Geometrische Optik .....	108
5.2.1	Geradlinige Ausbreitung des Lichts .....	108
5.2.2	Reflexion und Streuung .....	111
5.2.3	Regelmäßig gekrümmte Spiegel (Hohlspiegel) .....	112
5.2.4	Brechung .....	113
5.2.5	Linse und Abbildung .....	116
5.2.6	Auge und Sehfehler .....	120
5.3	Wellenoptik .....	122
5.3.1	Wellennatur des Lichts .....	122
5.3.2	Interferenz .....	123
5.3.3	Beugung .....	123
5.3.4	Polarisation .....	125
5.3.5	Absorption .....	127
5.3.6	Farben .....	128
5.3.7	Röntgenstrahlung .....	129
5.4	Optische Geräte .....	130
5.4.1	Lupe .....	130
5.4.2	Mikroskop .....	130
5.4.3	Fernrohr und Fernglas .....	132
5.4.4	Spektrometer .....	133
5.5	Kontrollfragen zum Verständnis .....	133
<b>6</b>	<b>Atom- und Kernphysik .....</b>	<b>135</b>
6.1	Atome .....	135
6.1.1	Bestandteile und Größenordnungen .....	135
6.1.2	Elemente und Isotope .....	137
6.1.3	Bau der Atomhülle .....	139
6.2	Atomkerne .....	144
6.2.1	Kernkräfte .....	144
6.2.2	Stabilität .....	146
6.2.3	Radioaktivität .....	147
6.2.4	Zerfallsgesetz .....	149
6.2.5	Kernenergie .....	150
6.3	Ionisierende Strahlung .....	152
6.3.1	Messgeräte .....	152
6.3.2	Dosimetrie .....	154
6.3.3	Strahlenwirkung .....	154
6.4	Das Periodische System der Elemente .....	156
6.5	Stoffarten und Stoffgemische .....	159
6.6	Kontrollfragen zum Verständnis .....	160

---

<b>7</b>	<b>Aggregatzustände und Lösungen.....</b>	<b>161</b>
7.1	Aggregatzustände sind veränderbar .....	162
7.2	Wässrige Lösungen sind besondere Flüssigkeiten .....	165
7.2.1	Sublimation.....	166
7.2.2	Viskosität .....	167
7.3	Gase.....	168
7.4	Flüssigkeiten .....	169
7.5	Feststoffe.....	169
7.6	Mengen- und Konzentrationsangaben .....	170
7.7	Das Avogadro'sche Gesetz .....	173
7.8	Diffusion und Osmose .....	174
7.9	Kontrollfragen zum Verständnis .....	178
<b>8</b>	<b>Chemische Bindung.....</b>	<b>179</b>
8.1	Ionenbindung .....	180
8.1.1	Ionen und Kristallbildung .....	181
8.2.2	Elektrolyse .....	182
8.2	Kovalente Bindung: Atom- oder Elektronenpaarbindung .....	184
8.2.1	Polarisierte Atombindung .....	189
8.2.2	Wasser als Lösemittel und Brückenbildner .....	191
8.2.3	Mehrfachbindungen in Gasmolekülen.....	193
8.3	Koordinative Bindung.....	194
8.4	Metallische Bindung .....	197
8.5	Kontrollfragen zum Verständnis .....	198
<b>9</b>	<b>Säuren, Basen und Salze .....</b>	<b>199</b>
9.1	Säuren geben Protonen ab.....	199
9.2	Basen nehmen Protonen auf.....	201
9.3	Salze entstehen beim Neutralisieren .....	204
9.4	Ionennachweise.....	205
9.4.1	Farbreaktionen .....	205
9.4.2	Nachweis durch Fällung .....	206
9.5	Kontrollfragen zum Verständnis .....	208
<b>10</b>	<b>Gleichgewichtsreaktionen.....</b>	<b>209</b>
10.1	Massenwirkungsgesetz.....	210
10.2	Das Prinzip vom kleinsten Zwang nach Le Chatelier .....	214
10.3	Anwendung des Le-Chatelier-Prinzips .....	216
10.4	Systeme ohne Stillstand: Fließgleichgewichte.....	218
10.5	Dissipative Muster und biologische Oszillation .....	219
10.6	Kontrollfragen zum Verständnis .....	220

---

<b>11</b>	<b>Redox- und Säure/Base-Reaktionen .....</b>	<b>221</b>
11.1	Abgabe und Aufnahme von Elektronen und Protonen .....	221
11.1.1	Oxidationszahl oder Oxidationsstufe.....	222
11.1.2	Aufstellen einer Redox-Gleichung .....	223
11.1.3	Redox - oder Spannungsreihe .....	225
11.2	Säure/Base-Reaktionen .....	227
11.2.1	Protolyse und Protonenübertragung .....	227
11.2.2	Amphotere Stoffe .....	229
11.2.3	Erweiterung der Säure/Base-Definition.....	230
11.2.4	Die Definition von Usanovich .....	231
11.2.5	Dissoziationsgleichgewicht: Säure- und Basenstärke .....	231
11.3	Der pH-Wert – die Säure/Base-Reaktion des Wassers .....	232
11.4	Kationensäuren und Anionenbasen.....	235
11.5	Hydrolyse.....	236
11.6	Pufferung.....	236
11.7	Konzentrationsbestimmung durch Titration .....	238
11.8	Redox- bzw. Säure/Base-Reaktionen in der belebten Natur .....	239
11.9	Kontrollfragen zum Verständnis .....	241
<b>12</b>	<b>Organische Kohlenstoffverbindungen.....</b>	<b>243</b>
12.1	Organische Chemie und Biochemie sind nicht identisch....	244
12.2	Organische Stoffe sind Kohlenstoffverbindungen .....	245
12.3	Alkane bilden die Basis der Biomoleküle .....	246
12.4	Benennung von Alkanen und anderen organischen Verbindungen.....	249
12.5	Alkene und Alkine sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe.....	252
12.6	Aromaten sind besondere Kohlenstoffringe .....	253
12.7	Funktionelle Gruppen bestimmen die Reaktivität.....	255
12.8	Biologisch wichtige Stoffklassen.....	256
12.8.1	Alkohole .....	256
12.8.2	Carbonyl-Verbindungen: Aldehyde und Ketone .....	259
12.8.3	Carbonsäuren .....	259
12.8.4	Ester .....	262
12.9	Wichtige Reaktionstypen organischer Moleküle .....	263
12.9.1	Addition.....	263
12.9.2	Substitution.....	265
12.10	Kontrollfragen zum Verständnis .....	266

---

<b>13</b>	<b>Kohlenhydrate</b> .....	<b>267</b>
13.1	Chiralität und optische Aktivität der Monosaccharide.....	268
13.2	Ringbildung der Monosaccharide (Halbacetale).....	271
13.3	Oligo- und Polysaccharide entstehen durch Glycosidbindungen .....	274
13.4	Einige Zuckerderivate .....	278
13.5	Kontrollfragen zum Verständnis.....	280
<b>14</b>	<b>Aminosäuren, Peptide, Proteine</b> .....	<b>281</b>
14.1	Proteine bestehen aus Aminosäuren .....	281
14.2	Einige Aminosäure-Derivate.....	285
14.2.1	Decarboxylierung führt zu Aminen .....	285
14.2.2	Aus Aminosäuren leiten sich viele Alkaloide ab.....	287
14.3	Aminosäuren sind Zwitterionen.....	288
14.4	Aminosäuren verbinden sich zu Peptiden.....	289
14.5	Proteine haben eine dreidimensionale Struktur.....	291
14.5.1	Primärstruktur: Die Reihenfolge entscheidet.....	291
14.5.2	Sekundärstruktur: Bindungen intra- und intermolekular.....	291
14.5.3	Tertiärstruktur: Proteine mit Domänen und Motiven.....	294
14.5.4	Quartärstruktur: Komplexe Proteine mit Untereinheiten .....	295
14.5.5	Raumstruktur und Denaturierung .....	296
14.6	Zur Funktion einiger Peptide .....	297
14.7	Aufgabenfelder der Proteine .....	298
14.8	Kontrollfragen zum Verständnis.....	300
<b>15</b>	<b>Enzyme und Enzymwirkungen</b> .....	<b>301</b>
15.1	Biochemische Reaktionen und Gleichgewicht.....	301
15.2	Katalysatoren erniedrigen die Aktivierungsenergie.....	302
15.3	Enzyme arbeiten hochspezifisch .....	304
15.4	Manche Enzyme benötigen Coenzyme.....	305
15.5	Enzyme haben besondere kinetische Eigenschaften .....	308
15.6	Enzymaktivitäten werden reguliert .....	310
15.6.1	Kontrolle der Enzymverfügbarkeit.....	310
15.6.2	Kontrolle der Enzymaktivität .....	310
15.7	Die Enzymaktivität ist von Temperatur und pH-Wert abhängig.....	312
15.8	Enzyme tragen genormte Bezeichnungen.....	313
15.9	Kontrollfragen zum Verständnis.....	314

<b>16</b>	<b>Lipide.....</b>	<b>315</b>
16.1	Fettsäuren sind langkettige Monocarbonsäuren.....	315
16.2	Fette sind die Glycerolester verschiedener Carbonsäuren .....	317
16.3	Strukturlipide bilden das Grundgerüst einer Membran.....	318
16.4	Biomembranen enthalten Funktionsproteine .....	322
16.5	Kontrollfragen zum Verständnis.....	324
<b>17</b>	<b>Nucleotide und Nucleinsäuren .....</b>	<b>325</b>
17.1	Basen bilden Nucleoside und Nucleotide .....	327
17.2	Zahlreiche Nucleotide bilden das Polynucleotid der DNA.....	329
17.3	Die Sekundärstruktur der RNA.....	333
17.4	Kontrollfragen zum Verständnis .....	334
<b>18</b>	<b>Photosynthese .....</b>	<b>335</b>
18.1	Die Photosynthese gliedert sich in zwei Reaktionsbereiche .....	336
18.2	Lichtreaktionen: Pigmentsysteme wandeln Lichtenergie ...	338
18.2.1	Die 1. Lichtreaktion: O <sub>2</sub> -Entwicklung und ATP-Bildung .....	339
18.2.2	Die 2. Lichtreaktion erzeugt NADPH .....	342
18.3	Biochemie nach der Photochemie: Der Calvin-Zyklus.....	343
18.3.1	Phase 1: Ribulose-1,5-bisphosphat wird carboxyliert.....	343
18.3.2	Phase 2: Reduktion zum Kohlenhydrat .....	345
18.3.3	Phase 3: Regeneration des CO <sub>2</sub> -Akzeptors.....	346
18.4	Die Photorespiration ist CO <sub>2</sub> -Abgabe im Licht .....	347
18.5	Der C <sub>4</sub> -Weg der photosynthetischen C-Assimilation.....	347
18.6	Photosynthese als komplexer Redoxprozess.....	349
18.7	Kontrollfragen zum Verständnis.....	349
<b>19</b>	<b>Atmung.....</b>	<b>351</b>
19.1	Die Kohlenhydratveratmung verläuft in zwei Teilprozessen .....	353
19.2	Die Glycolyse ist der Weg von der Hexose zum Pyruvat...	354
19.3	Acetyl-Coenzym A als zentrales Verbindungsglied .....	356
19.4	Der Citrat-Zyklus ist ein Redoxprozess .....	357
19.5	Atmungskette: Gebundener Wasserstoff wird zu Wasser...	359
19.6	Gluconeogenese: Zuckersynthese aus Abbauprodukten.....	363
19.7	Anaerobe Atmung.....	364
19.8	Kontrollfragen zum Verständnis.....	366

<b>20</b>	<b>Gärung .....</b>	<b>367</b>
20.1	Unterscheiden im terminalen Elektronen-Akzeptor.....	368
20.2	Umwandlung von Pyruvat zu Ethanol – Alkoholische Gärung .....	369
20.3	Milchsäurebildung aus Pyruvat – Homolactische Gärung.....	370
20.4	Umschalten können – der Pasteur-Effekt.....	371
20.5	Kontrollfragen zum Verständnis .....	372
	 <b>Zum Weiterlesen.....</b>	 <b>373</b>
	 <b>Register .....</b>	 <b>.....</b>

# Materie, Energie, Leben

Um die Objekte aus der Natur genauer zu untersuchen und um deren Zusammensetzung zu erforschen, analysiert man sie – man nimmt sie auseinander, zerkleinert und zerlegt sie sogar so weit, dass man an eine Grenze der Teilbarkeit kommt. Bei einer solchen **Analyse** stößt man auf die kleinsten Teilchen der Materie, auf **Moleküle** oder **Atome**, die sich nicht weiter zerlegen lassen, ohne dass die charakteristischen Eigenschaften des untersuchten Stoffes verloren gehen. **Atom** bedeutet unteilbar. Atome lassen sich jedoch mit völlig anderen Methoden noch weiter teilen.

Wenn man zum Beispiel Wasser in immer kleinere Portionen zerlegt, kommt man irgendwann an Wassermoleküle, H<sub>2</sub>O-Teilchen. Diese lassen sich zwar noch in Atome zerlegen, weisen aber keine typischen Wassereigenschaften mehr auf. Bereits bei der Annäherung an den atomaren oder molekularen Bereich in der Größenordnung von 10<sup>-9</sup> m im **Nanobereich** verlieren die Stoffe ihre charakteristischen, durch unsere Sinne erkennbaren Eigenschaften wie etwa Farbe und Konsistenz. Wasser bildet in diesem Bereich höchst interessante Molekülgruppierungen, die **Cluster**, über deren Aggregatzustand (fest, flüssig oder gasförmig) keine eindeutigen oder sinnvollen Aussagen mehr möglich sind.

Der andere Weg, Objekte zu verstehen, ist die **Synthese**, die Herstellung einer chemischen Verbindung aus ihren Ausgangsstoffen. Normalerweise kann man einen Stoff, den man zerlegt hat, auch wieder synthetisieren, d.h. zusammensetzen. Nicht nur durch die Analyse, sondern auch durch die Synthese und das Kombinieren von Teilen zu etwas Ganzem gewinnt man neue, nicht selten überraschende Erkenntnisse.

**Lebende Organismen** lassen sich nicht beliebig teilen oder zerlegen, ohne dass das Leben – als Gesamtheit betrachtet – zerstört wird. Man kann Lebewesen trotz der Strukturhierarchie ihrer Komponenten (vgl. Abb. 1-1) nicht wie technische Geräte oder chemische Stoffe auseinander nehmen und wieder zusammensetzen, da sie **emergente Systeme** sind. Unter **Emergenz** versteht man die Eigenschaft von Einheiten, die erst durch das Zusammenfügen von Bestandteilen zu Einheiten oder **Ganzheiten** zu Stande kommt. Das Ganze ist nach Aristoteles mehr als die Summe seiner Teile. Durch das Vereinigen der beiden Gase H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> entsteht Wasser

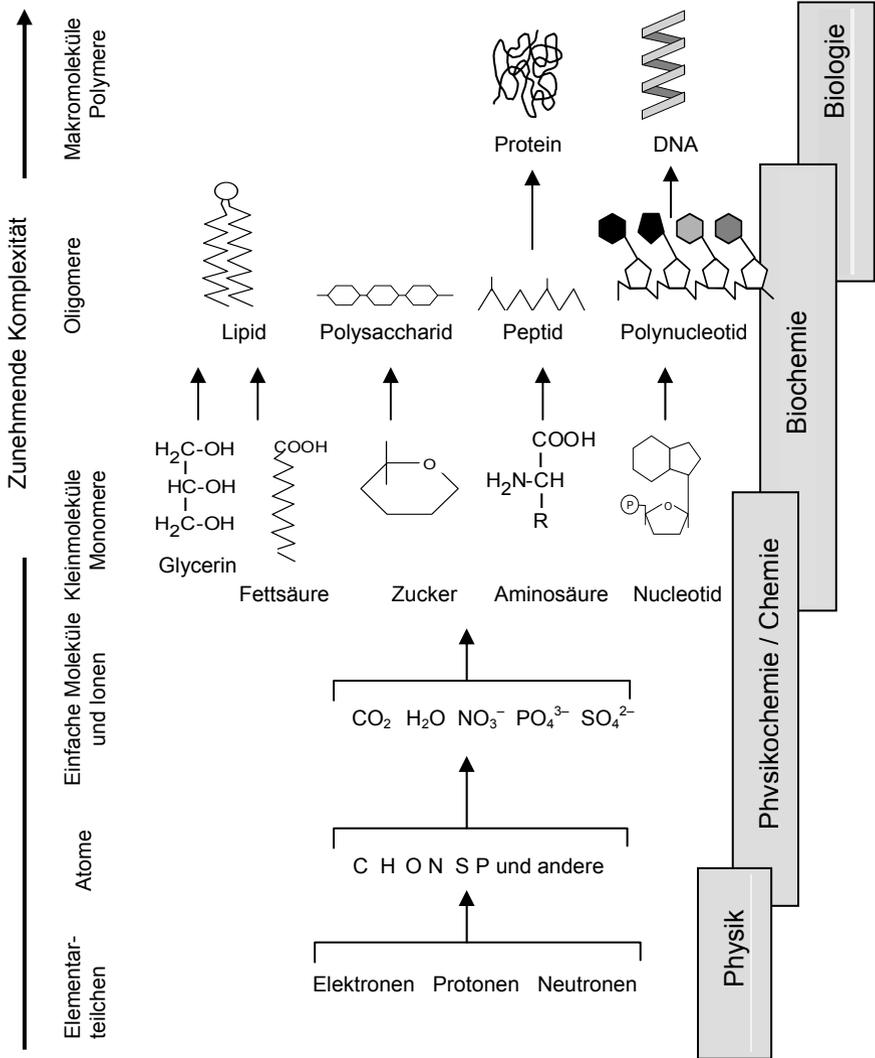


Abb. 1-1. Aufbau organischer Strukturen aus ihren Grundbausteinen

und damit ein Stoff mit völlig anderen Eigenschaften. Emergenz liegt demnach bereits vor, wenn sich zwei Teile zu einer **Funktionseinheit** zusammenfinden, zum Beispiel Schraube und Mutter oder Dose und Deckel. Die verschlossene Dose könnte immerhin im Wasser schwimmen, während dies den Einzelteilen nicht unbedingt möglich ist.

In der Biologie und den affinen Lebenswissenschaften spricht man auch dann von Emergenz, wenn sich etwa Einzelblüten zu einem komplexen

Blütenstand zusammenfügen wie bei den Korbblütengewächsen (Asteraceae) oder den Wolfsmilchgewächsen (Euphorbiaceae). Emergenz betrifft auch die **Interaktion**, den Zusammenschluss oder die **Kooperation** verschiedener Organismen etwa durch **Symbiose** (z.B. Knöllchenbakterien und Pflanzen).

Pflanzliche, tierische und pilzliche Zellen (Eucyten) sind in der Evolution durch Verschmelzen prokaryotischer Urgärzellen und relativ einfach gebauter anderer Protocysten entstanden. Man spricht in diesem Zusammenhang von serieller **Endosymbiose**, da man nach den strukturellen und funktionellen Argumenten der modernen Cytologie von mehreren solcher Verschmelzungsprozesse ausgehen muss. Generell gibt es gute Gründe anzunehmen, dass das Leben sich auf der Erde maßgeblich durch ständig wiederholtes **Neukombinieren**, Verschmelzen und Vereinigen von unterschiedlichem Erbmaterial vor allem im Wege der sexuellen Fortpflanzung entwickelt hat.

## 1.1 Chemie und Physik als Grundlage

Die **Lebenswissenschaften** können heute viele Erscheinungen der lebenden Natur nicht nur beobachten und beschreiben, sondern auch weitgehend erklären. Wo es möglich ist, biologische Abläufe aufgrund **stofflicher, energetischer oder informeller Grundlagen** – etwa der Genetik oder Neurophysiologie – zu verstehen, haben sich deshalb auch entsprechende Teildisziplinen wie Stoffwechsel-, Reiz- und Sinnes- oder Entwicklungsphysiologie entwickelt. Wenn es um den Umgang mit lebenden Organismen geht, müssen wir uns deshalb mit den chemischen und physikalischen Grundlagen der Biologie und **Physiologie** befassen.

Mindestens 17 **Elemente** sind für Lebewesen – den Menschen eingeschlossen – in winzigen Mengen lebensnotwendig. Das Skelett und die Zähne der Wirbeltiere benötigen zum Aufbau eine ganze Reihe anorganischer **Mineralien**, insbesondere solche, die Calcium, Magnesium, Phosphat bzw. Fluorid enthalten. Weichtiere (Schnecken, Muscheln) benötigen diese Stoffe zur Bildung ihrer Schalen, Reptilien und Vögel zur Produktion der Eierschalen. Korallen bauen aus Mineralien komplexe Riffe auf. Höhere **Tiere** brauchen für die Knochen unbedingt **anorganische** nicht brennbare und deshalb energetisch nicht verwertbare **Gerüstsubstanzen**. Die höheren **Pflanzen** hingegen bauen **organische** Schutz-, Stütz- und **Festigungsstrukturen** wie Holz, Zellulose und Kork auf der Basis von verbrennbaren und deshalb energiereichen Kohlenstoffverbindungen auf.

Der Bau der organischen Substanz der Zellen von Lebewesen vollzieht sich mit Hilfe optimal zugeschnittener Biomoleküle, darunter Kohlenhydrate, Fette und Proteine, von denen letztere die höchste Spezifität besitzen. Ihre **Struktur** wird durch den genetischen Code, die Basensequenz auf der Erbsubstanz DNA, festgelegt (Kapitel 12 bis 17). Proteine sind jedoch nicht nur strukturell, sondern auch als Enzyme, Hormone und Transportproteine funktionell wichtig. **Struktur-** und **Funktionsaspekte** müssen in den Lebenswissenschaften jeweils zusammen betrachtet werden.

## 1.2 Formen, Strukturen und Funktionen in der Natur

Gibt es grundsätzliche Unterschiede zwischen der Entstehung von Kristallformen, wie sie sich zum Beispiel aus konzentrierten Salz- oder Zuckerlösungen langsam bilden, und den von Lebewesen hervorgebrachten Formen und Gestalten?

Bekanntlich sind organische Stoffe in Lebewesen nicht nur **Betriebsstoffe** zur Energieversorgung, sondern auch **Baustoffe** von Zellen. Sie bestimmen die Struktur und die äußerlich sichtbare Erscheinungsform der Lebewesen. Leben entwickelt sich nach einem im Zellkern vorhandenen **Bauplan**, dessen stoffliche Basis die **Nucleinsäuren** (DNA, RNA) sind. Sie steuern über die Genexpression die Proteinsynthese und die Formbildung (Morphogenese) aller Lebewesen. Nicht nur die sichtbare Form, sondern auch die molekularen Feinstrukturen und Funktionen entstehen auf diese Weise. Im Zellkern liegen als Erbsubstanz demnach die Informationen und bestimmen als stoffliches Programm, wie sich alles Leben gestaltet. Dazu gehören auch alle durch *self assembly* oder Aggregationsprozesse hochmolekularer Verbindungen zu Stande gekommenen komplexen Strukturen und Funktionsträger wie **Mikrotubuli** und **Biomembranen**. Kristallbildung und -wachstum vollziehen sich hingegen ohne Mitwirkung von Lebewesen und ohne einen solchen instruierenden Bauplan. Ihre Struktur ist bereits durch die Eigenschaften der Stoffe selbst festgelegt.

Ohne energetische Voraussetzungen ist ein genetischer Bauplan allerdings nicht umsetzbar. Auch wichtige **Stoffwechselfunktionen** sind normalerweise energieabhängig. Letztlich stammt die **Energie**, von der alles Leben auf der Erde abhängt, immer von der Sonne. **Photoautotrophe** grüne Organismen (Photobakterien, Cyanobakterien, photosynthetisch aktive Protisten, Pflanzen) nehmen deren **Lichtenergie** auf. Von der chemisch gebundenen Energie, die grüne Pflanzen bereitstellen, leben Bakterien, Pilze, Tiere und Menschen (Kapitel 18 und 19).

### 1.3 Leben und die Hauptsätze der Thermodynamik

Die Energie eines Systems bleibt ohne Einwirkung von außen konstant. Energie kann weder erzeugt noch vernichtet, sondern nur in eine andere Form überführt werden. Dieser erste Hauptsatz der Thermodynamik, der Energieerhaltungssatz (vgl. Kapitel 3), gilt ohne Einschränkung auch für lebende Systeme. Der erste Hauptsatz macht jedoch keine Aussage darüber, welcher Zustand bei gleicher Energie des Systems der wahrscheinlichere ist, und legt damit nicht fest, in welche Richtung sich ein Zustand ändert.

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik (**Entropie-Gesetz**) (vgl. Kapitel 3) ändern sich alle Systeme in der Weise, dass sie den Zustand größter Wahrscheinlichkeit oder größter Unordnung erreichen. Es sieht so aus, als „strebten“ sie den Zustand maximaler Entropie an. Des rechten Verständnisses wegen ist jedoch zu betonen, dass sie keinerlei Bestreben besitzen, wie zum Beispiel der Mensch, der nach dem Erreichen bestimmter Ziele strebt. In den Naturwissenschaften muss man solches unterstellendes Denken und Hineininterpretieren unbedingt vermeiden.

Je ungeordneter ein Zustand ist, umso größer ist seine Entropie. In einem abgeschlossenen System verlaufen alle Vorgänge so, dass die Entropie  $S$  konstant bleibt oder zu- und nicht abnimmt. Im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn eine chemische Reaktion zu Ende verlaufen ist, hat ein System die größtmögliche Entropie erreicht.

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von selbst ohne äußere Einwirkungen kleiner. Ein Prozess, bei dem die Entropie zunimmt, ist ein irreversibler Vorgang – er verläuft nicht in umgekehrter Richtung. Als Modell mag folgendes Beispiel dienen: Schichtet man hellen Sand über eine Schicht dunkler Eisenfeilspäne in einem Reagenzglas übereinander, so hat man ein geordnetes System (oben hell unten dunkel). Schüttelt man das Ganze, mischen sich Helles und Dunkles, und diese Ordnung geht verloren. Sie lässt sich nicht durch noch so oft wiederholtes Schütteln und Mischen wiederherstellen. Die Wiederherstellung des Ausgangszustandes ist zwar statistisch gesehen prinzipiell möglich, aber völlig unwahrscheinlich und damit praktisch ausgeschlossen.

Ordnung könnte, zum Teil wenigstens, wiederhergestellt werden, indem man längere Zeit über einem starken Magneten schüttelt, so dass die schwereren Eisenteilchen wieder nach unten gezogen werden und die Sandteilchen oben bleiben. Dies wäre aber ein gerichteter Eingriff von außen. Es zeigt sich also, dass sich Ordnung nur durch gerichtetes Eingreifen unter Einsatz von Energie wiederherstellen lässt.

Bei irreversiblen Prozessen nimmt die Entropie zu, bei reversiblen bleibt sie konstant. Dieser Fall der Reversibilität ist gegeben, wenn eine chemische Reaktion zum Stillstand gekommen ist und Hin- und Rückreaktion gleich groß sind. Von außen betrachtet, ereignet sich dann nichts mehr. Ohne irreversible Änderungen gäbe es keine Zeit, denn es wäre nicht sinnvoll, von einer absoluten Zeit zu sprechen, wenn alles bliebe, wie es ist. Ebenso wie die Zeit nicht zurückläuft, sondern eine unumkehrbare Richtung hat, haben auch die Veränderungen, die Abläufe und Prozesse in der Natur und in Lebewesen eine eindeutige und nicht umkehrbare Richtung. Die Gesetzmäßigkeit, wonach sich Entwicklungen im Prinzip nicht umkehren lassen, ist als **Dollo'sches Gesetz** bekannt.

Irgendwann kommen alle Veränderungen und Entwicklungen im Kosmos zu ihrem Gleichgewicht und damit zu ihrem Ende, wenn der Zustand maximaler Unordnung erreicht ist und das absolute Gleichgewicht aller möglichen Reaktionen und Änderungen vorliegt.

Lebewesen bauen mit Hilfe von Energie und Information, die genetisch fixiert und in bestimmten Strukturen und Funktionen exprimiert werden, aus einfachen bemerkenswert komplexe Systeme auf. So kann sich aus einer befruchteten Eizelle, einer Spore oder einem Samenkorn ein hoch differenzierter und spezialisierter Organismus entwickeln. Auch in der Erdgeschichte entstanden durch Evolution komplexere Formen aus einfacheren. Ein Beispiel ist die Entstehung der Blütenpflanzen (Angiospermen bzw. Magnoliophyta) während der Kreidezeit, die mit ihrer doppelten Befruchtung einen komplizierteren Fortpflanzungsmechanismus besitzen als die Moos- und Farnpflanzen.

Das Hervorgehen hoch geordneter und sehr komplexer aus weniger geordneten oder einfacher strukturierten Formen scheint zunächst im Widerspruch zum Entropie-Gesetz zu stehen. So ist der Zustand der gleichmäßigen Verteilung von Stoffen zwischen zwei benachbarten Kompartimenten der wahrscheinlichere und wird ohne Energieaufwand erreicht, während die ungleichmäßige Anreicherung oder Konzentrierung eines Stoffes in einem Kompartiment unwahrscheinlich ist. Die gleichmäßige Verteilung von Stoffen stellt sich von selbst ein, ein Konzentrationsgefälle (Gradient) dagegen nicht.

Das Leben steht deshalb mit dem Entropie-Gesetz (2. Hauptsatz der Thermodynamik) nur oberflächlich betrachtet im Widerspruch. Beachtet man die auch in der Technik oft realisierte Möglichkeit, unter Aufwand von Energie und Information gegen das Bestreben von Systemen den wahrscheinlichsten oder am wenigsten geordneten Zustand der gleichmäßigen Verteilung einzunehmen, so löst sich dieser Widerspruch auf. Der Physiker Erwin Schrödinger (1887–1961) hat in seinem berühmten Essay „What is life?“ das Leben als negative Entropie (Negentropie) dargestellt.

## 1.4 Experimente sind Fragen an die Natur

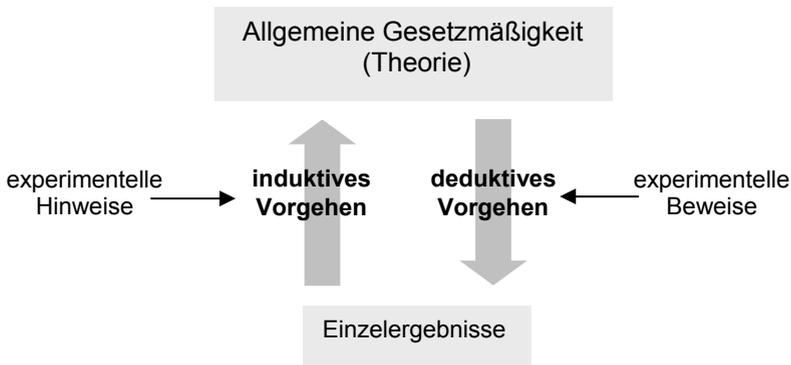
Die Naturwissenschaften sind im Wesentlichen empirisch arbeitende Wissenschaften und somit Erfahrungswissenschaften. Aus der unmittelbaren, oft **vergleichenden Beobachtung** an Lebewesen lässt sich bereits eine Reihe wichtiger Erkenntnisse gewinnen.

Es stellen sich aber auch Fragen, die ohne Versuche nicht zu beantworten sind. Das **Experiment** liefert also vor allem dort Erkenntnis und Klarheit, wo diese nicht direkt aus der Naturbeobachtung möglich sind. Experimente werden im Gegensatz zur Naturbetrachtung immer unter genau festgelegten Versuchsbedingungen durchgeführt. Diese müssen möglichst präzise angegeben werden, damit Experimente reproduzierbar sind. Für die Auswertung der in Tabellen oder graphischen Darstellungen festgehaltenen Ergebnisse sind mathematische Grundkenntnisse unerlässlich.

Wenn man Lebewesen aufgrund ihrer stofflichen und energetischen Beschaffenheit verstehen möchte, müssen vor allem chemische und physikalische Grundlagen vorausgesetzt und erworben werden. Ohne stofflich-chemische Begriffe ist es unmöglich, die Atmung oder die Photosynthese angemessen zu beschreiben und zu verstehen. Eine umfassende naturwissenschaftliche Bildung muss daher mehrere Ziele ansteuern:

- Erlernen elementarer naturwissenschaftlicher, mathematischer, physikalischer und chemischer Grundkenntnisse in ihrem Bezug zu biologischen Erscheinungen und Sachverhalten
- Erlernen einfacher praktischer Experimentiermethoden
- Fähigkeit zum objektiven Betrachten, quantitativen Arbeiten (Messen, Zählen, Rechnen), sinnvollen Auswerten und zur verbalen Ergebnisfizierung, Erklärung und Deutung der Versuche ist unerlässlich.

Ziel und Sinn einer jeden Wissenschaft ist Erkenntnisgewinnung. Die empirischen Naturwissenschaften gewinnen ihre Erkenntnisse im Wesentlichen mit Hilfe der beiden Verfahren **Induktion** und **Deduktion**. Induktion und Deduktion führen zu Erkenntnis und Bestätigung (Abb. 1-2). Beide Verfahren sind in der Regel sehr eng miteinander verknüpft und lassen sich darum oft nicht trennen. Bei der Induktion werden Einzelergebnisse aus Beobachtungen und Experimenten systematisch gesammelt und geordnet, bis schließlich alle Ergebnisse unter einer allgemeinen Aussage, Vermutung, Hypothese oder sogar einer Behauptung (= These) zusammengefasst werden können. Eine einfache Aussage, ein einfaches Ergebnis, kann durch mehrere Untersuchungen nach und nach genauer und exakter formuliert werden. Die Wahrscheinlichkeit oder Sicherheit, dass die Aussage richtig ist, nimmt mit weiterführenden Untersuchungen prinzipiell zu.



**Abb. 1-2.** Erkenntnis und Bestätigung durch Induktion und Deduktion

Eine absolute, ohne Bezug zu bestimmten Voraussetzungen, Gegebenheiten, Bedingungen und Zusammenhängen formulierte „Wahrheit“ gibt es nicht oder sie erscheint bei genauerer Betrachtung als nichts sagend oder sinnlos. Beispiele sind die Aussagen:

Physik	Ein Körper befindet sich in Ruhe. Ein Dachziegel hat Lageenergie.
Chemie	Aluminiumhydroxid ist eine Base. Salpetersäure ist ein Schadstoff.
Biologie	Trittpflanzen werden durch Tritt gefördert. Der Transport von Kalium-Ionen in die Schließzellen erfolgt passiv (ohne Energieaufwand).
Medizin	Fasten und Sport erhalten die Gesundheit. Antibiotika heilen Infektionskrankheiten.
Pharmazie	Giftpflanzen sind Heilpflanzen. Tee aus Pflanzen beugt Krankheiten vor.

Solche Aussagen können richtig oder falsch sein. Es kommt jeweils auf die Gegebenheiten, Voraussetzungen und Umstände, auf den Verständnisszusammenhang an. Ziel des naturwissenschaftlichen Lehrens kann deshalb nicht nur das Vermitteln von gesichertem Wissen und von Tatsachen sein, sondern vor allem das richtige Erklären und Verstehen. Es geht hierbei demnach nicht um Schubladendenken, sondern um Bedingungsdenken, also das Denken und Verstehen in systemischen Zusammenhängen.

Die Naturwissenschaften kennen zahlreiche Beispiele für das Induktionsverfahren, darunter den Weg zur Entdeckung der Mendel'schen Regeln der Vererbung, das Liebig'sche Minimumgesetz in der Biologie und Ökologie, die Newton'sche Bewegungsgleichung, die Masse- und Energieerhaltungssätze in der Physik oder das Prinzip des kleinsten Zwangs (Le-Chatelier-Prinzip) in der Chemie. Einige Gesetze wie die elektrostatischen

Gesetze lassen sich mehreren Wissenschaften zuordnen, etwa der Chemie, der Physik und Molekularbiologie. Viele gesicherte Erkenntnisse der Naturwissenschaften lassen sich nur durch Experimentieren unter genau festgelegten Bedingungen gewinnen.

## 1.5 Maße und Mess-Systeme

Die Naturwissenschaften haben sich die Aufgabe gestellt, die Erscheinungen der Natur qualitativ zu beschreiben und zu ordnen. Für diese sortierende Gesamtinventur benötigt man einerseits hinreichend genaue Messverfahren und eine zuverlässig arbeitende Instrumentierung, andererseits aber definierte und allgemein verbindliche Messgrößen oder Dimensionen.

### 1.5.1 Basisgrößen und Basiseinheiten

Auf der 14. Generalkonferenz für Maß und Gewicht 1971 hat man für die Basismessgrößen sieben Basiseinheiten festgelegt, die hinsichtlich ihrer Dimension voneinander unabhängig sind. Schon vorher hat man diesem System die Bezeichnung Internationales Einheitssystem (Système International d'Unités) mit dem Symbol **SI** gegeben. Tabelle 1-1 listet diese sieben **SI-Basisgrößen** sowie die zugehörigen **SI-Basiseinheiten** mit ihren Einheitenzeichen auf:

**Tabelle 1-1.** SI-Basisgrößen und Basiseinheiten

Basiseinheit		Basisgröße	
Name	Zeichen	Name	Einheitenzeichen
Länge	$l$	Meter	m
Masse	$m$	Kilogramm	kg
Zeit	$t$	Sekunde	s
Elektrische Stromstärke	$I$	Ampere	A
Temperatur	$T$	Kelvin	K
Stoffmenge	$n$	Mol	mol
Lichtstärke	$I_v$	Candela	cd

Da die Naturwissenschaften einerseits in sehr große, aber auch in sehr kleine Größenordnungen vorgedrungen sind, verwendet man zur Bezeichnung der Vielfachen von Einheiten besondere dezimale Multiplikatoren, unter anderem auch deshalb, um „unhandliche“ Zahlen zu vermeiden (Tabelle 1-2).

### 1.5.2 Abgeleitete Einheiten

Von den sieben **SI-Basisgrößen** lassen sich die zahlreichen übrigen in den Naturwissenschaften verwendeten Größen und ihre Einheiten ableiten, von denen in den zahlreichen Spezialsparten des Wissenschaftsbetriebes und der Technik unterdessen mehrere hundert in Gebrauch sind. Einige auch für die Lebenswissenschaften relevante **abgeleitete Einheiten** und ihre Symbole führt Tabelle 1-3 auf. Während sich die Einheitennamen in den verschiedenen Sprachen geringfügig unterscheiden können (mètre, meter, metro, Meter), sind die Symbole (Zeichen) selbst grundsätzlich unveränderbar. Alle abgeleiteten Einheiten sind als Potenzprodukte der Basisgrößen darstellbar (vgl. Tabelle 1-2). Als Einheitenzeichen wählte man sowohl Klein- als auch Großbuchstaben. Da das Alphabet für die Vielzahl notwendiger Einheitenzeichen nicht ausreicht, gibt es fallweise auch mehrbuchstabile Symbole, allerdings immer nur mehrere Kleinbuchstaben (lx, rad) oder eine Kombination aus nur einem Groß- mit einem Kleinbuchstaben (Bq, Hz).

Für viele Benennungen und Bezeichnungen (auch) im Einheitenwesen sind Klein- oder Großbuchstaben aus dem griechischen Alphabet üblich, beispielsweise bei den Elementarteilchen ( $\gamma$  = Photon,  $\nu$  = Neutrino,  $\Sigma$  = Sigma-Teilchen) oder zur Angabe der Wellenlänge ( $\lambda$ ). Die Buchstaben Epsilon/Eta sowie Omikron/Omega haben im gesprochenen Wort unterschiedliche Lautwerte. Für den Gebrauch im Einheitenwesen sind diese jedoch unerheblich. Der Kleinbuchstabe Sigma wird im Wort und am Wortende unterschiedlich geschrieben. In Formeln oder sonstigen Angaben verwendet man immer nur das Binnen- $\sigma$ .

Für die eindeutige und korrekte Schreibweise sind folgende Hinweise zu beachten:

- Hinter Einheitenzeichen steht niemals ein Punkt. Ausnahme ist das reguläre Satzzeichen, wenn ein Symbol der letzte Buchstabe in einem Satz ist.
- Bei Einheitenprodukten setzt man zwischen den Einzelangaben einen Zwischenraum: N m.

**Tabelle 1-2.** Vorsätze (Multiplikatoren) zur Bezeichnung von dezimalen Vielfachen und Teilen von Einheiten

Vorsatz	Zeichen	Zahlenwert des Multiplikators	
Peta	P	1 000 000 000 000 000	$10^{15}$
Tera	T	1 000 000 000 000	$10^{12}$
Giga	G	1 000 000 000	$10^9$
Mega	M	1 000 000	$10^6$
Kilo	k	1 000	$10^3$
Hekto	h	100	$10^2$
Deka	da	10	$10^1$
		1	$10^0$
Dezi	d	0,1	$10^{-1}$
Zenti	c	0,01	$10^{-2}$
Milli	m	0,001	$10^{-3}$
Mikro	$\mu$	0,000 001	$10^{-6}$
Nano	n	0,000 000 001	$10^{-9}$
Pico	p	0,000 000 000 001	$10^{-12}$
Femto	f	0,000 000 000 000 001	$10^{-15}$

**Tabelle 1-3.** Einige abgeleitete Größe und Einheiten mit ihren Namen und Symbolen

Größe	Symbol der Größe	SI-Einheit	weitere Ableitung und Namen
Winkel	$\alpha, \beta, \gamma$	rad	Grad ( $^\circ$ ), $1^\circ = 1 \text{ rad} \times \pi/180$ (Winkel-) Minute ( $'$ ), $1' = 1^\circ/60$ (Winkel-) Sekunde ( $''$ ), $1'' = 1'/60$
Fläche	$A$	$\text{m}^2$	Ar (a), $1 \text{ a} = 100 \text{ m}^2$ Hektar (ha), $1 \text{ ha} = 10\,000 \text{ m}^2$
Volumen	$V$	$\text{m}^3$	Liter (L), $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$
Dichte	$\rho$		$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Kraft	$F$	Newton (N)	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
Arbeit	$W$	Joule (J)	N·m
Leistung	$P$	Watt (W)	J/s
Druck	$p$	Pascal (Pa)	Bar (bar), $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^2 \text{ kPa}$ $1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm HG} = 1,334 \text{ mbar}$
Ladung	$Q$	Coulomb (C)	A·s
Radioaktivität	$A$	Bq	Curie (Ci), $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$

- Bei mehr als zwei Divisionen wie Milligramm pro Kilogramm pro Stunde verwendet man vorzugsweise die Exponentialangabe: statt  $\text{mg/kg/h}$  also  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .
- Bei Divisionen von Einheitenprodukten setzt man die zusammengehörenden Ausdrücke wegen der notwendigen Eindeutigkeit gegebenenfalls in Klammern:  $W/(m \cdot K)$  oder  $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ .
- Eine Messwertangabe wählt man möglichst so, dass der zu benennende Zahlenwert zwischen 0,1 und 1000 liegt und man die Einheit an Stelle ihres dezimalen Teilers oder Vielfachen verwenden kann: 0,7 L statt 70 cL oder 700 mL, 5 ml statt 0,005 L, 3  $\mu\text{L}$  statt 0,003 mL.
- Ein Einheitenzeichen darf man allerdings nie mit zwei Präfixen versehen, um besonders kleine oder große Teiler zu kennzeichnen: Die Schreibweise 1 m $\mu\text{m}$  („Millimikrometer“) für  $10^{-9}$  m ist also unzulässig.
- Ein Präfix darf nicht alleine stehen. Die etwas nachlässige Angabe 1  $\mu$  für eine Strecke von 1  $\mu\text{m}$  Länge ist demnach nicht zulässig.
- Zwischen Zahlenangabe (Multiplikator) und Einheitenzeichen steht immer ein einfacher Zwischenraum: 5 mm, 3 d, 125 Ci, 27 ha, 1,035 hPa.
- Durch die Kombination eines dezimalen Präfixes mit dem Einheitenzeichen entsteht gleichsam ein neues Symbol, das man ohne Klammer zur Potenz erheben kann:  $\text{km}^2$ ,  $\mu\text{m}^3$ ,  $\text{ns}^{-2}$ .
- Früher übliche Schreibweisen wie 5 ccm für 5 mL oder 2,4 qkm anstelle  $2,4 \text{ km}^2$  sind nicht zulässig.
- Das Prozentzeichen (%) kann man als mathematischen Operator auffassen, der die Anweisung „Multipliziere mit 0,01 oder  $10^{-2}$ “ gibt. Kleinere Operatoren sind Promille (‰;  $10^{-3}$ ), ppm (part per million;  $10^{-6}$ ), ppb (part per billion;  $10^{-9}$ ) und ppt (part per trillion;  $10^{-12}$ ). Die unterschiedliche Benennung von  $10^9$  mit billion/Milliarde und  $10^{12}$  mit trillion/Billion in verschiedenen Sprachräumen (Frankreich/USA vs. Deutschland) ist zu beachten.

## 1.6 Messen und Messfehler

Zur quantitativen Beschreibung von Naturphänomenen und Vorgängen verwenden die Naturwissenschaften eine Vielzahl international eingeführter Größen (vgl. Kapitel 1.5) in der Formelsprache der Mathematik. Trotz angestrebter größtmöglicher Genauigkeit sind die gemessenen quantitativen Angaben grundsätzlich stets mehr oder weniger fehlerbehaftet. Für naturwissenschaftliches Arbeiten ist also neben dem Messen und der formalen Erfassung der erhaltenen Messdaten auch eine Fehlerbetrachtung erforderlich.

### 1.6.1 Skalare und vektorielle Größen

Grundsätzlich gibt es in den Naturwissenschaften zwei ihrem Charakter nach verschiedene Messgrößen. Die einfacheren lassen sich vollständig durch einen Zahlenwert und ihre Maßeinheit angeben, wie z.B. die Temperatur oder die Zeit. Hier spielt eine Raumrichtung keine Rolle. Man nennt sie **skalare Größen**.

Bei einer Größe wie z.B. einer Strecke oder einer Geschwindigkeit reicht dies jedoch nicht aus, denn es fehlt die Angabe, in welche Raumrichtung gemessen werden soll. Hier ist also zusätzlich die Richtung der Messung anzugeben. In solchen Fällen spricht man von **vektoriellen Größen**. In diesem Buch werden vektorielle Größen mit einem Pfeil über dem Symbol bezeichnet. Graphisch werden sie als Pfeile dargestellt (vgl. Abb. 2-8 und 2-9). In der Praxis lässt man sie aus Gründen der Vereinfachung immer dann weg, wenn klar erkennbar ist, dass eine bestimmte Größe ein Vektor ist. In einem (beliebig wählbaren) Koordinatensystem lassen sich Vektoren in ihre Koordinaten-Komponenten zerlegen, in einem rechtwinkligen  $x$ - $y$ -System also in ihre  $x$ - und ihre  $y$ -Komponente.

Addition und Subtraktion von Vektoren geschehen stets komponentenweise. Bei der Multiplikation von zwei Vektoren müssen zwei verschiedene Multiplikationsarten unterschieden werden: das **Skalarprodukt** und das **Vektorprodukt**. In einem rechtwinkligen (d.h. kartesischen) Koordinatensystem wird beim Skalarprodukt das Produkt der Beträge der Vektoren (d.h. der Zahlenwert der Größe) zusätzlich mit dem Cosinus des Winkels multipliziert, den die beiden Vektorpfeile einschließen. Als Multiplikationszeichen verwendet man einen Punkt ( $\cdot$ ). Das Resultat ist ein Skalar, der umso größer ausfällt, je kleiner der Winkel zwischen den Vektoren ist.

Ein Beispiel hierfür ist die potenzielle Energie (Gewichtskraft mal Höhe), die kein Vektor ist. Bei einem Vektorprodukt, bei dem man als Multiplikationszeichen ein Kreuz (= typographisches Zeichen  $\times$ , kein  $x$ !) verwendet, wird das Produkt der Beträge zusätzlich mit dem Sinus des von den Vektorpfeilen eingeschlossenen Winkels multipliziert. Das Resultat ist ein weiterer Vektor, der umso größer ausfällt, je mehr sich der Winkel zwischen den Vektoren einem rechten Winkel nähert. Ein Beispiel dafür ist das Drehmoment aus Kraft mal Hebelarmlänge (Energie und Drehmoment besitzen die gleiche Maßeinheit Newtonmeter (N m), die im Fall der Energie einen neuen Namen (Joule) erhält, vgl. dazu Kapitel 2.4 und 2.5). Der Vektor als Ergebnis eines Vektorprodukts steht im kartesischen Koordinatensystem senkrecht auf der Ebene, welche die beiden Ausgangsvektoren aufspannen. Die Richtung des neuen Vektors wird durch die Reihenfolge der Vektoren im Produkt bestimmt, wodurch – anders als im

normalen und im Skalarprodukt – die Reihenfolge nicht vertauscht werden darf.

### 1.6.2 Messfehler

Durch eine Beobachtung oder ein Experiment gemessene Größen können niemals mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden. Das Wechselspiel von Messung und theoretischer Erklärung eines Phänomens oder Vorgangs bestimmt den Fortschritt in der Wissenschaft. Klaffen die gemessene Größe und ihr durch eine Theorie bestimmter Wert außerhalb des Messfehlerbereiches auseinander, so ist die Theorie verbesserungsbedürftig.

Fehler einer Messung werden grundsätzlich in zwei Kategorien eingeteilt, in **systematische Fehler** und **statistische Fehler**. Systematische Fehler gehen auf einen mangelhaften Messprozess zurück, z.B. ein falsches Maßband für eine Längenmessung. Um den Fehler zu beziffern, muss der Mangel gefunden werden, da sonst keine Möglichkeit besteht, ihn abzuschätzen. Mehrmaliges Messen z.B. kann ihn weder eingrenzen noch beseitigen. Danach lassen sich allerdings Ergebnisse sogar nachträglich verbessern oder sogar berichtigen.

Statistische Fehler entstehen zufällig: Es kann sich z.B. um Fehler beim Ablesen einer Skala handeln. Liest man einen zu beobachtenden Wert allerdings durch mehrmaliges erneutes Beobachten mehrmals ab, so wird man aufgrund der Streuung der Einzelwerte, die den Gesetzen der Statistik unterliegt, eine Abschätzung für die Größe der Schwankung erhalten. Man ist sogar in der Lage, den statistischen Fehler einer Messung durch die Anzahl ihrer Wiederholungen systematisch zu verkleinern.

Weil die statistische Streuung der Messwerte der **Gauß'schen Normalverteilung** der Statistik unterliegt, lässt sich durch Bildung des arithmetischen Mittels ein repräsentativer Wert für die Messgröße angeben:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad [\text{Gl. 1-1}]$$

mit den Einzelmesswerten  $x_i$  ( $i$  von 1 bis  $n$ ) und dem **Mittelwert**  $\bar{x}$ . Die Abweichung jedes Einzelwertes vom Mittelwert  $\delta x_i$  lässt sich durch Differenzbildung leicht errechnen. Aus diesen Abweichungen ist man in der Lage, eine sogenannte **Standardabweichung** anzugeben, also den statistischen Messfehler (Streuung) der Einzelwerte, mit

$$\delta x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\delta x_i)^2} \approx \sqrt{\frac{n \cdot (\delta x_i)^2}{n}} = \delta x_i \quad [\text{Gl. 1-2}]$$

wenn die einzelnen  $\delta x_i$  sich nicht zu stark voneinander unterscheiden, was i.a. der Fall sein wird. Bei genau nach Gauß verteilten Messwerten weichen 68% aller Messwerte um höchstens diese Standardabweichung vom Mittelwert ab, 95% aller Werte um höchstens  $2\delta x$  und über 99% um höchstens  $3\delta x$ . Der mittlere Fehler des Mittelwertes – und dieser ist letztlich für das Endergebnis einer Messreihe interessant, um die eigene Messung z.B. mit der einer anderen Arbeitsgruppe zu vergleichen – ergibt sich aus der Statistik zu

$$\delta \bar{x} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\delta x_i)^2} \approx \sqrt{\frac{n \cdot (\delta x_i)^2}{n(n-1)}} \approx \frac{\delta x_i}{\sqrt{n}} \quad [\text{Gl. 1-3}]$$

Die Einzelfehler lassen sich oft einfach abschätzen, ohne sie im Einzelnen auszurechnen. Eine hohe Genauigkeit interessiert in den allermeisten Fällen nicht. Damit wird die Fehlerrechnung sehr einfach.

Fehler kann man als **absolute Fehler** angeben (in der gleichen Maßeinheit wie die gemessene Größe, z.B. 12,5 kg  $\pm$  0,2 kg) oder als **relative Fehler** in Prozent des Messwertes (also 12,5 kg  $\pm$  1,6%; im gewählten Beispiel mit  $0,2 : 12,5 = 0,016 = 1,6\%$ ).

### 1.6.3 Fehlerfortpflanzung

Hat man mehrere gemessene Größen, die rechnerisch zu einer weiteren Größe als Endergebnis zusammengefasst werden, so ermittelt sich der Gesamtfehler der Endgröße aus den Fehlern der Einzelgrößen. Dabei ergeben sich für verschiedene rechnerische Operationen verschiedene Regeln:

Bei Summen und Differenzen (also  $z = y + x$  oder  $z = y - x$ ) werden die Absolutfehler unter der Wurzel quadratisch addiert:

$$\delta z = \sqrt{(\delta x)^2 + (\delta y)^2} \quad [\text{Gl. 1-4}]$$

Bei Produkten und Quotienten (also  $z = x \cdot y$  oder  $z = x/y$ ) werden die relativen Fehler unter der Wurzel quadratisch addiert:

$$\frac{\delta z}{z} = \sqrt{\left(\frac{\delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\delta y}{y}\right)^2} \quad [\text{Gl. 1-5}]$$

Bei Potenzen und Wurzeln (also  $z = x^y$ ) wird der relative Fehler von  $y$  bestimmt durch

$$\frac{\delta z}{z} = y \cdot \frac{\delta x}{x} \quad [\text{Gl. 1-6}]$$

(dies gilt auch für  $y < 1$ , also Wurzeln).

Hat man ein Produkt aus Potenzen, so wird der Fehler jeder einzelnen Potenz nach Gleichung 1-6 und danach der Fehler des Produkts nach Gleichung 1-5 ermittelt.

Eine weitere Vereinfachung macht die Fehlerfortpflanzung zur einfachen Kopfrechenaufgabe: Übersteigt ein Fehler eines der zu verknüpfenden Einzelwerte alle anderen um den Faktor 1,5, so ist dieser angenähert der Fehler des Endwertes. Sind alle Fehler etwa gleich groß, so ergibt sich der Fehler des Endwertes angenähert aus dem 1,5-fachen des Fehlers der Einzelwerte.

### **1.7 Kontrollfragen zum Verständnis**

1. Wie ist die belebte und wie die unbelebte Natur grundsätzlich aufgebaut? Welche wesentlichen Unterschiede bestehen zwischen beiden?
2. Was versteht man unter Emergenz? Nennen Sie je ein Beispiel aus Biologie, Chemie, Physik und Technik.
3. Welche sind die wichtigsten Elemente der organischen und welche der anorganischen Materie?
4. Welche Bedeutung haben die Makro- und Mikronährstoffe allgemein für die Gesundheit? Recherchieren Sie, wie viel Calcium und wie viel Selen der Mensch täglich benötigt und welchen Beitrag beide Elemente für die Gesundheit leisten.
5. Wie kann man zeigen, dass Aussehen, Form und Entwicklung von Zellen vom Zellkern bestimmt werden?
6. Erläutern Sie die Energieumwandlungen in Pflanzenzellen mit Hilfe von Modellversuchen aus Physik oder Chemie.
7. Erklären sie die ATP-Synthese mit Hilfe eines Protonengradienten.
8. Wie funktioniert die Brennstoffzelle? Inwiefern könnte die Brennstoffzelle als Modell für die Atmung dienen?
9. Was versteht man unter Entropie?
10. Was besagt das Dollo'sche Gesetz? Begründen Sie seine Gültigkeit anhand von Beispielen.
11. Weshalb ist das Leben mit dem Entropiegesetz vereinbar?
12. Kennzeichnen Sie den Unterschied von Basisgröße und Basiseinheit.

Die Mechanik als einer von vier Teilbereichen der klassischen Physik befasst sich mit den Bewegungszuständen von Körpern und mit den Kräften, die auf sie einwirken. Die Körper können fest, flüssig oder gasförmig sein. Sie sind ausnahmslos mit Masse behaftet, weshalb dieser zentrale Begriff der Physik am Anfang des Kapitels behandelt wird. Innerhalb der Mechanik bleibt die Masse erhalten – in anderen Teilbereichen der Physik ist das fallweise nicht so. Daneben bestehen in einem in sich abgeschlossenen System weitere Erhaltungsgrößen wie Energie, Impuls und Drehimpuls. Außerdem werden in diesem Kapitel etliche weitere wichtige Größen (z.B. Leistung) anschaulich und größtenteils experimentell nachvollziehbar erläutert, die in anderen Teilbereichen der Physik ebenfalls benötigt werden. Als besondere Bewegungsarten bilden Schwingungen und Wellen den Abschluss des Kapitels.

## 2.1 Die Masse

Materie im Universum besteht entweder aus einzelnen freien Elementarteilchen oder ist aus Elementarteilchen zusammengesetzt. Wir sprechen dann von Körpern (wie bei einem Stück Holz oder den großen Himmelskörpern). Die Elementarteilchen, aus denen die Materie im ganzen Universum aufgebaut ist, haben nach neuester Erkenntnis ausnahmslos die Eigenschaft Masse. Selbst für die Neutrinos, Teilchen, die lange Zeit als masselos galten, konnte in der jüngsten Vergangenheit eine wenn auch winzige Masse gefunden werden.

### 2.1.1 Die bekannte Materie im Universum

Das bekannte Universum wird in seinem Verhalten und seiner Entwicklung heute von Teilchen und Körpern aus Masse behafteter Materie maßgeblich bestimmt. Das war nicht immer so; in den ersten ca. 300 000 Jahren nach dem Urknall dominierte die – damals noch viel energiereichere – elektromagnetische Strahlung. Dass es überhaupt Masse behaftete Materie in unserem

Universum gibt, hätte eigentlich bei völlig symmetrisch ablaufenden Prozessen in der Frühphase nicht sein dürfen, ist also gewissermaßen eine „Un-genauigkeit“ im Ablauf der Prozesse während des Urknalls: In der extrem heißen frühen „Strahlungsenergiesuppe“ des kosmischen Urknall-Feuerballs wurden aus Energie (vgl. Kapitel 2.1.4) symmetrisch Teilchen-Antiteilchen-Paare erzeugt; Teilchen und Antiteilchen vernichteten sich bei gegenseitiger Berührung auch wieder, da Materieteilchen sich mit ihren passenden Antimaterieteilchen bei Begegnung zerstrahlen, d.h. in Strahlungsenergie zurückverwandeln. Dieser Prozess verlief nun so lange hin und her, wie die Temperatur im „Feuerball“ des Urknalls dazu ausreichte, jeweils Teilchen-Antiteilchen gleicher Masse zu produzieren. Infolge der Expansion kühlte sich jedoch der Urknall-Feuerball zusehends ab, bis die lokale Energie nicht mehr ausreichte, selbst leichte Teilchen wie Elektronen (und Anti-Elektronen) zu erzeugen. Die noch vorhandenen Teilchen-Antiteilchen-Paare vernichteten sich nur noch gegenseitig, bei jeweils gleicher Anzahl hätte kein Teilchen übrig bleiben dürfen und aus dem Urknall eine Welt ohne Materie hervorgehen müssen. Stattdessen passierte aber ein winziger „Fehler“ bei der Teilchenerzeugung: Es blieb im Kosmos von jeweils ca.  $10^{10}$  vernichteten Teilchenpaaren ein Materie-Teilchen übrig.

Der Grund für diese Unsymmetrie zu Ungunsten der Antimaterie ist noch nicht erschöpfend verstanden und liegt vermutlich in einer leichten Unsymmetrie einer der vier Grundkräfte der Natur (s. Exkurs in Kapitel 2.3.1) zu einem ganz frühen Zeitpunkt, Bruchteile von Sekunden nach dem Beginn des Urknalls. Daraufhin blieb die Materie übrig, wie wir sie kennen.

### 2.1.2 Ladungen

Materie besitzt neben Masse noch weitere wesentliche Eigenschaften von fundamentaler Bedeutung:

Die elementaren Teilchen, aus denen die Materie unseres Alltags besteht, sind die **Quarks** der Protonen und Neutronen in den Kernen der Atome (Kapitel 6.2.1) sowie die **Elektronen** (sie sind vermutlich „elementarst“). Sie haben neben der Masse als weitere Stoffeigenschaft ausnahmslos eine **elektrische Ladung**  $q$  (positiv oder negativ); damit unterliegen sie einer weiteren, der elektrischen Ladung zugehörigen Kraft (s. Kapitel 2.3), nämlich der elektromagnetischen Kraft (Kapitel 4). Positive und negative Ladungen können sich gegenseitig neutralisieren (Atome und somit auch Körper sind bei Normalbedingungen in unserem Alltag in der Regel elektrisch neutral).

Ohne sie hier näher zu erläutern, gibt es noch zwei weitere grundsätzliche Ladungsarten, die elementare Materieteilchen besitzen können: Aufgrund der **starken Ladung** (von der es sogar drei verschiedene „positive“ und drei „negative“ gibt, vgl. Kapitel 6.2.1) kann die starke Kraft auf sie wirken und letztlich die Atomkerne zusammenhalten, während die noch unanschaulichere **schwache Ladung** bei gewissen radioaktiven Prozessen eine (wenn auch fundamental wichtige) Rolle spielt.

In diesem Zusammenhang kann man auch die Masse als Ladungseigenschaft begreifen, aufgrund derer die Schwerkraft auf Teilchen und Körper wirken kann. Materie ist also Substanz mit Stoffeigenschaften, die zusammen ihr Wesen ausmachen und die man verallgemeinernd als Ladungseigenschaften bezeichnen kann. Jede Ladungsart korrespondiert mit einer der grundlegenden Wechselwirkungen (die wir **Kräfte** nennen, s. Kapitel 2.3.1) im Kosmos.

Masse ist also eine wichtige Grundeigenschaft von elementaren Materieteilchen und aller daraus entstandenen Körper, sie ist ursächlich an Materie gebunden. In Alltag und Wissenschaft wird der Begriff Masse häufig mehrdeutig verwendet, z.B. als etwas konkret Vorliegendes (wie beispielsweise eine Masse Teig), etwas Stoffliches oder Substanzielles oder auch im Sinne einer Stoffmenge.

### 2.1.3 Eigenschaften der Masse

Man kennzeichnet mit der Größe Masse zunächst die Eigenschaft eines Körpers, auf eine Wechselwirkung durch einen anderen Körper stärker oder schwächer zu reagieren, sich z.B. in Bewegung zu setzen. Daher lässt sich Masse auch nur unter dem gegenseitigen Einfluss zweier oder mehrerer materieller Körper wahrnehmen. Bei einer solchen Wechselwirkung beobachtet man folgende mögliche Wirkungen:

- (1) eine gegenseitige Anziehung der Körper und/oder
- (2) eine Änderung des Bewegungszustandes beider Körper.

Im ersteren Fall kann sich zwar auch der Bewegungszustand ändern, muss es aber nicht: Ein Mensch, der fest auf dem Erdboden steht, erfährt keine Bewegungsänderung, obwohl er deutlich die wirkende Anziehungskraft der Erde spürt. Diese Eigenschaft eines Körpers, andere materielle Objekte anziehen zu können, nennt man **schwere Masse**. Sie beschreibt sein aufgrund der Masse gegebenes Anziehungsvermögen (Gravitationsverhalten).

Im Fall (2) stellt man fest: Wird ein Körper beschleunigt, so sucht er diesen Vorgang zu verzögern; wird er abgebremst, ist er bestrebt, sich wei-

ter vorwärts zu bewegen. Der Körper „wehrt sich“ also gegen den Fremdeinfluss. Das Ausmaß seines „Widerstandes“ gegen eine Bewegungsänderung nennt man Trägheit, die Masse tritt als **träge Masse** in Erscheinung.

Man unterscheidet in der praktischen Messtechnik, dem gesetzlichen Messwesen und auch in der gesamten Physik aber die beiden Massearten nicht, denn zwischen Schwere und Trägheit eines Körpers besteht überall und jederzeit im Universum eine feste proportionale Beziehung. Wegen ihrer Universalität kann man ohne Widerspruch das Verhältnis der beiden Massenarten gleich 1 setzen, also  $m_{\text{schwer}} = m_{\text{träge}}$ . Ferner lassen sich die physikalischen Auswirkungen von Schwere und Trägheit nicht unterscheiden bzw. voneinander trennen.

### 2.1.4 Massenkonstanz

In der klassischen Mechanik geht man davon aus, dass die Masse eines Körpers erhalten bleibt. Bei genauer Betrachtung ist dies aber nicht so. Nach der Relativitätstheorie liegt eine **Äquivalenz von Masse und Energie** vor ( $c$ : Vakuum-Lichtgeschwindigkeit):

$$E = m \cdot c^2 \quad [\text{Gl. 2-1}]$$

Das hat zur Folge:

- Masse ist energieabhängig; ein schneller Körper ist also massereicher als ein langsamer – was auch bestätigt ist: Nach der Relativitätstheorie wächst die Masse eines (ruhe-)massebehafteten Körpers gegen unendlich, wenn sich seine Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nähert;
- Eine Verbindung, deren Energiezustand „günstiger“ (d.h. niedriger) liegt als der der Ausgangsstoffe, ist auch masseärmer als letztere. Das lässt sich an den atomaren Massen schwerer Elemente ablesen, die stets niedriger sind als die Summe ihrer Kernbauteilchen alleine (**Massendefekt** der Atomkerne, vgl. Kapitel 6.2.2). Auf diesem Massendefekt, der auch bereits beim Aufbau (Fusion) von Heliumatomkernen aus Wasserstoff auftritt und dessen Energie-Äquivalent als Bindungsenergie beim Zustandekommen der Bindung frei wird, beruht die Energiebereitstellung der Sonne! Auch bei exothermen chemischen Reaktionen wird die Masse der beteiligten Stoffe etwas geringer, der Unterschied ist aber praktisch nicht messbar.
- (3) Am drastischsten wird die Nichterhaltung von Masse bei der in Kapitel 2.1.1 erwähnten Paarvernichtung deutlich: Ein Elementarteilchen, z.B. ein Elektron, „zerstrahlt“ sich bei Berührung mit seinem zugehörigen Antiteilchen (hier einem Positron  $e^+$ , dem positi-

ven Anti-Elektron) zu elektromagnetischer Strahlung, hier wird  $E = m \cdot c^2$  komplett umgesetzt! Dies geschieht allerdings unter Erhaltung der Energie, wie denn die Energieerhaltung einer der zentralen Sätze der Physik überhaupt ist (s. Kapitel 2.4). Man kann also formulieren: Die Gesamt-Energie einschließlich der Ruhemasse-Energie  $mc^2$  bleibt in einem abgeschlossenen System stets erhalten. Dazu ein Rechenbeispiel: 1g Masse vollständig in Energie umgesetzt ergibt  $3 \cdot 10^{14}$  Kilowattstunden!

### 2.1.5 Volumen und Dichte

Materie mit einer Masse  $m$  nimmt stets und ausnahmslos einen gewissen Raum ein. Materie ist also mit einem gewissen **Volumen**  $V$  verknüpft, das man in den drei Richtungen des Raumes „abtasten“, also z.B. in Längeneinheiten messen kann.

Je nach Volumen, das Materie einnimmt, spricht man davon, dass die Materie verschieden dicht gepackt ist. Man definiert daher die **Dichte** von Materie  $\rho$  als

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [\text{Gl. 2-2}]$$

und misst sie in Kilogramm pro Kubikmeter oder in Gramm pro Kubikzentimeter ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ). Wasser hat bei  $3,98 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Dichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Dichte eines Körpers entscheidet also darüber, ob er in Wasser schwimmt (vgl. Kapitel 2.7).

## 2.2 Bewegung

Bewegung bedeutet Ortsveränderung eines Objekts. Wir beschränken uns hier zunächst auf die Bewegung von Körpern als ganze, ohne ihre Ausdehnung zu beachten; der Körper sei punktförmig gedacht, seine Masse im Schwerpunkt vereinigt.

### 2.2.1 Bewegungsgröße Geschwindigkeit

Die Geschwindigkeit ist eine zusammengesetzte (d.h. abgeleitete) Größe und wird definiert als zurückgelegtes Wegstreckenintervall  $\Delta s$  pro Zeitintervall  $\Delta t$ . Sie hat demzufolge einen zahlenmäßigen Betrag, den wir in Metern pro Sekunde ( $\text{m/s}$ ) messen. Darüber hinaus hat sie aber auch noch eine Richtung im Raum, sie ist demzufolge eine **vektorielle Größe** ( $\vec{v}$ ).

Weiterhin kann ihr Betrag (und gegebenenfalls auch ihre Richtung) vom Ort und damit auch von der Zeit anhängen.

Aus der Gesamtstrecke und der Gesamtzeit für diese Strecke kann man den Betrag für die Durchschnittsgeschwindigkeit (**mittlere Geschwindigkeit**) errechnen, indem man die Länge der Strecke durch die Gesamtzeit teilt (nur Beträge der Vektoren betrachtet):

$$\bar{v} = \frac{s_{total}}{t_{total}} \quad (s_{total} = \text{Summe aller } \Delta s) \quad [\text{Gl. 2-3}]$$

Diese stimmt nur dann mit der **Momentangeschwindigkeit** (s. Abb. 2-1) zu jedem Zeitpunkt

$$v = \frac{\Delta s}{\Delta t} \quad \text{bzw. differentiell} \quad v = \frac{ds}{dt} \quad [\text{Gl. 2-4}]$$

überein, wenn die Geschwindigkeit sich während der betrachteten Gesamtzeit nicht geändert hat.

### Exkurs

Im gesamten Kosmos steht nichts still. Es bewegt sich alles, aber auch nichts kann unendlich schnell sein. Die höchste aller möglichen Geschwindigkeiten ist die des Lichts im Vakuum, ca. 300 000 000 m/s; dies gilt auch für alle Bezugssysteme relativ zu einander – Licht, das von einem Teilchen ausgesandt wird, das seinerseits mit annähernd Lichtgeschwindigkeit fliegt, kann dennoch nicht schneller sein als diese Lichtgeschwindigkeit. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen sind Thema der Speziellen Relativitätstheorie.

Um eine Ortsveränderung zu beschreiben, muss man den Ort eines Körpers zu jedem Zeitpunkt angeben. Dazu wird der Körper zu anderen Objekten bzw. Punkten im Raum in Beziehung gesetzt. Diese anderen Objekte bilden das **Bezugssystem** für die Ortsangabe. Man wählt dazu ein geeignetes Koordinatensystem (mit Maßangaben), in dem die Lage des Objekts durch eine entsprechende Koordinatenangabe festgestellt wird. Dabei ergibt sich je nach Standpunkt (Bezug) eine andere Aussage über die Lage eine „absolute“ Ortsangabe ist also prinzipiell nicht möglich, Ortsangabe setzt stets die Vereinbarung eines Bezugssystems voraus.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Bezugssystem lässt sich leicht verdeutlichen: In einem mit konstanter Geschwindigkeit auf gerader Strecke fahrenden Zug begibt sich eine Person mit einer Geschwindigkeit von 1 m/s nach vorne. Die Person merkt beim Gehen nur etwas von der Zuggeschwindigkeit, wenn sie aus dem Fenster schaut. Ein draußen am Gleis stehender Mensch (im Bezugssystem des Erdbodens) sieht etwas anderes: Die Person hat zunächst die Geschwindigkeit des Zuges, z.B. 30 m/s

(umgerechnet 108 km/h), und dazu addiert sich (weil die Person in dieselbe Richtung geht, in die der Zug fährt) die Geschwindigkeit relativ zum Zug, also insgesamt 31 m/s. Aber auch der am Gleis Stehende steht nicht still: Die Erde bewegt sich um die Sonne, Erde und Sonne bewegen sich zusammen auf vielfältige andere Weise im Kosmos! Geschwindigkeit ist also stets eine **relative** Größe, bezogen auf ein Bezugssystem.

Nimmt ein Körper zu verschiedenen Zeitpunkten verschiedene Orte in einem Bezugssystem ein, so kann man die Orte mit einer **Bahnkurve** verbinden. Diese kann eine regelmäßige Form haben, z.B. eine Gerade oder ein Kreis (wie z.B. annähernd die Bahnkurve der Erde um die Sonne).

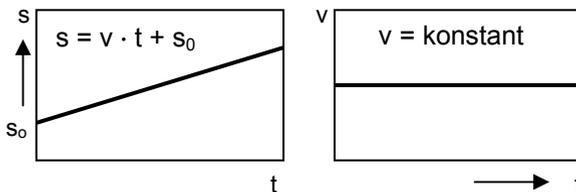
Um die verschiedenen Bewegungsarten systematisch zu unterscheiden, betrachten wir im Folgenden drei besondere Arten der Bewegung entsprechend dem zeitlichen Verhalten der Geschwindigkeit, die konstant bleiben oder sich in Betrag oder Richtung ändern kann.

### 2.2.2 Geradlinig gleichförmige Bewegung

Die Geschwindigkeit bleibt nach Richtung und Betrag stets die gleiche, d.h. der Körper (z.B. ein Auto) legt in jedem Zeitintervall  $\Delta t = t_1 - t_2$  jeweils die gleiche Strecke zurück, z.B. 30 m in 1 s, d.h. das Auto fährt konstant mit der Geschwindigkeit 108 km/h. Der gesamte Weg ermittelt sich einfach aus der Geschwindigkeit multipliziert mit der Zeitdauer der Fahrt, das **Bewegungsgesetz** lautet also (nur die Beträge der Vektoren betrachtet)

$$\text{Weg} = \text{Geschwindigkeit} \cdot \text{Zeit} : \vec{s} = \vec{v} \cdot t \quad [\text{Gl. 2-5}]$$

Startet die Bewegung bei einer Strecke  $s_0 \neq 0$ , so muss diese zum Gesamtweg  $s$  hinzu gezählt werden (vgl. Abb. 2-1).



**Abb. 2-1.** Bewegungsdiagramme (Weg-Zeit- und Geschwindigkeits-Zeit-Diagramm) der geradlinig gleichförmigen Bewegung

### 2.2.3 Geradlinig beschleunigte Bewegung

Hat ein Radfahrer in 2 Stunden 30 km zurückgelegt, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass er konstant mit 15 km/h gefahren ist: 15 km/h ist also zwar

seine Durchschnittsgeschwindigkeit (mittlere Geschwindigkeit), seine momentanen Geschwindigkeiten werden aber je nach Gelände schwanken (eventuell wird er auch mal eine Pause einlegen oder an einer Ampel halten).

Jede Geschwindigkeitsänderung nennt man **Beschleunigung**  $a$  (Verzögern = negative Beschleunigung). Man kann sie als die „Geschwindigkeit“ bezeichnen, mit der sich die Geschwindigkeit ändert. Da die Geschwindigkeit ein Vektor ist, gilt dies auch für die Beschleunigung. Sie wird definiert als Quotient aus Geschwindigkeitsänderung und Zeitintervall (nur den Betrag des Vektors betrachtend)

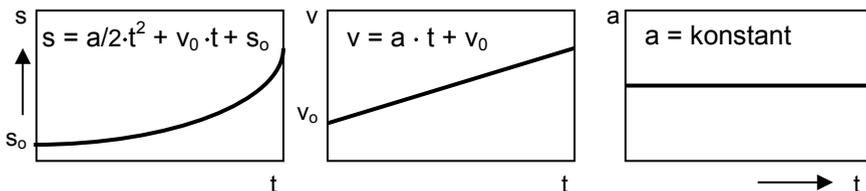
$$a = \frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1} \text{ oder } a = \frac{\Delta v}{\Delta t} \text{ bzw. differentiell } a = \frac{dv}{dt} \quad [\text{Gl. 2-6}]$$

Der Zähler des Bruchs wird gemessen in Metern pro Sekunde (m/s), der Nenner in Sekunden, der ganze Wert also in Metern pro (Sekunde)<sup>2</sup> (m/s<sup>2</sup>). Wir wollen uns hier mit dem häufigsten Fall einer konstanten Beschleunigung begnügen, d.h. man erzielt mit jeder Sekunde die gleiche Geschwindigkeitsänderung  $\Delta v = a \cdot \Delta t$ .

Wenn die Geschwindigkeit bereits proportional mit der Zeit zunimmt, so nimmt die zurückgelegte Wegstrecke mit der Zeit quadratisch zu, was aus der Maßeinheit m/s<sup>2</sup> zu erkennen ist: Das **Bewegungsgesetz** lautet für den hier betrachteten Fall, dass das Objekt aus der Ruhelage beschleunigt wird:

$$\vec{s} = \frac{\vec{a}}{2} t^2 \quad [\text{Gl. 2-7}]$$

Zu Gesamtweg sind gegebenenfalls ein Ausgangswegstück  $s_0$  und ein eventueller Anteil gleichförmiger Bewegung hinzuzuzählen. Analoges gilt für die Geschwindigkeit (vgl. Abb. 2-2).



**Abb. 2-2.** Bewegungsdiagramme der geradlinig beschleunigten Bewegung (bei konstanter Beschleunigung)

Dieses Verhalten, dass der zurückgelegte Weg mit der Zeit quadratisch anwächst, ist u.a. ganz wichtig im Straßenverkehr (vgl. Abb. 2-3): Der Bremsweg eines Fahrzeugs nimmt quadratisch mit der Zeit zu, die zum

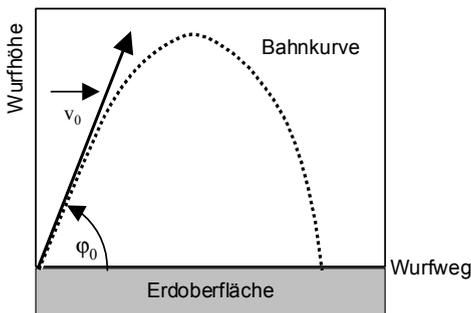
Bremsen nötig ist (und nimmt damit auch quadratisch mit der vor dem Abbremsen gefahrenen Geschwindigkeit zu)!

Geschwindigkeit (km/h)	Reaktionsweg (m) +	Bremsweg (m)
	= Anhalteweg (m)	
150	42	225
125	35	156
100	28	100
75	21	56
50	14	25
25	7	6

**Abb. 2-3.** Geschwindigkeit und Anhalteweg im Straßenverkehr

Eine wichtige beschleunigte Bewegung aus dem Alltag ist die **Fallbewegung**. Auch hier ist die Beschleunigung in Erdnähe (durch die konstante Anziehungskraft der Erde, vgl. Kapitel 2.3.5) konstant ( $9,81 \text{ m/s}^2$ ), also nimmt die Fallgeschwindigkeit eines Körpers (bei vernachlässigtem Luftwiderstand!) mit der Zeit stetig linear zu und daher die Wegstrecke quadratisch, der Körper fällt also immer schneller.

Das hat zur Folge, dass das Springen von einer Treppenstufe harmlos, aus dem zweiten Stock eines Hauses aber bereits lebensgefährlich ist, da am Boden auf sehr kurzer Strecke (z.B. mit den Beinen) die gesamte erreichte **Endgeschwindigkeit** abgebremst werden muss.



**Abb. 2-4.** Die Bahnkurve des schiefen Wurfs

Die **Wurfbewegung** stellt eine Mischung aus gleichförmiger Bewegung (Anfangsgeschwindigkeit beim Abwurf, die konstant bleibt) und Fallbewegung dar. Beide Bewegungen überlagern sich unabhängig voneinander und addieren sich (vektoriell) zur Gesamtbewegung (Wurfparabel; vgl. Abb. 2-4).

### 2.2.4 Kreisbewegung

Die Kreisbewegung ist der einfachste Fall aller Bewegungen, die nicht geradlinig verlaufen. Auch hier ändert sich die Geschwindigkeit, wenn auch bei der idealen Kreisbewegung nicht dem Betrag nach, aber ständig in ihrer Richtung. Es handelt sich also auch um eine beschleunigte Bewegung, wozu eine beschleunigende Kraft nötig ist (Kapitel 2.3.3). Beim Fahren in Kurven erfährt man eine richtungsändernde Beschleunigung: Im Karussell wird man ebenso wie beim Busfahren stets nach „außen“ gedrückt, umso mehr, je schneller das Fahrzeug und je enger die Kurve ist.

Bei einer idealen Kreisbewegung bleiben der Betrag der Bahngeschwindigkeit und der Kreisbahnradius konstant; das bedeutet gleichzeitig, dass jeder volle Umlauf auf der Kreisbahn die gleiche Zeitdauer erfordert; man nennt sie **Periode** oder **Umlaufdauer**.

Man führt zweckmäßig den Begriff der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  als Quotient aus zurückgelegtem Winkel  $\varphi$  und dem Zeitintervall ein:

$$\omega = \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} \text{ bzw. differentiell } \omega = \frac{d\varphi}{dt} \quad [\text{Gl. 2-8}]$$

Bei der Kreisbewegung ist  $\omega$  zeitlich konstant.

Kreisbewegungen (näherungsweise) gibt es im Kosmos vielfältig. Neben der hier nicht gemeinten Rotation um ihre Achse, die den Tageslauf bestimmt (s. Drehbewegungen in Kapitel 2.5), bewegt sich z.B. die Erde auf ihrer (fast) kreisförmigen Bahn um die Sonne. Dabei hat sie eine Geschwindigkeit von 940 Millionen km (= Bahnumfang) geteilt durch 365,25 Tage = 107 228 km/h. Die Sonne nimmt mit dem gesamten Planetensystem an der Rotation der Milchstraße teil, bewegt sich also auf einer kreisähnlichen Bahn um deren Zentrum. Mond und Erde kreisen umeinander, Doppelsterne ebenso.

## 2.3 Kraft

Im Alltag wird der Begriff der Kraft oft anders verwendet als in der Physik. So spricht man z.B. von der Muskelkraft, aber auch von der Geisteskraft oder der Sehkraft; wobei letztere im physikalischen Sinn keine Kräfte sind.

### 2.3.1 Kraftbegriff

Wenn man beobachtet, dass Körper aufeinander einwirken (sich gegenseitig beeinflussen), spricht man in der Physik von einer Wechselwirkung, d.h. einer wirkenden **Kraft**. Kräfte kann man also nicht „sehen“, sondern lediglich ihre Wirkung, das Resultat der Beeinflussung. Dieses Resultat kann bestehen in einer

- Bewegungsänderung (also Beschleunigung oder Bremsung),
- Verformung (die letztlich aus einer Bewegungsänderung herrührt),
- Materieumwandlung (z.B. bei radioaktiven Prozessen).

### Exkurs

Die vier Grundkräfte (Wechselwirkungen) der Natur im gesamten Universum sind nach ihrer relativen Stärke geordnet:

- Die **Starke Wechselwirkung** (Starke Kraft) ist verantwortlich für den Zusammenhalt der Protonen und Neutronen und der Atomkerne. Ihre Reichweite ist auf den Atomkern beschränkt (behandelt in Kapitel 6).
- Die **elektromagnetische Wechselwirkung** (elektromagnetische Kraft) wirkt auf elektrisch geladene Materie (sie ist z.B. verantwortlich für den elektrischen Strom). Sie wird in Kapitel 4 behandelt.
- Die **Schwache Wechselwirkung** (Schwache Kraft) tritt nur bei gewissen radioaktiven Prozessen in Erscheinung (behandelt in Kapitel 6). Sie hat eine extrem kurze Reichweite. Sie ist allerdings für uns lebenswichtig: Ohne sie könnten in der Sonne keine Kernfusionsprozesse ablaufen; die Sonne wäre dann schon seit langer Zeit erkaltet.
- Die **Gravitation** (Schwerkraft) wirkt auf alles, sie ist die uns geläufigste Kraft und wird hier auch in Kapitel 2.3.5 beschrieben.

In der klassischen Betrachtungsweise benutzt man den Begriff des **Kraftfeldes**, das es in Wirklichkeit nicht gibt, ebenso wenig wie eine Fernwirkung von Kraft. Mikroskopisch betrachtet ist Kraft nichts anderes als der Austausch von „Informations- oder Nachrichten-Paketen“ (so genannten Austauschquanten) zwischen Objekten, die sich „in ihrer Nachrichten-Sprache“ gegenseitig „unterhalten und verstehen“ müssen. Beispielsweise ist die „Sprache“ der elektromagnetischen Wechselwirkung die elektromagnetische Strahlung, zu der auch das Licht gehört. Ein solcher Austausch wird als Kraftwirkung mit den makroskopisch beobachtbaren Phänomenen registriert. Die Objekte müssen dazu allerdings die jeweils für die Wechselwirkung charakteristischen Ladungseigenschaften (s. Kapitel 2.1.2) haben, damit sie sich „verstehen“ können und somit die eine oder andere Kraft (oder auch mehrere) zwischen den Objekten wirken kann.

Die Kraftwirkung einer Materiewandlung spielt bei kernphysikalischen Prozessen eine große Rolle, z.B. radioaktiven Prozessen oder bei solchen im Inneren der Sonne und in der Frühphase des gesamten Universums. Sie wird in Kapitel 6.2.5 behandelt.

Kräfte sind jedem Menschen geläufig wie die Muskelkraft, die Kraft von Maschinen aller Art im Haushalt und in der Technik, natürliche Kräfte von Wasser und Wind. All dies sind aber in der Naturwissenschaft sekundäre Kräfte, die sich direkt oder indirekt auf eine der vier **Grundkräfte** der Natur zurückführen lassen.

Wie Kraftwirkung grundsätzlich zustande kommt, ist vollständig nur quantenphysikalisch zu verstehen (s. Exkurs) in der klassischen Physik, die sich mit mechanischen und elektrischen Phänomenen befasst, behelfen uns mit dem Begriff des Kraftfeldes, das ist derjenige Teil des Raumes, in dem eine Kraftwirkung spürbar ist.

Um die Größe Kraft im Folgenden sinnvoll einzuführen und zu diskutieren, müssen wir eine weitere wesentliche Größe zur Beschreibung von Bewegungen und Bewegungsänderungen einführen: den Impuls.

### 2.3.2 Impuls

Das Bewegungsverhalten eines Körpers wird durch zwei physikalische Größen beschrieben: seine Masse und seine Geschwindigkeit. Diese beiden Größen werden nun zu einer neuen Bewegungsgröße zusammengefasst: Ihr Produkt bildet den **Impuls**  $p$ :

$$\vec{p} = m \cdot \vec{v} \quad [\text{Gl. 2-9}]$$

Da die Geschwindigkeit ein Vektor ist, gilt dies auch für den Impuls. Seine Einheit ist  $\text{kg m s}^{-1}$ . Der Impuls eines abgeschlossenen Systems ist in der Physik eine wichtige Erhaltungsgröße, er kann nicht „verschwinden“ (ebenso wenig wie die Energie, s. Kapitel 2.4.4). Dies lässt sich besonders bei einem **elastischen Stoß** studieren: die Summe der Impulse der stoßenden Körpern vor dem Stoß gleich der Summe nach dem Stoß (wieder nur Beträge betrachtend):

$$m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2 = m_1 \cdot v_{1n} + m_2 \cdot v_{2n} \quad [\text{Gl. 2-10}]$$

Stößt im speziellen Fall eine Kugel eine andere ruhende Kugel gleicher Masse zentral (gut zu beobachten beim Billardspiel), so gibt die erste ihren gesamten Impuls an die zweite weiter, die mit der gleichen Geschwindigkeit (und Richtung) wegerollt, die erste bleibt in Ruhe liegen. Ein weiterer

Sonderfall liegt vor, wenn eine Kugel zentral eine sehr viel massereichere stößt und dabei in die entgegengesetzte Richtung zurückfliegt.

Bei einem **inelastischen Stoß** bewegen sich zwei Körper danach zusammen mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit weiter,

$$m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2 = (m_1 + m_2) \cdot v_{res} \quad [\text{Gl. 2-11}]$$

Der Gesamtimpuls bleibt ebenfalls erhalten.

### 2.3.3 Kraftwirkung „Beschleunigung“

Wirken keine äußeren Kräfte auf ihn, so ändert sich der Bewegungszustand eines Körpers nicht, er bleibt in Ruhe oder in gleichförmig geradliniger Bewegung (**1. Newton'sches Grundgesetz**, der viel verwendete Begriff „Axiom“ ist hier irreführend: Er wird in der Mathematik für eine fundamentale Grundannahme verwendet. Hier handelt es sich aber um ein Naturgesetz!). Kraft als Änderung des Bewegungszustands ist nichts anderes als die Änderung des Impulses; wenn wir die Masse als konstant annehmen, muss sich die Geschwindigkeit ändern. Zeitliche Änderung der Geschwindigkeit ist die Beschleunigung (Kapitel 2.2.3). Damit ergibt sich die Aussage des **2. Newton'schen Grundgesetzes** der Bewegung für einen beliebigen Körper:

Kraft = Impulsänderung = Masse  $\times$  Geschwindigkeitsänderung = Masse  $\times$  Beschleunigung

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} \quad [\text{Gl. 2-12}]$$

Umgekehrt bestätigt sich, was bei der Behandlung beschleunigter Bewegungen bereits erwähnt wurde: jeder Beschleunigung muss eine Kraft zugrunde liegen!

Mit obiger Gleichung 2-12 liegt automatisch die Einheit der Kraft fest:  $1 \text{ kg m/s}^2 = 1 \text{ N}$  (1 Newton). Da die Beschleunigung eine vektorielle Größe ist, muss dies auch für die Kraft gelten.

Im Straßenverkehr sind Kräfte besonders deutlich erfahrbar. Um ein massereiches („schweres“) Fahrzeug zu beschleunigen braucht man eine große Kraft (starken Motor); die Masse mit ihrer Eigenschaft „Trägheit“ setzt der Geschwindigkeitsänderung einen Widerstand entgegen (s. Kapitel 2.1.3). Ist ein Auto voll beladen, muss man beim Bremsen stärker auf das Bremspedal treten als beim leeren Auto.

### 2.3.4 Kräftegleichgewicht und Kräfteaddition

Kräfte als Wechsel(!)wirkung treten niemals alleine auf, sondern mindestens paarweise: wird z.B. durch einen Körper (z.B. eine Feder) auf einen

anderen Körper (z.B. eine zweite Feder) eine Kraft ausübt, so übt letzterer eine gleichgroße Gegenkraft auf ersteren aus, was mit zwei Kraftmessern (s. Abb. 2-5) sehr schön zu demonstrieren ist:



Abb. 2-5. Beide Kraftmesser zeigen den gleichen Wert

Dies entspricht der Aussage des **3. Newton'sche Grundgesetzes** der Bewegung:

***actio = reactio***, also „Wirkung gleich Gegenwirkung“ [Gl. 2-13]

Aus dem 3. Newton'schen Grundgesetz der Bewegung lässt sich also erkennen, dass ein kräftefreier Zustand auch dann nicht vorliegen muss, wenn keine Bewegung stattfindet (z.B. Stehen auf der Erde, die dem Körper eine Zwangskraft entgegensetzt, so dass man stehen bleibt, obwohl die Schwerkraft weiter wirkt). Tatsächlich gibt es im gesamten Universum keinen völlig kräftefreien Ort! Wenn ein Körper in einem Bezugssystem sich nicht beschleunigt bewegt, spricht man davon, dass er im **Kräftegleichgewicht** ist, d.h. alle auf den Körper einwirkenden Kräfte sich gegenseitig aufheben.

ausströmendes Gas

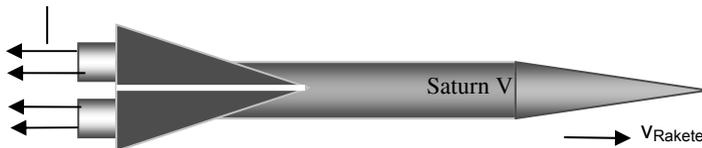
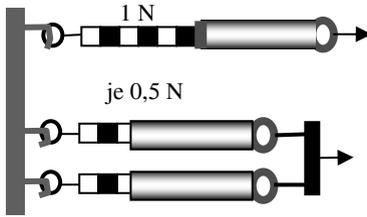


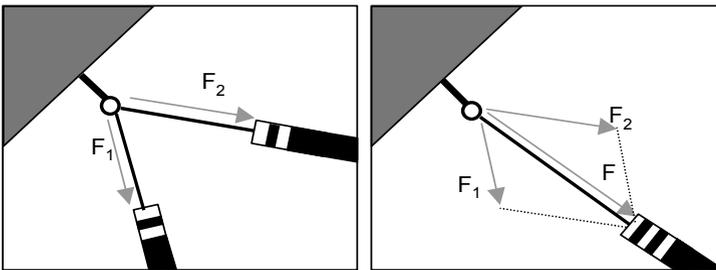
Abb. 2-6. Das Rückstoßprinzip beim Raketenantrieb

Auf demselben Prinzip „*actio = reactio*“ basiert jede Art von Antrieb. So üben wir beim Laufen auf den Fußboden eine Kraft (tangential) nach hinten aus (*actio*), die *reactio*, d.h. die Kraft, die nun der Fußboden als Reaktion auf uns ausübt, treibt uns nach vorne: Wir erhalten vom Fußboden (bzw. eigentlich von der Erde!) einen Rückstoß. Beim **Rückstoß** beschleunigt man also Masse, um in Gegenrichtung vorwärts zu kommen. Besonders augenfällig wird dies bei Raketen (mitgeführtes Treibgas wird ausgestoßen, Abb. 2-6) oder bei Booten bzw. Schiffen: Wasser wird, z.B. mit Rudern oder Schrauben, „nach hinten“ beschleunigt, und das Boot fährt vorwärts). Dass der Rückstoß beim Laufen (und beim Autofahren!) funktioniert, verdanken wir der Reibung (s. Kapitel 2.3.7).

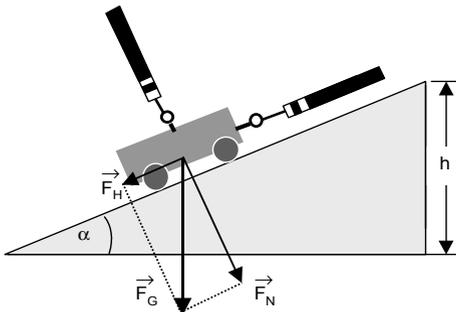


**Abb. 2-7.** Verteilung der Kraft auf ein bzw. zwei Kraft ausübende Elemente

Aus dem Gesagten folgt weiterhin, dass sich Kräfte addieren (Abb. 2-7) bzw. subtrahieren – dies allerdings auch, wenn sie nicht entlang einer einzigen Richtung wirken (s. Abb. 2-8): Schließen zwei Kräfte einen Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  ein, so ergibt sich ein **Kräfteparallelogramm**, in dem die Diagonale die resultierende Kraft ergibt. Umgekehrt lässt sich mit einem solchen Parallelogramm jede Kraft in verschieden gerichtete Komponenten zerlegen. Ein Beispiel hierfür ist das Fahren auf einer Rampe (Abb. 2-9).



**Abb. 2-8.** Verteilung von zwei in verschiedene Richtungen wirkenden Kräften: Kräfteparallelogramm

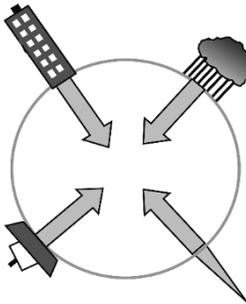


**Abb. 2-9.** Kräftezerlegung an der schiefen Ebene:  $F_H$  = Hangabtriebskraft,  $F_N$  = Normalkraft auf die Unterlage,  $F_G$  = Gewichtskraft

In der Raumfahrt spricht man vielfach von Schwerelosigkeit, aber streng genommen ist das falsch. Die Schwerkraft der Erde (besser: zwischen Raumfahrzeug und Erde) ist zwar im Orbit geringer als am Boden wegen des größeren Abstands, aber keinesfalls null! Im (beschleunigten) Bezugssystem des Raumfahrzeugs hat man ein Kräftegleichgewicht, hier zwischen der Schwerkraft der Erde, die das Raumfahrzeug zur Erde hinzieht, und der Zentrifugalkraft, die das Raumfahrzeug durch seine Geschwindigkeit bei der Umkreisung der Erde aufgrund seiner Massenträgheit erfährt und es „aus der Bahn tragen“ will (vgl. Kapitel 2.3.6). Im Gleichgewicht ergibt sich eine stabile Bahn des Raumfahrzeuges.

### 2.3.5 Schwerkraft

Ein Stein im Weltall fern der Erde erfährt keine Erdanziehung, erst in der Wechselwirkung mit der Erde kommt eine Kraftwirkung zustande, weil sich Stein und Erde aufgrund ihrer Masse gegenseitig anziehen. Dies ist die für uns bekannteste der 4 Grundkräfte im Kosmos (s. Exkurs in Kapitel 2.3.1), die **Schwerkraft (Gravitation)**. Sie wirkt zwischen den Zentren der Körper, solche Kräfte heißen Zentralkräfte. Deshalb fallen auch die Australier auf der Südhalbkugel nicht „von der Erde herunter“, „unten“ ist für jeden auf der Erde stets zum Zentrum hin gerichtet (Abb. 2-10). Aus demselben Grund ist die ganze Erde (und auch die Sonne!) kugelförmig, alle Teile der Erde werden gleichmäßig zum Zentrum hin angezogen:



**Abb. 2-10.** Schwerkraft als Zentralkraft: Ihre Richtung „unten“ zeigt überall zum Erdmittelpunkt. Auch der Regen fällt immer nach unten

Die Schwerkraft bezeichnen wir auch als **Gewichtskraft**, sie verursacht das Gewicht aller Körper mit Masse. Sie hängt ab von den Massen ( $M, m$ ) der sich anziehenden Körper und dem Abstand  $r$  ihrer Zentren:

$$\vec{F}_G = \gamma \frac{M \cdot m}{r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{Gravitationsgesetz}) \quad [\text{Gl. 2-14}]$$

( $\frac{\vec{r}}{r}$ : Einheitsvektor in Richtung  $r$ ;  $\gamma = 6,67259 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}^2$  ist die Gravitationskonstante)

Die das Gewicht verursachende Masse der Erde ist natürlich für alle Körper auf der Erde gleich, ebenso der Abstand Oberfläche – Zentrum (wenn auch nicht exakt: tatsächlich ist die Erde etwas abgeplattet, der Abstand also am Äquator etwas größer als an den Polen). Man fasst diese Größen daher zusammen mit der Gravitationskonstante  $\gamma$  zu einer Größe zusammen und definiert sie entsprechend der Newton'schen Definition (Kraft = Masse  $\times$  Beschleunigung,  $F = m \cdot g$ ) als **Erdbeschleunigung**  $g$  (nur skalar betrachtet):

$$g = \gamma \cdot \frac{M}{r^2} \quad [\text{Gl. 2-15}]$$

Dies ist auch die Beschleunigung, die man im freien Fall erfährt,  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ , sie wird daher auch **Fallbeschleunigung** genannt.

Es folgt, dass zwei Körper gleicher Masse auf der Erde auch die gleiche Gewichtskraft erfahren. Auf diesem Befund beruht die gebräuchlichste Massenbestimmung auf der Erde, nämlich durch Vergleich mit der Balkenwaage: Bei Gleichgewicht auf der Balkenwaage sind die Gewichtskräfte auf beiden Seiten gleich groß und, so schließt man daraus, auch die Massen der Körper.

Auf dem Mond haben Körper nur ca. 1/6 ihres Gewichts auf der Erde, womit die Abhängigkeit der Gewichtskraft von beiden Massen ersichtlich ist.

### 2.3.6 Trägheitskräfte

Trägheitskräfte treten nur in beschleunigten Systemen aufgrund der Massenträgheit auf, ein außenstehender Beobachter (im ruhenden Bezugssystem) merkt nichts davon.

Ein Fahrstuhl, der nach oben beschleunigt wird, übt auf die Insassen aufgrund ihrer Massenträgheit eine Kraft aus, die sich zur Gewichtskraft hinzu addiert (lineare Trägheitskraft).

Auch die gleichförmige Kreisbewegung ist eine beschleunigte Bewegung, die mit einer Kraftwirkung verbunden ist. (vgl. Kapitel 2.2.4): Beim Kurvenfahren z.B. im Bus wirkt auf unseren Körper eine Kraft, die ihn nach außen „aus der Kurve tragen“ würde, wenn wir uns nicht festhalten; so ist auch schnelles Fahren in zu engen Kurven häufig Ursache von Unfällen. Diese radial nach außen gerichtete Kraft nennt man, weil sie den

Körper dem Zentrum der Kurve entfliehen lässt, **Zentrifugalkraft**; mit der Geschwindigkeit  $v$  ist ihr Betrag

$$F_Z = m \frac{v^2}{r} \quad (\text{bzw. mit } v = \omega \cdot r: F_Z = m \cdot r \cdot \omega^2) \quad [\text{Gl. 2-16}]$$

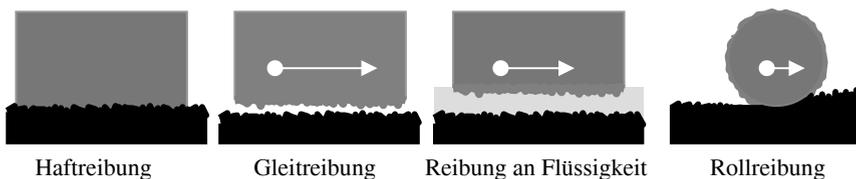
Wenn wir sie z.B. durch das Festhalten eines Griffes im Bus kompensieren (d.h. ins Gleichgewicht bringen, sodass letztlich unser Körper keine Bewegung ausführt), üben wir eine entgegengesetzt gleiche Kraft aus, die man **Zentripetalkraft** (Kraft, die zum Zentrum der Kurvenbewegung strebt) nennt.

### 2.3.7 Reibung

Abschließend soll noch eine Kraft behandelt werden, die im Alltag zuweilen als lästig, weil „Kräfte zehrend“ empfunden wird. Im Physikunterricht wird sie gerne „wegidealisiert“, weil sie Versuchsbedingungen meist stört. Ohne sie würde aber andererseits unser Alltagsleben überhaupt nicht funktionieren: die **Reibung**. Glatte Flächen z.B. gleiten erheblich leichter aneinander als raue. Quantitativ lässt sich die Reibungskraft beschreiben als Anteil der Normalkraft (die Kraft, mit der ein Körper senkrecht auf seine Unterlage gedrückt wird, bei waagrechter Lage ist dies i.a. die Gewichtskraft):

$$\vec{F}_{\text{reib}} = \mu \cdot \vec{F}_N \quad [\text{Gl. 2-17}]$$

wobei  $\mu$  der Reibungskoeffizient ist, der zwischen 0 (keine Reibung) und 1 variieren kann.



**Abb. 2-11.** Reibungskräfte

Man unterscheidet bei festen Körpern drei verschiedene Arten von Reibung (Abb. 2-11):

- die Haftreibung (= die Kraft, einen Körper gegen seine Unterlage in Bewegung zu versetzen;),
- die Gleitreibung (= die Kraft, einen Körper gegen seine Unterlage in gleichförmiger Bewegung zu halten, wozu ja ohne die Reibung überhaupt keine Kraft benötigt wird),
- die Rollreibung (= die Kraft, die einen rollenden Körper auf ebener Fläche mit konstanter Geschwindigkeit am Rollen hält).

Die Haftreibung ist stets größer als die Gleitreibung, denn das erste Inbewegungsetzen („Losbrechen“) eines ruhenden Körpers ist schwieriger als das weitere Fortbewegen; die Rollreibung ist am geringsten.

Ohne Reibung wäre das Laufen und Fahren unmöglich, da man sich dabei gegen den Boden seitlich abdrückt, was ja auf Glatteis schwer oder gar nicht klappt. Beim Fahren und Laufen bedient man sich des Rückstoßprinzips (Kapitel 2.3.4), allerdings wird hierbei der rückgestoßene Körper Erde nicht senkrecht zur (Gravitations-)Kraftrichtung gestoßen, sondern tangential „weggeschoben“. Dies führt nur dann zu einer Fortbewegung, wenn die abstoßende Kraft die maximale Haftreibungskraft zwischen Boden und Schuh bzw. Reifen nicht übersteigt (was bei Glatteis oder durchdrehenden Reifen dann ja doch der Fall ist). Man könnte sich nur durch kleine „Raketenantriebe“ fortbewegen! Auch das Bremsen über Felgen, Scheiben oder Trommeln wäre unmöglich (und ölverschmierte Bremsen funktionieren nicht, wie jeder weiß).

Auch die Luft verursacht Reibung, die z.B. die Höchstgeschwindigkeit von fahrenden oder durch die Luft fallenden Gegenständen begrenzt: eine Feder fällt in Luft langsamer als ein Stein (im Vakuum fallen beide gleich schnell!), ein fallender Mensch (auch ohne geöffneten Fallschirm) bleibt stets langsamer als etwa 200 km/h, obwohl das Fallgesetz eine höhenabhängige Fallgeschwindigkeit fordert (s. Kapitel 2.3.5). Und es ist auch allgemein bekannt, dass ein Porsche weniger Luftreibung erfährt – er, wie wir sagen, „windschnittiger“ ist – als ein VW-Bus: Die Form (bzw. der dadurch bestimmte „ $c_w$ -Wert“ eines Körpers) spielt hier eine wichtige Rolle.

## 2.4 Arbeit, Energie und Leistung

Die Begriffe Arbeit, Energie und Leistung, werden in Alltag und Gesellschaft häufig verwendet. Sie sind zentrale Termini in der Wirtschaft. Energie- und Leistungsbilanzen bestimmen unser physisches und gesellschaftliches Leben. Sie spielen auch in allen Bereichen der Naturwissenschaften eine besondere Rolle. Die präzise Beschäftigung mit diesen Begriffen ist also in vielerlei Hinsicht notwendig.

### 2.4.1 Arbeit

Der Begriff Arbeit ist in der Physik scharf begrenzt: Arbeit  $W$  wird dann und nur dann verrichtet, wenn entlang einer gewissen Wegstrecke eine (zunächst als konstant angesehene) Kraft wirkt:

$$W = \vec{F} \cdot \vec{s} = |\vec{F}| \cdot |\vec{s}| \cdot \cos \alpha \quad [\text{Gl. 2-18}]$$

Arbeit als Skalarprodukt zweier Vektoren ist somit eine skalare Größe. Für die verrichtete Arbeit ist stets nur diejenige Kraftkomponente maßgeblich, die in Richtung der Wegstrecke wirkt, z.B. beim Schieben eines Wagens auf einer schiefen Ebene (Abb. 2-9) nur die parallel zum Weg gerichtete Komponente. Diese ergibt sich gerade, wenn Kraft- und Streckenvektor den Winkel  $\alpha$  einschließen, als  $|\vec{F}| \cdot \cos \alpha$ . Die Kraft also, um den Wagen auf eine Höhe  $h$  zu bewegen, ist vom Hangwinkel  $\alpha$  abhängig, ebenso der auf der schiefen Ebene zurückzulegende Weg. Die dafür zu verrichtende Arbeit dagegen ist stets dieselbe, nämlich gleich der Gewichtskraft mal der Höhe ( $F_g \cdot h$ ).

Nun ist aber die Kraft entlang des Weges nicht immer konstant; dann muss über kleine Intervalle vom Weganfang  $s_1$  bis zum Wegende  $s_2$  summiert bzw. integriert werden:

$$W = \int_{s_1}^{s_2} F(s) \cdot ds \quad [\text{Gl. 2-19}]$$

Die Einheit der Arbeit ist das Newtonmeter 1 Nm oder Joule (1 J).

### 2.4.2 Energiebegriff

Hat man Arbeit verrichtet und z.B. einen Körper vom Erdboden gehoben oder eine Feder vorgespannt, so ist diese Arbeit nicht etwa verschwunden, sondern in dem Körper bzw. der Feder als gespeicherte Arbeit noch vorhanden, ich kann sie wiedergewinnen, indem ich den Körper fallen lasse (und damit an seinem Auftreffpunkt am Boden etwas „bearbeite“, so funktioniert beispielsweise das Schmieden) oder die Feder beim Entspannen einen Gegenstand bewegen lasse. Diese gespeicherte Arbeit nennt man **Energie**:

$$E = -W \quad [\text{Gl. 2-20}]$$

Energie hat somit die gleiche Dimension wie die Arbeit (Nm).

Energie spielt in den Naturwissenschaften eine ganz zentrale Rolle, sie ist die wichtigste Größe in unserem Universum und die Voraussetzung für das Leben. Dazu sei erwähnt, dass alle für den Menschen verwendbaren Energieformen durch Sterne bereitgestellt werden, die meisten für uns durch die Sonne, aber auch die Kernenergiequellen durch Kernfusionsprozesse in sterbenden Sternen früherer Generationen.

### 2.4.3 Energieformen

Durch die oben genannten Beispiele ist bereits klar, dass es mehrere Energieformen gibt. Wird ein Körper vom Erdboden eine Strecke  $h$  angehoben, so ist dazu die Gewichtskraft  $m \cdot g$  aufzubringen (Kapitel 2.3.5) Damit kann man diese Energieform beschreiben als

$$E_{pot} = m \cdot g \cdot h \quad [\text{Gl. 2-21}]$$

und als Lage-Energie oder **potenzielle Energie** bezeichnen.

Lässt man den Körper wieder herunter fallen, so gewinnt er schnell an Geschwindigkeit (vgl. Kapitel 2.2.3) und kann am Auftreffpunkt aufgrund seiner gewonnenen Bewegungsenergie Arbeit verrichten. Diese **kinetische Energie** berechnet sich wie folgt: Bei konstanter Beschleunigung  $a$  ist die Geschwindigkeit  $v = t \cdot a$ , und mit Gleichung 2-7 folgt:

$$v = \sqrt{\frac{2s}{a}} \cdot a = \sqrt{2 \cdot a \cdot s} \quad [\text{Gl. 2-22}]$$

und mit Hilfe von Gleichung 2-12 wird daraus

$$v = \sqrt{2 \cdot \frac{F}{m} \cdot s} = \sqrt{2 \cdot \frac{W_{kin}}{m}} \quad [\text{Gl. 2-23a}]$$

Damit wird der Betrag von

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad [\text{Gl. 2-23b}]$$

Energie steckt auch in einer gespannten Feder, sie wird als Spannenergie bezeichnet (vgl. Kapitel 2.6.1).

### 2.4.4 Energieerhaltung

In der klassischen Physik gibt es die drei Erhaltungssätze der Impuls-, der Drehimpuls- und der Energieerhaltung. Diese Erhaltungssätze und Kräfte- (bzw. Drehmoment-) Gleichgewichte und Bewegungsgleichungen sind die Werkzeuge, mit denen physikalische Probleme gelöst werden.

Energie wird also weder erzeugt noch vernichtet. Dies trifft sogar für die Entstehung des Universums zu. Sein gesamter Energieinhalt ist, wie jüngste kosmologische Messungen gezeigt haben, sehr genau gleich Null! Energieerhaltung lässt sich gut am Fadenpendel beobachten (die Reibung im Aufhängungspunkt vernachlässigt): Beim Hin- und Herschwingen hat es an den Wendepunkten keine kinetische Energie mehr, sie ist vollständig in potenzielle Energie umgewandelt worden, am Scheitel unten ist diese wieder verschwunden und vollständig in die hier maximale kinetische Energie

umgewandelt; hier ist das Pendel am schnellsten (Abb. 2-12). Ohne Reibung ginge dies unendlich so weiter. Auch die Reibung vernichtet freilich keine Energie, sie wandelt sie lediglich für die (für das Pendel im Augenblick nicht nutzbare) Wärmeenergie um.

Energie kann deshalb auch nicht „verbraucht“ werden, wie man umgangssprachlich viel zu hören bekommt. Sie ist nicht „weg“, aber in eine nicht weiter nutzbare Form umgewandelt worden, man spricht daher von Energie-Entwertung.

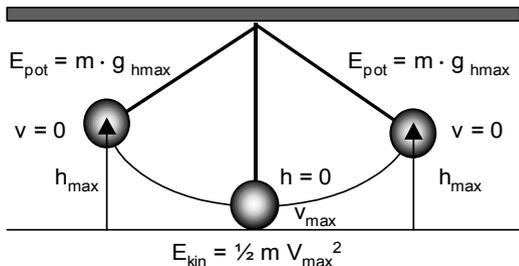


Abb. 2-12. Energieverhältnisse einer am Faden pendelnden Kugel

### 2.4.5 Leistung

Projekterfolg wird selten mit verrichteter Arbeit, meist aber mit der erbrachten Leistung bewertet, d.h. wie viel Arbeit in welcher Zeit erbracht worden ist. So wird auch in der Physik der Begriff der **Leistung** definiert als Arbeit pro Zeit

$$P = \frac{W}{t} \text{ bzw. differentiell } P = \frac{dW}{dt} \quad [\text{Gl. 2-24}]$$

wenn die Arbeit zeitlich nicht konstant ist (der erste Ausdruck ergibt dann die mittlere Leistung). Die Einheit ist 1 Joule/s, genannt 1 Watt (1 W). Damit ergibt sich die geleistete Arbeit und die dazu umgesetzte Energie auch als Produkt von Leistung und Zeit in Wattsekunden oder Kilowattstunden.

### 2.5 Drehungen am Starren Körper

Bei den bisherigen Betrachtungen griffen Kräfte, die eine Bewegungsänderung von Körpern verursachten, stets am Schwerpunkt solch ausgedehnter (starrer) Körper an. Ihre Wirkung führte dazu, dass die Körper sich als Ganzes in eine Richtung fortbewegten. Daher konnten die Körper idealis-

tisch als mit Masse behaftete (am Ort des jeweiligen Körperschwerpunktes befindliche) mathematische Punkte, als **Massenpunkte** aufgefasst werden. Körper haben aber eine zuweilen beträchtliche Ausdehnung. Neben einer Bewegung (Translation) können sie auch noch gedreht werden (Rotation).

### 2.5.1. Drehmoment und Hebel

Dreht man einen Kreisel, ein Rad oder kippt man einen Schrank, so ist das offenbar eine **Drehbewegung**. Hierbei reicht der Begriff der Kraft alleine nicht aus, die Bewegung zu charakterisieren: Wenn man einen Schrank weit unten angreift, lässt er sich weit weniger gut kippen („drehen“) als wenn man ihn am äußersten Ende ganz oben packt. Außer der angreifenden Kraft spielt also der Abstand zwischen der Drehachse (hier die Kante des Schrankbeins) und dem Kraftangriffspunkt eine entscheidende Rolle. Das führt zu Definition einer neuen Größe: des **Drehmoments**:

Drehmoment = Kraftarmlänge  $\times$  Kraft:

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F} \quad [\text{Gl. 2-25}]$$

Die Einheit ist 1 Newtonmeter (1 N m). Das Drehmoment ist ein Vektor als Kreuzprodukt zweier Vektoren, sein Betrag ergibt sich demnach aus

$$|\vec{M}| = |\vec{r}| \cdot |\vec{F}| \cdot \sin \alpha \quad [\text{Gl. 2-26}]$$

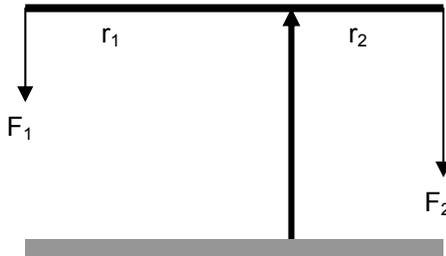
mit  $\alpha$  als dem Winkel zwischen Kraft- und Drehrichtung. Greift die Kraft senkrecht zum Dreharm an, ergibt sich maximales Drehmoment, greift die Kraft in Richtung des Dreharms an, kommt natürlich überhaupt keine Drehung zu Stande, das Drehmoment ist Null.

Die Einheit Nm wird auch für die Energie verwendet. Dies ist kein Widerspruch zum Drehmoment, da die Energie das Skalarprodukt aus Kraft mal Strecke darstellt, das Drehmoment aber das Vektorprodukt. Die Einheit Nm für das Drehmoment erhält hier auch keinen weiteren Namen.

Drehmomente spielen bei allen um eine Achse drehbar gelagerten Körpern eine Rolle, wenn Kräfte an ihnen angreifen. Alle Arten von Maschinen arbeiten mit Drehbewegungen. Neben allen Arten von Räderwerken (Getriebe etc.) gehört zu den wichtigsten Anwendungen der **Hebel**. Es gibt einarmige Hebel, bei denen Last und tragende Kraft am gleichen Hebelarm ansetzen (z.B. die Schubkarre, aber auch der menschliche Arm) und zweiseitige Hebel, bei denen die Last an der einen Hebelseite (Hebelarm), die Kraft aber am gegenüberliegenden Hebelarm jenseits des Drehpunktes angreift (z.B. Zange, Schere, Stemmeisen etc.).

Sind entgegengesetzt drehende Drehmomente an einem Körper gleich groß, so ist der Körper im Gleichgewicht, es findet keine resultierende

Drehung statt. **Ein beliebig geformter drehbar gelagerter Körper ist im Gleichgewicht, wenn die Summe aller an ihm angreifenden Drehmomente Null ergibt.** Dieser Lehrsatz wird beim Hebel oft einfacher formuliert: Kraft mal Kraftarm ist gleich Last mal Lastarm (Abb. 2-13).



**Abb. 2-13.** Gleichgewicht am ungleicharmigen Hebel

Es gibt drei Arten von Gleichgewicht: Beim **stabilen Gleichgewicht** (z.B. Kugel in einer halbkugelförmigen Schale) wird ein Körper bei Auslenkung aus der Ruhelage wieder in diese zurückkehren, da sein Schwerpunkt bei Auslenkung angehoben wurde und sich aufgrund des rücktreibenden Drehmoments durch die Schwerkraft von selbst wieder zurückbewegt. Beim **labilen Gleichgewicht** (z.B. Kugel auf Scheitel der umgedrehten Schale) wird bei Lageänderung der Schwerpunkt abgesenkt, das entstehende Drehmoment entfernt den Körper weiter aus der Ruhelage. Beim **indifferenten Gleichgewicht** (z.B. Kugel auf ebener Fläche) wirkt nach Lageänderung kein Drehmoment, der Körper verbleibt in Ruhe.

### 2.5.2. Trägheitsmoment

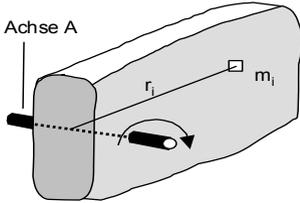
Um eine einfache Analogie zwischen Translations- und Drehbewegungen herzustellen, ist die Einführung einer neuen Größe zweckmäßig, des **Trägheitsmoments**, das sich jeweils auf eine bestimmte Drehachse bezieht und das definiert ist als

$$\Theta = \sum_i m_i \cdot r_i^2, \quad [\text{Gl. 2-27}]$$

wobei der Körper in viele kleine Masseteile  $m_i$  zerteilt gedacht wird, die sich jeweils im Abstand  $r_i$  zur Drehachse befinden (s. Abb. 2-14). Damit ergibt sich das Drehmoment aus dem Trägheitsmoment und der Winkelbeschleunigung (zeitliche Ableitung der Winkelgeschwindigkeit)

$$\vec{M} = \Theta \cdot \frac{d\vec{\omega}}{dt} \quad [\text{Gl. 2-28}]$$

in Analogie zur Kraft aus Masse und Linearbeschleunigung. Das Trägheitsmoment einer Kugel ist wegen ihrer Symmetrie um jede beliebige Achse gleich, beim Drehen eines Ellipsoids ist das Trägheitsmoment um seine kürzeste Achse spürbar größer (Hauptträgheitsmoment) als um seine längste Achse. Das Trägheitsmoment ist eine skalare Größe.



**Abb. 2-14.** Zur Definition des Trägheitsmomentes

### 2.5.3 Drehimpuls

Wie jeder linear bewegte Körper einen Impuls besitzt, so besitzt jeder drehende Körper einen **Drehimpuls**, den man erhält, wenn man den Impuls eines jeden Masselements des Körpers mit seinem Abstand von der Drehachse multipliziert und über alle Elemente aufsummiert (zunächst betragsmäßig):

$$|\vec{L}| = \sum_i m_i \cdot v_i \cdot r_i = \sum_i m_i \cdot \omega_i \cdot r_i^2 \quad [\text{Gl. 2-29}]$$

Mit dem zuvor definierten Trägheitsmoment ergibt sich also in Analogie zum Impuls bei der Translation  $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$

$$\vec{L} = \Theta \cdot \vec{\omega} \quad [\text{Gl. 2-30}]$$

Ebenso ergibt sich nun das Drehmoment als zeitliche Drehimpulsänderung (in Analogie zur Translationsbewegung: Kraft als zeitliche Änderung des Impulses):

$$\vec{M} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad [\text{Gl. 2-31}]$$

Die Richtung des Drehimpulsvektors liegt in Richtung der Drehachse.

Der Drehimpuls ist ebenso wie der Impuls eine Erhaltungsgröße. Das lässt sich an der Pirouette eines Eiskunstläufers gut beobachten: Er leitet die Drehung mit ausgestreckten Armen ein und zieht dann die Arme fest an den Körper; dadurch verringert er sein Trägheitsmoment um seine Drehachse, die Folge ist ein starker Anstieg seiner Winkelgeschwindigkeit.

## 2.6 Verformung fester Körper

Starre Körper sind eine Idealisierung, Material kann im Allgemeinen mehr oder weniger leicht verformt werden. Solche Verformungen spielen in Alltag und Technik eine wichtige Rolle.

### 2.6.1 Elastische und inelastische Verformung

Bei der Verformung unterscheiden wir zwei unterschiedliche Extremfälle: die **elastische Verformung**, d.h. die Verformung bildet sich komplett zurück, wenn die Kraft nicht mehr wirkt, und die **inelastische (plastische) Verformung**, wenn sie auch nach Wegfall der Kraft bestehen bleibt. Für die elastische Verformung bietet die Schraubenfeder ein ideales Beispiel, man findet sie z.B. in Polstermöbeln, an Fahrzeugen, in Uhrwerken etc. Für eine Schraubenfeder gilt das **Hooke'sche Gesetz** (Robert Hooke, 1635–1703):

$$F = G \cdot x \quad [\text{Gl. 2-32}]$$

Wir begnügen uns hier mit der skalaren Schreibweise, d.h. eine Schraubenfeder verlängert sich bei jeweils gleicher (z.B. doppelter) Kraftzunahme um jeweils die gleiche (hier: doppelte) Strecke  $x$ ; die Größe  $G$  beschreibt die „Stärke“ der Feder (Federkonstante), ihre Einheit ist 1 N/m.

Damit hat man eine ideale Möglichkeit, sich einen Kraftmesser zu bauen, der umgangssprachlich (nicht ganz korrekt) „Federwaage“ genannt wird: die Verlängerung der Feder ist ein Maß für die an ihr angreifende Kraft (vgl. Kapitel 2.3).

Elastische Verformung begegnet uns u.a. bei jeder Art von Federung, bei Fahrzeugreifen, beim Springen von Bällen. Inelastische Verformung ist z.B. bei der Knautschzone am Auto erwünscht; sie tritt bei jedweder plastischen Formung von Materialien auf, z.B. beim Schmieden oder Töpfern, und bildet generell einen wichtigen industriellen Arbeitsprozess.

### 2.6.2 Arten der Verformung

Bei der Verformung eines Körpers senkrecht zur Auflagefläche wird (analog zum Druck in Flüssigkeiten und Gasen) die **Spannung** im Körper definiert als Verhältnis von Zugkraft und Körperquerschnitt (skalar):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad [\text{Gl. 2-33}]$$

mit der Einheit N/m<sup>2</sup>. Die skalare Größe **Dehnung** ergibt sich als Verhältnis von Längenänderung und ursprünglicher Länge:

$$\varepsilon = \Delta l / l \quad [\text{Gl. 2-34}]$$

Das Verhältnis von Spannung und Dehnung ist der Elastizitätsmodul

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [\text{Gl. 2-35}]$$

Im Allgemeinen wird eine Verformung nun aber nicht senkrecht zur Auflagefläche erfolgen, wir sprechen dann von **Biegung**. Auf der Außenseite der Biegung tritt Spannung, auf der Innenseite Stauchung auf, in der Mitte dazwischen befindet sich die **neutrale Faser**, deren Länge sich nicht ändert.

Wird ein Körper an einer seiner Flächen festgehalten und wirkt an der gegenüberliegenden Fläche eine Kraft parallel zur letzteren, so spricht man von **Scherung**, deren Scherspannung analog zur Spannung definiert ist (Kraft pro Fläche, an der sie angreift).

Eine weitere Möglichkeit der Verformung ist die Verdrehung oder **Torsion** eines Körpers (z.B. eines Stabes) mit dem Radius  $r$  und der Länge  $l$  um einen gewissen Torsionswinkel  $\varphi$ ; zwischen dem am einen Stabende ausgeübten Drehmoment  $M$  und dem Torsionswinkel ergibt sich mit dem Torsionsmodul  $G$  die Beziehung

$$M = \frac{\pi \cdot G \cdot r^4}{2l} \varphi \quad [\text{Gl. 2-36}]$$

## 2.7 Flüssigkeiten und Gase

In den vorangehenden sechs Abschnitten zur Mechanik gingen wir von festen Körpern aus, auf die ohne weitere Zusatzmaßnahmen Kräfte einwirkten und auf die sie als Ganzes reagieren. Dies ist bei Flüssigkeiten und Gasen nicht möglich, da sie nicht zusammenhalten, ohne dass man sie „einsperrt“.

### 2.7.1 Aggregatzustände

Die geläufigen Aggregatzustände sind fest, flüssig und gasförmig. Jenseits des gasförmigen Zustands findet sich der eines ionisierten Gases (**Plasma**), jenseits des festen Zustandes der der entarteten Materie (ultradichte Materieform).

In festen Stoffen können sich die Atome oder Moleküle der Materie an ihren Plätzen auf Grund der Wärme etwas hin und her bewegen, ihren

Platz aber nicht gänzlich verlassen, sie sind in ein festes Gefüge (oft ein Kristallgitter) eingebaut.

In Flüssigkeiten liegen die Teilchen immer noch dicht aneinander, sind aber frei beweglich, wenn Kräfte auf sie wirken, weil die Bindungsenergie zwischen ihnen nun schwächer ist als die Bewegungsenergie aufgrund ihrer Wärme. Flüssigkeiten haben daher keine feste Gestalt, sie passen sich dem Gefäß an, in dem sie sich befinden. Die immer noch dichte Lage der Teilchen in einer Flüssigkeit führt dazu, dass die Dichte eines Stoffes sich nicht erheblich unterscheidet, wenn er vom festen in den flüssigen Zustand übergeht.

Bei Gasen liegen nun die Teilchen nicht mehr dicht aneinander, sie sind nahezu völlig frei und der Zwischenraum ist 1000-mal größer als ihr Durchmesser. Dies ist die freie Weglänge zwischen ihnen. Hierin liegt ein ganz wichtiger Grund für den großen Dichteunterschied und für die völlig unterschiedliche Kompressibilität von Flüssigkeiten und Gasen, sie ist bei ersteren so gut wie nicht vorhanden, letztere sind sehr gut kompressibel, was man intensiv ausnutzt (Expansion und hoher Druckaufbau in Wärmekraftmaschinen, Luft im Autoreifen).

### 2.7.2 Druck

Bei Flüssigkeiten und Gasen ist statt der Kraft der Begriff des **Drucks** zweckmäßiger. Er wird definiert als Kraft pro Fläche, auf welche die Kraft (senkrecht) einwirkt:

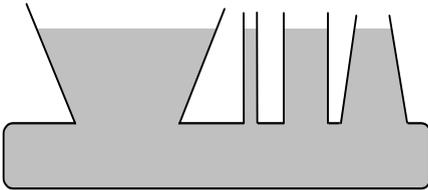
$$P = \frac{F}{A} \quad [\text{Gl. 2-37}]$$

mit der Einheit 1 Pascal ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ ).

Die alte Einheit bar findet weiterhin Verwendung,  $1 \text{ bar} = 1000 \text{ Hektopascal}$  ( $1000 \text{ hPa} = 10^5 \text{ Pa}$ ) Die Druckmessung – heute mit mechanischen oder elektronischen Manometern – wurde früher häufig mit U-Rohren durchgeführt, die mit Quecksilber gefüllt waren. Die Druckdifferenz über den beiden Schenkeln manifestiert sich dabei in unterschiedlichen Steighöhen des Quecksilbers. Evakuiert man einen Schenkel völlig (also  $P = 0 \text{ Pa}$ ) und wirkt auf den anderen Schenkel der Normal-Luftdruck, so beträgt die Differenz der beiden Quecksilberspiegel  $760 \text{ mm} = 760 \text{ torr}$  (benannt nach Evangelista Torricelli, 1608–1647). Tauscht man das schwere Quecksilber durch Wasser aus, so beträgt die Füllhöhendifferenz ca. 10 m. Bei der Blutdruckmessung hat sich die alte Einheit torr bis heute gehalten.

### Schweredruck in Flüssigkeiten

In Flüssigkeiten nimmt der Druck infolge der Gewichtskraft einer Flüssigkeitssäule über der Messstelle mit der Tiefe zu, und zwar linear, da sich wegen der Inkompressibilität von Flüssigkeiten ihre Dichte mit der Tiefe nicht ändert. Wie stark der Druck zunimmt, hängt von der Dichte der Flüssigkeit ab. In Wasser (er heißt dann auch **hydrostatischer Druck**) mit der Dichte  $1 \text{ g/cm}^3$  wirkt daher in  $1 \text{ cm}$  Tiefe auf jeden  $\text{cm}^2$  die Gewichtskraft von  $1 \text{ g}$ ; damit  $1 \text{ bar} = 1000 \text{ hPa}$  ( $\cong 1 \text{ kg/cm}^2$ ) zu Stande kommt, muss also eine 1000-mal so hohe Wassersäule stehen, was eine Tiefe von  $10 \text{ m}$  ergibt (s. oben). Dies ist z.B. für Taucher wichtig: In  $50 \text{ m}$  Wassertiefe wirkt auf seinen Körper nicht mehr  $1 \text{ bar}$  Luftdruck, sondern zusätzlich  $5 \text{ bar}$  Wasserdruck, also  $6 \text{ bar}$ .



**Abb. 2-15.** Hydrostatisches Paradoxon: Der Druck am Boden des Gefäßes ist überall gleich

Der Druck in einer bestimmten Flüssigkeitstiefe ist nach allen Seiten hin gleich – andernfalls würden sich Wasserteilchen ja von der entsprechenden Stelle fortbewegen! Dies führt zum **hydrostatischen Paradoxon**, dass der Druck **nur** von der Tiefe und nicht von der Gefäßform abhängt (s. Abb. 2-15).

### Schweredruck in Gasen

In Gasen nimmt der Druck ebenfalls infolge der Gewichtskraft mit der Tiefe zu, aber nicht mehr linear, da sich in Gasen (z.B. Luft) die Dichte mit der Tiefe infolge der Kompressibilität der Gase erheblich erhöht. Der Druck folgt einem Exponentialgesetz, das hier nicht abgeleitet werden soll und das sich folgendermaßen schreiben lässt, wenn man bei der Erdatmosphäre statt der Tiefe von außen, die wegen der sich immer weiter verdünnenden Luft sehr schlecht zu definieren ist, die Höhe vom Erdboden benutzt:

$$P(h) = P_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0 \cdot g \cdot h}{P_0}} \quad [\text{Gl. 2-38}]$$

$P_0$  und  $\rho_0$  sind Druck und Dichte der Luft am Boden. Wenn man die (nahezu) konstanten Größen zusammenfasst, ergibt sich nach Gleichung 2-38:

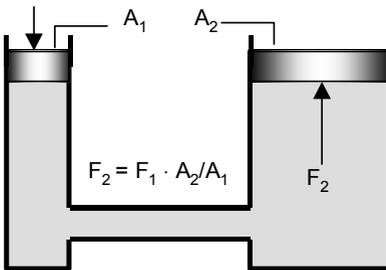
$$P(h) = P_0 \cdot e^{-\frac{h}{H}} \quad [\text{Gl. 2-39}]$$

mit der Skalenhöhe  $H \approx 8000$  m (dort ist  $P$  auf  $1/e$  abgefallen, also auf 37% von  $P_0$ ). Die Skalenhöhe, bei der sich der Luftdruck um jeweils einen Faktor 2 verringert, beträgt ca. 5,5 km; in 11 km Höhe ist er also auf ein Viertel seines Wertes am Boden abgefallen.

### Hydraulik

In einem geschlossenen (flüssigkeitsgefüllten) hydraulischen System (Abb. 2-16) ist überall Druckgleichgewicht. Fertigt man in einem solchen System zwei Kolben/Zylinder unterschiedlich groß, so wird beim Drücken auf den kleineren Kolben Flüssigkeit in den größeren Zylinder gedrückt und der andere Kolben wird sich heben, wenn er frei beweglich ist. Da Druckgleichgewicht herrscht, gilt

$$\frac{F_1}{A_1} = \frac{F_2}{A_2} \quad \text{oder} \quad F_2 = F_1 \cdot \frac{A_2}{A_1} \quad [\text{Gl. 2-40}]$$



**Abb. 2-16.** Hydrostatische Kraftübertragung

Daraus folgt, dass  $F_2$  im Verhältnis von  $A_2/A_1$  größer ist; gleichzeitig ist aber wegen des konstanten Gesamt-Flüssigkeitsvolumens und der größeren Fläche des Kolbens 2 der Hubweg des größeren Kolbens im gleichen Verhältnis geringer als der von Kolben 1. Darin manifestiert sich wiederum der Erhaltungssatz der Arbeit bzw. der Energie: Wählt man die Seite, die geringere Kraft erfordert, um auf der andern Seite eine große Kraft auszuüben, muss man auf der ersten Seite auch einen entsprechend größeren Weg zurücklegen! Das ist das Prinzip der hydraulischen Kraftübertragung, angewendet z.B. bei Baumaschinen, Hebebühnen, manchen Wagenhebern und bei den Bremsen im Auto.

### 2.7.3 Auftrieb

Taucht ein Körper in eine Flüssigkeit, so ist der hydrostatische Druck auf die Unterseite des Körpers größer als der auf seine Oberseite (an den Seitenwänden sind die Drucke gleich). Daraus resultiert eine Kraft, die den Körper nach oben drückt: die **Auftriebskraft**, die jeder bereits beim Schwimmen erfahren hat. Die hydrostatische Druckdifferenz und damit die Auftriebskraft hängt von der Dichte der Flüssigkeit ab. Sie ist gleich der Gewichtskraft des verdrängten Volumens der Flüssigkeit:

$$F_A = m_{\text{Flüss}} \cdot g = V_{\text{Körper}} \cdot \rho_{\text{Flüss}} \cdot g \quad [\text{Gl. 2-41}]$$

( $g$  ist die Erdbeschleunigung). Je nachdem ob die Dichte des Körpers größer, gleich oder kleiner als die der Flüssigkeit ist, wird die Auftriebskraft kleiner, gleich oder größer als die Gewichtskraft des eingetauchten Körpers sein. Im ersten Fall sinkt der Körper, seine Gewichtskraft erscheint lediglich etwas reduziert, ein Gleichgewicht beider Kräfte kann sich nicht einstellen. Im zweiten Fall taucht der Körper ganz in die Flüssigkeit und schwebt darin frei, es herrscht Gleichgewicht. Im dritten Fall taucht der Körper nur soweit ein, bis von selbst die Auftriebskraft bis auf die Gewichtskraft des Körpers angestiegen und Gleichgewicht erreicht ist, der Körper schwimmt. Da der Mensch zum größten Teil aus Wasser besteht und seine Dichte nur geringfügig über der des Wassers liegt, kann er durch geeignete Bewegungs- und Atemtechnik im Wasser schwimmen.

Da wir auf der Erde am Boden eines „Luftmeeres“ leben und die Luft auch eine Masse besitzt, erfahren auch Körper am Erdboden dadurch einen (geringen) Auftrieb.

### 2.7.4 Grenzflächenkräfte

An den Oberflächen von festen, flüssigen oder gasförmigen Körpern können Grenzflächenkräfte auftreten, die in deren atomarer bzw. molekularer Struktur begründet sind.

#### **Kohäsion und Advektion**

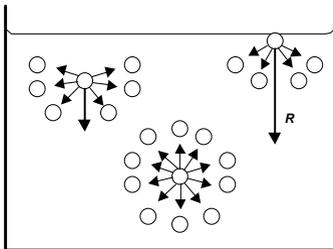
Gleichartige Moleküle können sich (je nach ihrer Struktur) gegenseitig anziehen; diese **Kohäsionskräfte** sind Restkräfte der elektromagnetischen Kraft, die auftreten, wenn ein Molekül polarisiert ist, d.h. wenn seine Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch ausgeglichen ist (das ist z.B. beim Wassermolekül der Fall, Wasser ist eine polare Flüssigkeit, was auch ihre hohe Lösungskraft zur Folge hat).

**Adhäsionskräfte** können zwischen verschiedenartigen Molekülen auftreten, sie haben prinzipiell die gleiche Ursache wie die Kohäsion.

Ist nun bei einem Übergang einer Flüssigkeit zum Gefäßrand die Kohäsion größer als die Adhäsion, so wird der Füllstand einer Flüssigkeit am Gefäßrand eine leichte Absenkung erfahren, was man am deutlichsten bei feinen Glaskapillaren beobachten kann. Quecksilber verhält sich in Glas derart, es benetzt das Glas nicht, man sieht einen kleinen „Quecksilberberg“ in der Kapillare. Überwiegt im Gegenteil dazu die Adhäsion die Kohäsion, so tritt am Rand eine leichte Erhöhung des Spiegels auf, was wiederum in einer Kapillare ebenso deutlich zu sehen ist wie die kleine „Flüssigkeitsmulde“. Wasser im Glas (in einer Pipette) verhält sich so.

### Oberflächenspannung

Die Kohäsionskräfte führen dazu, dass eine Flüssigkeit eine möglichst kleine Oberfläche anzunehmen bestrebt ist. Daher rührt die (annähernd kugelförmige) Gestalt von Wassertropfen. Man spricht von der **Oberflächenspannung**, die ebenso wie in Kapitel 2.6.2 definiert ist. Sie ist materialabhängig. So hat Quecksilber eine sehr große Oberflächenspannung, was auch das Nichtbenetzen von Glas erklärt. Die Oberflächenspannung von Wasser lässt sich durch Zusatz von Detergenzien stark reduzieren (Abb. 2-17).



**Abb. 2-17.** Modell zur Deutung der Oberflächenspannung: Teilchen am Rand erfahren eine resultierende Kraftkomponente nach innen

Kohäsionskräfte wirken auch in Gasen, so dass sich auch hier in Gasblasen innerhalb von Flüssigkeiten Oberflächenspannung aufbaut, die zu einer Verkleinerung der Blase und damit einer Druckerhöhung in ihrem Inneren führt.

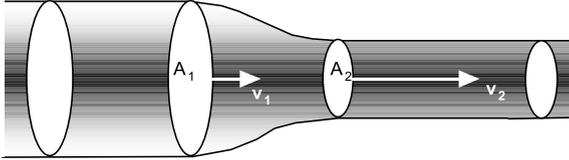
## 2.7.5 Strömende Flüssigkeiten

### Reibungsfreie Strömung

Der **Volumenstrom** bzw. die Volumenstromstärke in einem Rohr, in dem eine Flüssigkeit fließt, lässt sich als Volumenänderung pro Zeitintervall

definieren. Da das Volumen in einem Rohrabschnitt (Abb. 2-18) seinerseits gegeben ist durch Querschnittsfläche und Länge des Rohrabschnitts, ergibt sich:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d(A \cdot s)}{dt} = A \cdot \frac{ds}{dt} = A \cdot v \quad [\text{Gl. 2-42}]$$



**Abb. 2-18.** Zur Kontinuitätsgleichung

Dieser Volumenstrom ist für ein geschlossenes Rohrsystem konstant, da Flüssigkeiten nicht kompressibel sind: Für beliebige Rohrabschnitte gilt  $A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2 = \text{const}$ . Dies ist die **Kontinuitätsgleichung** für strömende Flüssigkeiten. Ebenso gilt Gesamt-Druckgleichgewicht und Energiegleichgewicht im System. Die geleistete Arbeit beim Strömen ist gleich der kinetischen Energie der bewegten Wassermenge:

$$W_1 = F_1 \cdot s_1 = P_1 \cdot V_1 = E_{kin1} = \frac{1}{2} \cdot m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} \cdot (\rho \cdot V_1) \cdot v_1^2 \quad [\text{Gl. 2-43}]$$

mit der Masse  $m$  und der Dichte  $\rho$  im Rohrabschnitt 1; Gleiches gilt auch für Rohrabschnitt 2. Daraus ergibt sich:

$$\Delta W = W_1 - W_2 = (P_1 - P_2) \cdot \Delta V = \frac{1}{2} (\rho \cdot \Delta V) \cdot (v_2^2 - v_1^2) \quad [\text{Gl. 2-44a}]$$

oder

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2} \rho \cdot v_2^2 - \frac{1}{2} \rho \cdot v_1^2 \quad [\text{Gl. 2-44b}]$$

und damit

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho \cdot v_1^2 = P_2 + \frac{1}{2} \rho \cdot v_2^2 = \text{const} = P_{\text{gesamt}} \quad [\text{Gl. 2-44c}]$$

Dies ist die **Bernoulli-Gleichung**, die besagt, dass in strömenden Flüssigkeiten neben dem statischen Druck ein **Staudruck** hinzutritt, der mit dem Quadrat der Geschwindigkeit zunimmt und den statischen Druck in dem Flüssigkeitsabschnitt entsprechend verringert (Abb. 2-19), da der Gesamtdruck konstant bleibt. Auf diese Weise funktioniert ein Zerstäuber (auch ein Vergaser) oder die Wasserstrahlpumpe.

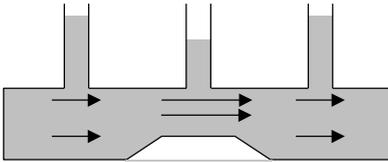


Abb. 2-19. Demonstration der Bernoulli-Beziehung

### Strömung mit Widerstand

Eine völlig widerstandslose Strömung gibt es nicht. In einem Rohr wird die Geschwindigkeit nicht überall dieselbe, sondern in der Nähe der Wände geringer sein als in der Mitte. Durchmischen sich die einzelnen „Flüssigkeitsschichten“ im Rohr nicht, so ist die Strömung **laminar**. Dann gilt für den Strömungswiderstand (definiert als Druckänderung dividiert durch den Volumenstrom, s.oben)  $R$  in einem zylindrischen Rohr der Länge  $l$  und dem Radius  $r$  das (hier nicht hergeleitete) **Hagen-Poiseuille'sche Gesetz**:

$$R = \frac{\Delta P}{A \cdot v} = \frac{8\eta \cdot l}{\pi \cdot r^4} \quad [\text{Gl. 2-45}]$$

mit der **dynamischen Viskosität**  $\eta$  (gemessen in Pa s). Die Reibungskraft, die eine in einer viskosen Flüssigkeit fallende Kugel erfährt, ist nach Newton proportional zur Geschwindigkeit. Für sie gilt, wenn die Geschwindigkeit ihren Endwert erreicht hat, das **Stoke'sche Gesetz**

$$F_R = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad [\text{Gl. 2-46}]$$

mit dem Kugelradius  $r$  und ihrer Geschwindigkeit  $v$ .

Gleiten die Flüssigkeitsschichten nicht mehr aneinander vorbei, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen, so wird die Strömung **turbulent**, es bilden sich Wirbel, was den Strömungsablauf sehr kompliziert und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $v$  herabsetzt. Ein Maß, wie laminar oder turbulent eine Strömung ist, bildet die **Reynolds-Zahl**:

$$\text{Re} = \frac{l \cdot v \cdot \rho}{\eta} \quad [\text{Gl. 2-47}]$$

Für Werte  $\text{Re} < 1000$  ist die Strömung i.a. noch laminar, darüber wird sie turbulent. Aus der Reynolds-Zahl ist abzuleiten, warum ein Pantoffeltier (*Paramecium* sp.) in seinem Wassertropfen momentan anhalten kann, ein Supertanker beim Einlaufen in den Hafen jedoch nicht.

### Verzweigte Strömungen

Befinden sich mehrere „Widerstände“ in einer geschlossenen Strömung, so kommt es zu Druckdifferenzen, deren Summe natürlich Null ergeben muss. Daraus folgt, dass in einer Reihe von hintereinander auftretenden Widerständen sich die einzelnen Widerstände addieren:

$$R_{ges} = \sum R_i \quad [\text{Gl. 2-48}]$$

Verzweigen sich Röhren und liegen dann widerstandsbehaftete Abschnitte parallel, so addieren sich ihre Kehrwerte:

$$\frac{1}{R_{ges}} = \sum \frac{1}{R_i} \quad [\text{Gl. 2-49}]$$

Beide Regeln sind völlig analog zur Addition von Widerständen im elektrischen Stromkreis und werden daher auch hier **Kirchhoff'sche Gesetze** genannt.

## 2.8 Schwingungen und Wellen

Am Ende des Kapitels Mechanik betrachten wir eine besonders herausgehobene Bewegungsart, die feste, flüssige und gasförmige Körper ausführen können: periodische Bewegungen in Form von Schwingungen, die ihrerseits wiederum zur Ausbreitung von Wellen führen können.

### 2.8.1 Schwingungen

Schwingungen sind periodische (sich wiederholende) Vorgänge. Breitet sich eine Schwingung im Raum aus, spricht man von Welle.

#### Harmonische Schwingung

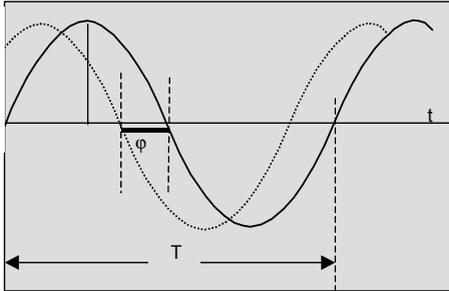
Eine **harmonische Schwingung** verläuft stets sinusförmig (Abb. 2-20). Die schwingende Größe, also z.B. eine Auslenkung  $y$  um die Gleichgewichtslage eines Systems wie eines Pendels oder einer massebelasteten Feder, lässt sich beschreiben mit

$$y = y_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad [\text{Gl. 2-50}]$$

wobei  $y_0$  der Maximalwert der Auslenkung bzw. die **Amplitude** der Schwingung,  $\omega$  die **Kreisfrequenz** (vgl. Gleichung 2-8),  $t$  die Zeit und  $\varphi$  die Winkel-**Phasenverschiebung** bedeuten, wenn die Schwingung nicht zum Zeitnullpunkt beginnt. Die **Frequenz**  $\nu$  einer Schwingung, definiert als der Kehrwert der Zeitdauer einer Schwingung, gibt an, wie viele volle Schwingungszyklen in 1 Sekunde stattfinden (gemessen in Hertz, 1 Hz = 1 Schwingung pro Sekunde). Zwischen ihr und der Kreisfrequenz besteht die Beziehung  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot \nu$ .

Schwingungsfähige Systeme gibt es vielfältige (Kapitel 2.4.4). Wo periodische Vorgänge auftreten, kann man von einer Schwingung spre-

chen, also auch z.B. bei einem drehenden Rad oder der Bewegung der Erde um die Sonne (die Erde, in der Bahnebene von Ferne beobachtet, vollführt eine sinusförmige Hin- und Herbewegung gegenüber der Sonne). Auch in der Elektrizitätslehre gibt es „Schwingkreise“ (s. Kapitel 4.5.4).



**Abb. 2-20.** Harmonische Schwingung der Form  $y(t) = y_0 \cdot \sin(\omega t)$  (durchgezogene Kurve) und  $y(t) = y_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$  (gepunktete Kurve)

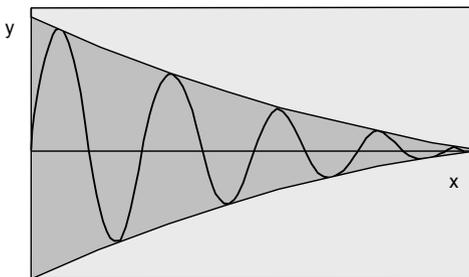
In einem harmonisch schwingenden System, einem **harmonischen Oszillator**, bleibt die Gesamtenergie stets konstant (Reibung vernachlässigt), wobei sich ggf. verschiedene Energieformen fortwährend ineinander umwandeln (s. Fadenpendel Kapitel 2.4.4).

### Gedämpfte Schwingung

Bei einem realen Fadenpendel bewirkt die Reibung eine Dämpfung der Schwingung, die Amplitude nimmt mit der Zeit exponentiell ab (Abb. 2-21):

$$y_0(t) = y_0(t_0) \cdot e^{-\xi \cdot t} \quad [\text{Gl. 2-51}]$$

mit  $\xi$  als Dämpfungskonstante.



**Abb. 2-21.** Zeitabhängiger Verlauf einer gedämpften Schwingung

Ist die Dämpfung groß, so dass keine volle Schwingungsperiode mehr zu Stande kommt, so tritt der aperiodische **Kriechfall** ein, man sieht nur noch ein exponentielles Abklingen der Auslenkung.

### Erzwungene Schwingung

Ein System, das seine Schwingung nicht von selbst aufrecht erhält, sondern dazu eine äußere Kraft benötigt, die periodisch auf es einwirkt und so die Schwingung erregt, vollführt eine **erzwungene Schwingung** (z.B. die Maschine eines Autos). Die erregende Kraft-Schwingung und die vom System ausgeführte (erzwungene) Schwingung liegen i.a. nicht in Phase, sondern sind bzgl. Maximalauslenkung (Amplitude) und Nulldurchgang gegeneinander um einen bestimmten Winkel verschoben.

Das erzwungen schwingende System hat i.a. auch noch eine Eigenfrequenz, bei der es (im Idealfall ungedämpft) selbständig schwingen würde. Erreicht die erregende Kraft mit ihrer Frequenz (Erregerfrequenz) diese Eigenfrequenz, so vergrößert sich die Amplitude der Schwingung durch immer fortgesetzten Anstoß sehr stark (im ungedämpften Fall unendlich): Der **Resonanzfall** ist eingetreten (hier beträgt die Phasenverschiebung von Erreger- und Eigenschwingung  $90^\circ$ ). Beim Auto könnte sich ein solcher Fall z.B. durch Vibrieren von Blechteilen bemerkbar machen. Ist die Dämpfung im Resonanzfall zu schwach, so kann das System durch zu großen Anstieg der Amplitude zerstört werden (Resonanzkatastrophe). Beim Bau von Brücken (und auch bei deren Benutzung) muss dies beachtet werden.

### Anharmonische Schwingung

Schwingungen, die sich nicht durch eine Sinuskurve beschreiben lassen, sondern einen anderen periodischen Verlauf nehmen (z.B. Sägezahn- oder Rechteck-Funktion), sind **anharmonische Schwingungen**. Durch die mathematische Operation der Fourier-Analyse lässt sich jedoch jede periodische Funktion als Funktionenreihe aus Sinus- und Cosinusfunktionen darstellen, so dass auch diese Schwingungen einer physikalischen Beschreibung zugänglich sind.

## 2.8.2 Wellen

Breitet sich eine Schwingung im Raum aus, so spricht man von einer sich ausbreitenden Welle (Beispiel: Wurf eines Steins ins Wasser). Die Schwingungsauslenkung wandert i.a. durch ein Medium durch den Raum, die Teilchen werden nacheinander durch ihre Nachbarn ausgelenkt die ihrerseits zuvor ausgelenkt wurden, sie verlassen aber dadurch ihren Ort in dem Medium langfristig nicht, nur die Welle schreitet fort.

Man unterscheidet grundsätzlich zwei verschiedene Arten von Wellen. Wenn sich die Schwingung in Ausbreitungsrichtung der Welle vollzieht, nennt man **longitudinale Wellen**. Tritt die Schwingung senkrecht zur

Ausbreitungsrichtung auf, spricht man von **transversalen Schwingungen**. Beispiele für erstere sind Druckwellen im Gas (die in einem bestimmten Frequenzbereich Schall erzeugen), Beispiele für letztere mechanische Seilwellen, Wasserwellen oder auch Lichtwellen.

Eine Welle lässt sich charakterisieren durch ihre Amplitude und ihre Wellenlänge  $\lambda$  bzw. Frequenz  $\nu$  (Abb. 2-22). Zwischen den beiden letzteren Größen besteht die einfache Beziehung (analog zum Gesetz der gleichförmigen Bewegung  $s = \nu \cdot t$ )  $\lambda = c/\nu$ , wobei  $c$  die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle ist.

Die Wellenbewegung lässt sich durch eine Wellenfunktion (räumliche und zeitliche Entwicklung der schwingenden Größe bzw. des Schwingungsvektors) beschreiben, die einer zugehörigen Wellengleichung genügt; eine Wellenfunktion ist i.a. orts- und zeitabhängig und hat z.B. die Form (nur eindimensional betrachtet)

$$\psi(x, t) = A_0 \cdot \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu \cdot t \right) \quad [\text{Gl. 2-52}]$$

Diese Funktion genügt der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad [\text{Gl. 2-53}]$$

Das Symbol  $\partial$  steht für eine partielle Differentiation nur nach  $x$  oder  $t$ .

### Wellenausbreitung

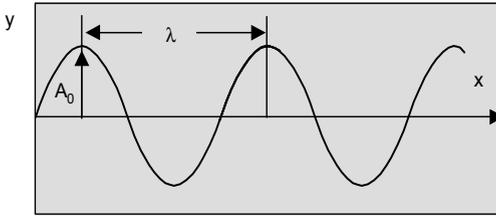
Wellen im Raum breiten sich im Allgemeinen nach allen Richtungen gleichmäßig aus, d.h. als Kugelwellen. Geläufige Beispiele sind Schall- und Lichtwellen. Wenn dies ungehindert geschieht, werden, modellhaft gesprochen, die Flächen von Kugelschalen durchstoßen, deren Oberflächen sich mit dem Quadrat des Abstandes vergrößern (Kugeloberfläche =  $4\pi r^2$ ). Da die Energie der ausgesandten Welle erhalten bleibt, wird die durch eine bestimmte Fläche pro Zeiteinheit transportierte Energie, d.h. der **Fluss** einer Welle (gelegentlich auch als deren Intensität bezeichnet) ebenfalls mit dem Abstandsquadrat vom Ursprung abnehmen:

$$I_{\text{Welle}} = \frac{E}{t \cdot 4\pi r^2} \quad [\text{Gl. 2-54}]$$

mit der Energie  $E$  der Welle und der Zeit  $t$ .

Wellen haben die Eigenschaft, dass sie sich gegenseitig durchdringen können, ohne dabei „Schaden“ zu nehmen; nach der Durchdringung laufen sie weiter durch den Raum. Man kann das gut an Wasserwellen beobachten, die durch zwei gleichzeitig ins Wasser geworfene Steine erzeugt werden. Dieses Phänomen bezeichnet man als **Interferenz** von Wellen. In fes-

ter Phasenbeziehung schwingende Wellen gleicher Frequenz nennt man **kohärent**.



**Abb. 2-22.** Harmonische Welle (sinusförmig)

Stoßen Wellen auf ein materielles Hindernis, so werden sie von diesem z.B. verschluckt (**Absorption**), in eine gezielte Richtung oder in viele beliebige Richtungen zurückgeworfen (**Reflexion, Streuung**) oder hindurch gelassen (**Transmission**) und dabei evtl. in eine andere Richtung gelenkt (**Brechung**). Diese Phänomene sowie die **Beugung** und **Polarisation** von Wellen werden für Lichtwellen in Kapitel 5 (Optik) vertieft behandelt.

Eine besondere Art von Wellen sind **Stehwellen**. Hierbei wird eine Welle von den zwei Begrenzungen des Systems, in dem sie sich ausbreitet, derart reflektiert, dass die Schwingung jeweils an den gleichen Orten im System ihren Nulldurchgang erfährt (Wellenknoten); dann befinden sich auch die Minima und Maxima an festen Orten. Ein solches System ist z.B. ein Rohr, in dem die Luft zum Schwingen angeregt wird (Orgelpfeife). Zum Zustandekommen einer Stehwelle muss der Wellenweg die halbe Wellenlänge der Stehwelle (Grundwelle) oder ein ganzzahliges Vielfaches davon (Oberwellen) betragen; das System hat also seine feste Grundfrequenz und seine „Obertöne“. Musikinstrumente funktionieren auf diese Weise.

### 2.8.3 Schall

Auf der Erde regen Wellen in Materie an der Grenzfläche zur Luft diese zu Druckschwankungen an, es kommt in der Luft zu Druckwellen, die man im Frequenzbereich, der dem menschlichen Ohr zugänglich ist (16 – 20000 Hz), **Schall** nennt. Schallausbreitung ist stets an ein Medium gebunden, im Vakuum kann er sich nicht ausbreiten (die Sonne können wir, glücklicherweise, nicht hören).

Bei der Anregung von Schallwellen durch z.B. ein mechanisches Gerät (Trommel) wird ein bestimmter **Schalldruck**  $P$  erzeugt und durch die Luft weitertransportiert, welcher der Amplitude der mechanischen Schwingung entspricht. Die **Intensität**  $I$  der Schallwelle ist proportional zum Quadrat der

Amplitude. Und da das menschliche Ohr ein logarithmisch „messendes“ System ist, wird der **Schallpegel**  $L$  auch logarithmisch gemessen:

$$L = 10 \cdot \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = 10 \cdot \log\left(\frac{P^2}{P_0^2}\right) = 20 \cdot \log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [\text{Gl. 2-55}]$$

gemessen in der Einheit Dezibel (dB), wobei  $I_0$  als menschliche Reizschwelle bei 1 kHz festgelegt wird. Verzehnfacht sich also die Schallintensität, so erhöht sich der Pegel um 10 dB, verhundertfacht ersterer sich, so erhöht sich der Pegel um 20 dB.

Schall wird in drei Kategorien eingeteilt: Ein **Ton** ist eine reine Sinusschwingung bei einer einzigen Frequenz, ein **Klang** setzt sich aus Grundfrequenz und Obertönen zusammen; ein Musikinstrument spielt also keine Töne, sondern Klänge – sonst klängen auch alle Musikinstrumente sehr ähnlich. Ihre Unterschiede ergeben sich aus unterschiedlichem Einschwingvorgang (eine Geige z.B. „kratzt“ am Anfang) und unterschiedlichen Obertonreihen. Klänge sind also das Ergebnis von Stehwellen (s. Kapitel 2.8.2)

Die allgemeine Kategorie ist das **Geräusch** als eine Mischung aus un-spezifizierten Schallsorten; der Donner eines Gewitters ist hier einzuordnen.

Jenseits des Schalls wird bei niedrigen Frequenzen der **Infraschall** definiert, der als Vibration spürbar werden kann, und der **Ultraschall** bei hohen Frequenzen, der in der Medizin als Analysemethode (z.B. statt Röntgenstrahlung) verwendet wird, aber auch als Ultraschallbad zum Reinigen feiner und empfindlicherer Geräte.

### Schallausbreitung

Schall braucht zur Ausbreitung stets ein Medium. Dies kann ein Festkörper, eine Flüssigkeit oder ein Gas sein. Schallwellen haben – wie jedwede Wirkung in der Natur – eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit. Diese ist in festen Körpern i.a. am größten, in Flüssigkeiten geringer (in Wasser 1500 m/s) und in Gasen am geringsten; in Luft (1013 hPa, 0 °C) beträgt sie 330 m/s. Man kann dies erfahren, wenn man bei einem Gewitter die Zeit zwischen Blitz (Lichtgeschwindigkeit) und Donner (Schallgeschwindigkeit) abschätzt.

Zusätzlich zur Ausbreitungsgeschwindigkeit kennzeichnet auch die Reflexionsfähigkeit (**Reflexionskoeffizient** als Quotient von eingestrahelter und reflektierter Intensität) bzw. die **Schallabsorption** im betreffenden Medium die Schallausbreitung. Beide Größen sind frequenzabhängig, was bei der Absorption gut während eines Gewitters zu beobachten ist: ein ferner Donner grollt bei niedrigen Frequenzen, ein naher „prasselt“ mit zusätzlich sehr viel größerem Anteil an höheren Frequenzen.

Die Schallgeschwindigkeit wird beim Echolot zur Messung von Wassertiefen benutzt: Je nach Entfernung zum Boden werden die vom Gerät ausgesandten Schallwellen durch die Reflexion am Boden verzögert wieder empfangen, die Verzögerung ist ein gutes Maß für die Tiefe.

Eine weitere Konsequenz der endlichen Schallgeschwindigkeit ist der **Doppler-Effekt**. Man bemerkt ihn, wenn z.B. ein Rettungswagen mit Martinshorn schnell auf eine Person zu bzw. von ihr weg fährt. Zuerst, wenn Sender und Empfänger sich aufeinander zu bewegen, wird die Tonfrequenz etwas höher, danach, wenn sie sich voneinander entfernen, etwas tiefer. Für den Fall, dass die Bewegungsgeschwindigkeit  $v$  klein gegen die Signalausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  ist, gilt für den Betrag der Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  gegenüber der Ruhfrequenz  $\nu_0$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{v}{c} \quad [\text{Gl. 2-56}]$$

Der Doppler-Effekt tritt auch bei elektromagnetischen Wellen (z.B. Licht) auf.

### 2.8.4 Elektromagnetische Wellen

Eine elektrische Ladung, die im Feld einer oder mehrerer anderen (beschleunigt) bewegt wird, strahlt elektromagnetische Wellen ab (s. auch Kapitel 4.5.4 und 5.1.1). Sie breiten sich im Raum als elektrische und magnetische Wechselfelder frei aus, wozu sie kein Medium benötigen. Andernfalls könnten wir die Strahlung der Sonne, zu der auch das sichtbare Licht gehört, hier nicht sehen!

Elektromagnetische Wellen sind transversale Wellen, d.h. ihre Schwingungsrichtung ist senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung orientiert, wobei die elektrischen und magnetischen Feldvektoren stets senkrecht zueinander gerichtet sind.

Das Spektrum der elektromagnetischen Wellen reicht von langen Radiowellen (Wellenlängen im Kilometerbereich) über Mikrowellen (cm- bis mm-Bereich), Infrarotstrahlung, das sichtbare Licht, Ultraviolettstrahlung, Röntgenstrahlung bis hin zur Gammastrahlung.

Die Eigenschaften des Lichts als elektromagnetischer Welle werden in Kapitel 5.3 dargestellt.

## 2.9 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Welche Eigenschaften hat Masse innerhalb der Mechanik?
2. Wie unterscheiden sich Momentan- und Durchschnittsgeschwindigkeit?
3. Was ist die Voraussetzung für eine beschleunigte Bewegung?
4. Wann herrscht in einem System Kräftegleichgewicht?
5. Wie zerlegt man eine Kraft in ihre Komponenten?
6. Warum ist die Sonne rund?
7. Wo geht Energie verloren?
8. Was ist „Drehmoment“ und wo wird diese Größe benötigt?
9. In welche Richtung zeigt der Vektor des Drehimpulses?
10. Warum ist bei Flüssigkeiten und Gasen statt der Kraft der Druck die sinnvollere Größe?
11. Was versteht man unter dem Archimedischen Prinzip?
12. Wie funktioniert eine hydraulische Presse?
13. Warum nimmt der Luftdruck mit der Höhe nicht linear ab?
14. Was ist physikalisch gesehen eine Welle?
15. Wie funktioniert eine Flöte?

## Wärmelehre (Thermodynamik)

Die Wärmelehre befasst sich mit dem Verhalten von Körpern unter dem Einfluss von Temperatur und Temperaturveränderung. In diesem Zusammenhang sind auch die Grundzüge der kinetischen Gastheorie sowie die Phasenübergänge von einem in einen anderen Aggregatzustand von Bedeutung.

### 3.1 Wärmemenge

Um in der Wärmelehre quantitativ arbeiten zu können, müssen die Größen Temperatur und Wärmemenge (Wärmenergie) miteinander verknüpft und das Verhalten von Stoffen bei Temperaturänderung untersucht werden.

#### 3.1.1 Temperatur

Temperatur ist ein makroskopisches Maß für die Bewegung von Teilchen (Atomen, Ionen oder Molekülen) in einem Körper oder Stoff, gleichgültig ob er fest, flüssig oder gasförmig ist.

Für den Gebrauch im Alltag ist die bei uns übliche Messskala nach **Celsius** sinnvoll, weil sie sich an den Eigenschaften des Wassers orientiert. Immerhin bestehen die meisten Lebewesen zum Großteil aus Wasser. Der Bereich vom Schmelzpunkt (0 °C) bis zum Siedepunkt (100 °C) jeweils bei Normalluftdruck (1013 hPa) wird in 100 gleiche Schritte (Grade) geteilt und nach unten (negativ gezählt) und oben fortgesetzt. Eine ältere europäische Skala ist die nach **Réaumur** (0–100 °C entspricht 0–80 °R bei gleichem Nullpunkt). In Amerika wird (immer noch) nach **Fahrenheit** gemessen.

Neben diesen willkürlichen Nullpunkten gibt es auch einen physikalischen, nämlich den, bei dem jegliche Bewegung von Teilchen erstarrt ist. Dieser und kein anderer ist bei den Gesetzen der kinetischen Gastheorie zu verwenden. Ihm trägt die Skala nach **Kelvin** Rechnung, welche die Graduierung nach Celsius übernimmt, aber am absoluten Nullpunkt beginnt, der bei  $-273,15\text{ °C}$  liegt. Dies ist die **absolute Temperatur  $T$** .  $0\text{ °C}$  entspricht

also 273,15 K (hier wird das Gradzeichen ° weggelassen!). Für die Temperatur in °C verwenden wir das Zeichen  $t$ , für die absolute Temperatur  $T$ .

Im Universum erreicht nichts den absoluten Temperatur-Nullpunkt. Überall in der Milchstraße herrscht das Strahlungsfeld der Sterne, und selbst im intergalaktischen Raum ist eine Reststrahlung vorhanden, die vom Urknall stammt und jede Materie auf 2.7 K erwärmt.

Etlche Stoffeigenschaften sind von der Temperatur abhängig: Da sich bei höherer Temperatur die Teilchen eines Körpers stärker bewegen als bei niedrigerer, dehnen sich Körper mit steigender Temperatur in der Regel aus (**Volumenausdehnung**).

$$V(t) = V_0(1 + \alpha \cdot t) \quad [\text{Gl. 3-1}]$$

In dieser Beziehung ist  $\alpha$  der Volumenausdehnungskoeffizient, der seinerseits von der Temperatur abhängen kann;  $V_0$  wird bei 0 °C gemessen. Hinzuweisen ist allerdings auf die vor allem im ökologischen Kontext bedeutsame Wärmeanomalie des Wassers: Ausgehend von Zimmertemperatur lässt Abkühlung das Volumen von Wasser abnehmen, bis bei etwa 4°C (genau: 3,98 °C) sein Dichteminimum erreicht ist. Bei tieferen Temperaturen nimmt das Volumen dagegen wieder zu: Eis schwimmt bekanntlich auf flüssigem Wasser (Kapitel 7).

Oft ist es zweckmäßig, analog zur Volumenausdehnung auch die **Längenausdehnung** zu beschreiben (z.B. bei Eisenbahnschienen):

$$l(t) = l_0(1 + \beta \cdot t) \quad [\text{Gl. 3-2}]$$

Fügt man zwei Stoffe mit unterschiedlicher Längenausdehnung fest zusammen, so wird sich ein solcher Materialstreifen bei Erwärmung stark verbiegen; auf diese Weise funktioniert ein Bimetallstreifen, häufig eingesetzt als elektrischer Wärmeschalter.

Über die Volumenausdehnung, die bei festen und flüssigen Stoffen wenigstens über einen gewissen Bereich hin linear erfolgt (doppelte Ausdehnung bei doppelter Temperaturerhöhung), wird vielfach die Temperatur gemessen: In einem dünnen Glasrohr befindet sich Quecksilber oder gefärbter Alkohol, die Höhe des Flüssigkeitsstandes ist ein Maß für die Temperatur.

Volumenvergrößerung bei Temperaturveränderung lässt wegen der schlechten Kompressibilität fester und flüssiger Körper auf die Umgebung der Stoffe gewaltige Kräfte wirken, wenn der Körper fest „eingesperrt“ ist: Festgeschraubte Schienen verbiegen sich, eine im Eisfach einfrierende Bierflasche platzt.

Bei idealen Gasen (vgl. Gasgesetze in Kapitel 3.2.2) steigt der Druck mit der Temperatur streng linear an, wenn sie sich in einem abgeschlossenen Gefäß befinden und sich das Volumen nicht ändern kann. Dieser Druckanstieg lässt sich zur Temperatureichung heranziehen.

Die elektrische Leitfähigkeit von Stoffen (und damit der elektrische Widerstand) ist z.T. stark temperaturabhängig. Sie geht bei Metallen mit steigender Temperatur stark zurück, bei anderen Stoffen kann sie stark ansteigen.

Weitere physikalische Größen können ebenfalls von der Temperatur abhängen, darunter die Schallgeschwindigkeit in Stoffen.

### 3.1.2 Wärmemenge und Wärmekapazität

Wärme kann als eine Energieform aufgefasst werden. **Wärmemenge** wird definiert als Energiezufuhr oder -abnahme, die bei einem Körper eine Temperaturänderung bewirkt (oder seinen Aggregatzustand ändert, vgl. Kapitel 3.4.), seine innere Energie wird verändert. Nun ist die Temperaturänderung, die Stoffe erfahren, trotz gleicher verabreichter Energie z.T. sehr unterschiedlich. Bei gleicher Masse muss dem einen Stoff u.U. viel mehr Energie zugeführt werden als einem anderen, um ihn um 1 K zu erwärmen. Dies wird mit Hilfe der **spezifischen Wärmekapazität** (oft kurz: spezifische Wärme) ausgedrückt. Die Änderung der Wärmemenge  $Q$  eines Körpers ist

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad [\text{Gl. 3-3}]$$

mit der Masse des Körpers  $m$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c$ , die angibt, wie viel Energie nötig ist, um 1 kg eines Stoffes um 1 K zu erwärmen, gemessen in J/kg K. Wasser hat den besonders hohen Wert von 4180 J/kg K, was die enorme Wärmespeicherfähigkeit der Ozeane der Erde erklärt. In der Chemie, in der oft eher gleiche Stoffmengen als gleiche Massen zu Vergleichen herangezogen werden, verwendet man auch die **molare Wärmekapazität** (in J/mol K).

Umgekehrt kann mit Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität über eine Temperaturerhöhung in einem Isoliergefäß die Wärmemenge bestimmt werden, die einem Stoff zugeführt wurde (Kalorimetrie).

Die spezifische Wärmekapazität bei Festkörpern und Flüssigkeiten lässt sich nur auf eine einzige Weise bestimmen, eine Ausdehnung der Körper ist dabei nicht zu verhindern. Der Wert kann auch selbst wieder von der Temperatur abhängen. Bei Gasen ist man allerdings in der Lage, bei der Messung entweder das Volumen oder den Druck konstant zu halten, indem man das Gas entweder fest einschließt oder (z.B. über einen Kolben) Expansion und Druckausgleich zulässt. Das Resultat fällt daher bei Gasen z.T. recht verschieden aus, weshalb man die Messmethode angeben muss:  $c_p$  ist der Wert bei konstantem Druck,  $c_v$  ist der Wert bei konstantem Volumen.  $c_p$  muss naheliegenderweise größer sein als  $c_v$ , da sich bei konstant gehaltenem Volumen im Gas durch die Temperaturerhöhung der Druck

erhöht, was per se bereits eine Temperaturerhöhung nach sich zieht (adiabatische Zustandsänderung, s. Kapitel 3.1.3) und daher weniger Wärmemenge für die Erhöhung um 1 K von außen zugeführt werden muss. Der Quotient  $c_p/c_v$  wird Adiabatenexponent genannt.

### 3.1.3 Der 1. Hauptsatz der Wärmelehre

Julius Robert Mayer (1814–1878) und Hermann von Helmholtz (1821–1894) formulierten als erste den **Energiesatz** der Wärmelehre, der auch der **1. Hauptsatz** der Wärmelehre genannt wird. Er zeigt unter Einbeziehung der Wärme die Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile. Danach ist die Summe der einem System von außen zugeführten Wärmemenge  $Q$  und der zugeführten Arbeit  $W$  gleich der Zunahme der inneren Energie  $U$  des Systems:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad [\text{Gl. 3-4}]$$

Abgeführte Beiträge werden mit negativem Vorzeichen versehen. Wird das System nach außen isoliert, so bleibt seine innere Energie  $U$  konstant (Energieerhaltung).

Wird z.B. einem Gas durch äußere Arbeit Energie zugeführt, so erhöht sich ohne Wärmezufuhr (oder -abfuhr) seine innere Energie, es wird sich erwärmen; ebenso wird es sich bei Expansion abkühlen. Diese Zustandsänderung nennt man **adiabatisch**. Diese ist gut zu beobachten beim schnellen Zusammendrücken einer Luftpumpe. Lässt man aber Wärmeabfuhr an die äußere Umgebung des Systems zu, so nennt man diese Zustandsänderung **isotherm**.

### 3.1.4 Der 2. Hauptsatz der Wärmelehre

Nicht alle Prozesse, die der 1. Hauptsatz zulässt, existieren auch tatsächlich in der Natur. So fließt Wärmemenge zwar von selbst vom wärmeren zum kälteren Körper, nicht aber umgekehrt. Ebenso entweicht ein Gas aus einem geöffneten kleinen Gefäß in ein größeres, es wird aber nie wieder in die kleine Flasche zurückkehren, auch wenn Druckgleichgewicht herrschte. Es gibt also offensichtlich **irreversible Prozesse**, was im **2. Hauptsatz** zu Ausdruck gebracht wird: **Es kann keine periodisch arbeitende Maschine geben, die aus der Abkühlung eines Wärmeverrats vollständig mechanische Arbeit gewinnt.**

Die Konsequenz daraus ist u.a., dass bei Wärmekraftmaschinen stets Abwärme entsteht, die zur Gewinnung von Arbeit nicht mehr verwendet werden kann. Die Effizienz einer Wärmekraftmaschine hängt von der rela-

tiven Temperaturdifferenz zwischen warmem und kaltem (Abwärme-) Reservoir ab (Carnot'scher Kreisprozess, der in diesem Rahmen nicht weiter behandelt wird).

Das Maß der Reversibilität eines Prozesses wird in einer neuen physikalischen Größe formuliert, der **Entropie**  $S$ , die auch als ein Maß für die Unordnung in einem System aufgefasst werden kann. Bei einem reversiblen Prozess gilt für ein System der Temperatur  $T$  für die Änderung der Entropie (differentiell geschrieben):

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad [\text{Gl. 3-5}]$$

Dabei gilt  $dS = 0$ , wenn sich  $Q$  nicht ändert (Prozesse im „Quasi-Gleichgewicht“). Bei einem irreversiblen Prozess nimmt die Entropie in jedem Fall zu. Von selbst laufen nur Prozesse ab, bei denen die Entropie zunimmt. Der Zustand maximaler Entropie in einem abgeschlossenen System ist der Gleichgewichtszustand – es kann sich von selbst nichts mehr ändern.

### 3.1.5 Energie, Enthalpie und Entropie

Bei thermodynamischen Betrachtungen kommt dem Begriff des Systems eine zentrale Bedeutung zu. Ein **System** ist dabei ein vernetztes Gefüge voneinander abhängiger Größen.

Physikalische Systeme wie ein bestimmtes Gas unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen weisen immer einen bestimmten Energieinhalt auf, den man als **Innere Energie**  $U$  bezeichnet. Die Größe  $U$  kann sich aus verschiedenen Energieformen zusammensetzen. Sie ist eine Zustandsfunktion und hängt somit vom jeweiligen Zustand des betrachteten Systems ab.

Die Innere Energie  $U$  eines geschlossenen Systems kann sich gemäß Gleichung 3-4 ändern. Änderungen von  $U$  schreibt man  $\Delta U$ .

In einem abgeschlossenen System, bei dem kein Austausch mit der Umgebung möglich ist, bleibt die Innere Energie  $U$  unverändert:  $\Delta U = 0$  bzw.  $U = \text{konstant}$ . Eine Zustandsänderung, bei der keine Wärmeenergie mit der Umgebung ausgetauscht wird, nennt man *adiabatisch* (vgl. Kapitel 3.1.3).

Gleichwohl kann sich aber die Energieform ändern, d.h. die Arbeit im System kann beispielsweise in Wärme umgewandelt werden. Ein Beispiel dafür ist die Bremsvorrichtung, welche die Bewegungsenergie des bremsenden Fahrzeugs in Wärme verpuffen lässt. Umgekehrt kann aber auch

Wärme in arbeitsfähige Energie überführt werden, wie die Beispiele Dampfmaschine oder Wärmekraftwerk zeigen.

Aus praktischen Gründen hat man für die Summe aus der Inneren Energie und dem Produkt aus Druck  $P$  sowie Volumen  $V$  als neue Zustandsfunktion die **Enthalpie  $H$**  (griechisch: Wärme; Wärmeinhalt bzw. Wärmekapazität, innere Energie oder innere Enthalpie einer Verbindung) eingeführt. Man gibt sie in Joule (J) an, wobei allerdings ihr Absolutwert nicht messbar ist. Gemessen werden lediglich Änderungen der Enthalpie  $\Delta H$ . Für die Änderung der Enthalpie schreibt man also

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad [\text{Gl. 3-6}]$$

Für einen bei konstantem Druck ablaufenden (= isobaren) Vorgang ohne Volumenänderung gilt wegen  $\Delta P = 0$

$$\Delta H = \Delta U \quad [\text{Gl. 3-7}]$$

Wenn sich die Innere Energie  $U$  eines Systems ändert, entspricht die Änderung  $\Delta U$  nach Gleichung 3-4 der Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Größen Wärmemenge  $\Delta Q$  und/oder Arbeit  $\Delta W$ :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad [\text{Gl. 3-8}]$$

Führt man einem abgeschlossenen System von außen Energie in Form von Wärme und/oder Arbeit zu, so ändert sich (nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik; vgl. Kapitel 3.1.3) seine Innere Energie um den betreffenden Betrag. Nur in einem abgeschlossenen System, bei dem kein Austausch mit der Umgebung erfolgt, bleibt die Innere Energie konstant. Dies gilt offenbar auch für das Universum. Generell gelten die folgenden Konventionen:

- $\Delta Q > 0$  Das System nimmt Wärme auf
- $\Delta Q < 0$  Das System gibt Wärme ab
- $\Delta W > 0$  Am System wird Arbeit verrichtet
- $\Delta W < 0$  Das System verrichtet Arbeit

Bei chemischen Reaktionen finden neben Materie- gewöhnlich auch Energieumsätze statt. Die bei einer Reaktion freigesetzte Wärmemenge bezeichnet man als **Reaktionswärme**, früher auch die Wärmetönung einer Reaktion genannt. Da die meisten chemischen Umsetzungen – zumindest in biologischen Systemen – bei konstantem Druck ablaufen, verwendet statt der Änderung der Inneren Energie ( $\Delta U$ ) die Änderung der **Reaktionsenthalpie  $\Delta H$** . Diese stellt mithin die Differenz zwischen der Enthalpie des Anfangs- und des Endzustandes der Reaktanden dar. Eine chemische Reaktion lässt sich also folgendermaßen kennzeichnen:

$$\Delta H = \sum H_{\text{Produkte}} - \sum H_{\text{Edukte}} \quad [\text{Gl. 3-9}]$$

Vielfach ist es sinnvoll, die jeweiligen Reaktionsverläufe unter so genannten **Standardbedingungen** zu betrachten. Darunter versteht man ei-

nen Druck von 1,013 bar (1013 hPa), eine Stoffmenge von 1 mol, eine Temperatur von 25 °C, reine Phasen und ideales Verhalten von Gasen. Für alle Reaktionen, die unter Standardbedingungen ablaufen, verwendet man anstelle der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  die **Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$** .

Wird nun bei einer Reaktion Energie umgesetzt, muss sie nach Gleichung 3-9 den Edukten zugeführt werden. Umgekehrt wird die Energie, die bei einer Reaktion freigesetzt wird, den Edukten entzogen. Somit gilt:

- Eine Reaktion, die **Wärme freisetzt** und an ihre Umgebung abgibt, heißt **exotherm**. Aus der Perspektive des reagierenden Systems geht dabei Energie verloren – die Reaktionsenthalpie ist negativ:  **$\Delta H < 0$**
- Eine Reaktion, die **Wärme verbraucht** bzw. aus ihrer Umgebung aufnimmt, heißt **endotherm**. Aus der Perspektive des Systems liegt eine Energiezunahme vor – die Reaktionsenthalpie ist positiv:

$$\Delta H > 0$$

In biologischen Systemen wird beim Ausgleich eines Konzentrationsgradienten die darin gespeicherte Energie entweder in ATP (vgl. Kapitel 18 und 19) überführt oder in Wärme umgewandelt. Im letzteren Fall erfolgt gewissermaßen eine Entwertung, weil aus Wärmeenergie nicht wieder chemische Energie oder chemiosmotisch bzw. elektrochemisch gespeicherte Energie in Form eines Konzentrationsgradienten zurückgebildet werden kann. Diese Entwertung von Energie beschreibt man mit dem Begriff der Zunahme von **Entropie  $S$**  (vgl. Kapitel 3.1.4). Darunter kann man sich in diesem Zusammenhang die Zunahme von Unordnung vorstellen, etwa die Überführung von elektrochemisch gespeicherter Energie in Wärmeenergie. Bei jedem spontan ablaufenden Vorgang erhöht sich deshalb die Entropie und nähert sich einem Höchstwert, dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Es gilt folglich:

$$\Delta S \geq 0 \quad [\text{Gl. 3-10}]$$

Weil die hier als die Neigung zur Unordnung aufgefasste Entropie mit steigender Temperatur zunimmt und umgekehrt mit fallender Temperatur die Tendenz zur Ordnung steigt, wird verständlich, dass auch die **absolute Temperatur  $T$**  (vgl. Kapitel 3.1.1) berücksichtigt werden muss. Man kann daher den 2. Hauptsatz für isobare Reaktionen auch in die folgende Formel fassen ( $T$  = absolute Temperatur in K):

$$\Delta U = \Delta H = \Delta F + T \cdot \Delta S \quad [\text{Gl. 3-11}]$$

Jede Änderung der Inneren Energie  $\Delta U$  bzw. der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  setzt sich danach aus einem arbeitsfähigen Teil, der Änderung der **Freien Energie  $\Delta F$** , und einen nicht zur Arbeitsverrichtung befähigten Teil zusammen, dem **Entropie-Anteil  $T \cdot \Delta S$** .

Für den arbeitsfähigen Teil der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  hat man nun den Begriff **Freie Enthalpie  $\Delta G$**  eingeführt (in der internationalen Literatur

vielfach und etwas verwirrend auch **Freie Energie  $\Delta G$**  genannt). Sie ist ein Maß für die „Triebkraft“ einer isobaren Umsetzung (bei konstantem Druck  $P$  und Volumen  $V$ ). Verläuft eine Reaktion unter Standardbedingungen (s. oben), betrachtet man die Änderung der **Freien Enthalpie  $\Delta G$  im Standardzustand  $\Delta G^\circ$** , gelegentlich auch Standardreaktionsarbeit genannt.

Nach den Gleichungen 3-10 und 3-11 lassen sich für die jeweiligen Energiebeträge die Größen  $\Delta G$  bzw.  $T \cdot \Delta S$  einsetzen. Damit erhält man die **Gibbs-Helmholtz-Gleichung**:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad [\text{Gl. 3-12}]$$

bzw.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad [\text{Gl. 3-13}]$$

Man bezeichnet darin die Freie Energie auch als **Helmholtz-Energie** und die Freie Enthalpie als **Gibbs'sche Energie**. Der Teil der Reaktionsenthalpie, der bei einem spontan ablaufenden Prozess maximal in Arbeit umgesetzt werden kann, ist die Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G$  (vgl. Kapitel 15).

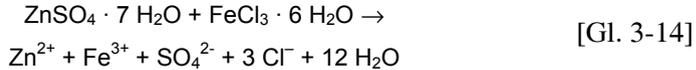
Mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung verfügt man über eine wichtige Fundamentalbeziehung, denn sie fasst für chemische Reaktionen die Hauptsätze der Thermodynamik zusammen und ermöglicht aus den experimentell zugänglichen bzw. messbaren Größen  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  und  $T$  die Bestimmung von  $\Delta G$ . Im geschlossenen System sind nun folgende Fälle zu unterscheiden:

- **$\Delta G < 0$** : Die Freie Enthalpie  $\Delta G$  nimmt ab; die betreffende Reaktion läuft spontan (freiwillig) ab – sie ist **exergonisch** ( $\Delta G$  erhält ein negatives Vorzeichen!)
- **$\Delta G = 0$** : Die Reaktion befindet sich im **Gleichgewicht**
- **$\Delta G > 0$** : Die Freie Enthalpie  $\Delta G$  nimmt zu; die Reaktion läuft nicht spontan ab, sondern kann nur durch die Zufuhr von Arbeit erzwungen werden – sie ist **endergonisch** ( $\Delta G$  erhält ein positives Vorzeichen!)

Um aufzuzeigen, dass die Begriffe endergonisch und endotherm bzw. exergonisch und exotherm nicht gleichbedeutend sind oder synonym verwendet werden dürfen, kann folgendes Beispiel dienen: Beim Lösen von Kochsalz  $\text{NaCl}$  in Wasser wird dem Wasser stets Wärme entzogen. Den Wärmeverbrauch stellt man als Abkühlung fest. Es handelt sich also um einen **endothermen** Vorgang ( $\Delta H > 0$ ). Das Lösen und die Dissoziation der Ionen des Salzes erfordern nämlich Energie (Arbeit gegen das elektrische Feld der Ionen). Die Trennung der Ionen ist somit an den Wärmeentzug aus dem Wasser gekoppelt. Dass das Lösen des Salzes, ein Wärme verbrauchender endothermer Vorgang, dennoch spontan ohne Energiezufuhr von außen erfolgt, liegt daran, dass der Gesamtvorgang aufgrund der Ent-

ropiezunahme ( $-T \Delta S$ ) exergonisch erfolgt und  $\Delta G$  negatives Vorzeichen erhält ( $\Delta G < 0$ ).

Ein weiteres eindrucksvolles Beispiel für einen spontan ablaufenden **endothermen**, aber **exergonischen** Prozess, ist die Umsetzung nach Gleichung 3-14. Hierbei wird die Wärmeenergie nicht frei gesetzt, sondern verbraucht, wofür wie beim Lösen des hydratisierten Salzes ebenfalls gilt:  $\Delta H > 0$  und  $\Delta G < 0$ :



Bei Zimmertemperatur (Ausgangstemperatur) kann das Lösen dieser Salze in der Lösung eine Temperaturerniedrigung um  $12^\circ\text{C}$  bewirken. Die Reaktion läuft aber auch im festen, nicht gelösten Zustand ab. Das Kristallwasser (vgl. Kapitel 7) wird dabei frei, weil das Salzgemisch von einem trockenen in einen feucht-breiigen Zustand und damit in einen Zustand geringerer Ordnung oder höherer Entropie übergeht. Auch hier ist die Entropiezunahme die Ursache für dafür, dass eine Wärme verbrauchende endotherme Reaktion spontan abläuft. Sie bewirkt, dass bei der Gesamtreaktion trotz des Wärmeverbrauchs Energie frei wird (exergonische Reaktion).

## 3.2 Kinetische Gastheorie

Die kinetische Gastheorie setzt makroskopisch messbare Größen wie Druck und Volumen mit dem mikroskopischen Verhalten der Gasteilchen in Beziehung. In den folgenden Abschnitten werden nur die wichtigsten Grundlagen dargestellt.

### 3.2.1 Ideales Gas

In einem **idealen Gas** bewegen sich die Atome bzw. Moleküle frei umher, ihre Größe ist verschwindend gering im Vergleich zu ihrer freien Weglänge, und sie stoßen gelegentlich miteinander, wobei sie bei reiner Translation drei **Freiheitsgrade** in den drei Raumrichtungen besitzen (pro Rotations- und Schwingungsrichtung käme bei einem nicht kugelsymmetrischen Molekül noch je ein Freiheitsgrad hinzu).

Luft bei **Normalbedingungen** (definiert als 1013 hPa Druck und  $0^\circ\text{C}$  Temperatur) kann als ideales Gas angesehen werden. Mikroskopische Größen wie z.B. Geschwindigkeit der Moleküle, die eine statistische Verteilung besitzt (Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung), korrespondieren mit makroskopischen Größen wie Druck  $P$ , Volumen  $V$  und Tempera-

temperatur  $T$ . Bei einer mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$  lässt sich die mittlere kinetische Energie eines Moleküls ausdrücken als

$$\bar{E}_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot \bar{v}^2 = \frac{1}{2} f \cdot k \cdot T \quad [\text{Gl. 3-15}]$$

wobei der Ausdruck der rechten Seite von Gleichung 3-15 für die mittlere thermische Energie steht;  $f$  ist die Anzahl der Freiheitsgrade und  $k$  die **Boltzmann-Konstante** ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ).

### 3.2.2 Zustandsgleichung

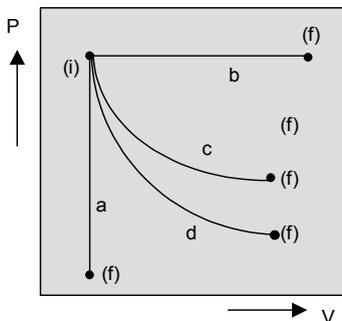
Die Verknüpfung der thermischen Energie mit Druck und Volumen ergibt die **allgemeine Zustandsgleichung** für ideale Gase

$$P \cdot V = N \cdot k \cdot T \quad [\text{Gl. 3-16}]$$

wobei  $N$  die Anzahl der Moleküle ist. Die physikalische Dimension des Produkts aus Druck und Volumen entspricht einer Energie, die Zustandsgleichung ist sozusagen der Energiesatz der kinetischen Gastheorie. Für 1 mol eines Gases lässt sie sich schreiben als

$$P \cdot V_{mol} = N_A \cdot k \cdot T = R \cdot T \quad [\text{Gl. 3-17}]$$

wobei  $N_A$  die Anzahl der Moleküle in einem mol eines Gases bezeichnet (**Avogadro-Zahl**, sie ist für alle Stoffe gleich und beträgt  $6,022 \cdot 10^{23}$ ), deren Produkt mit der Boltzmann-Konstante die **universelle Gaskonstante**  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist.



**Abb. 3-1.** Reversible Zustandsänderungen im P-V-Diagramm: a isochor, b isobar, c isotherm und d adiatisch (vgl. Kapitel 3.1.3)

Damit ergibt sich die rechte Seite von Gleichung 3-16 den makroskopisch besser erfassbaren Ausdruck  $n \cdot R \cdot T$ , wobei  $n$  die Anzahl der Mole in dem betrachteten Volumen bedeutet.

Mit der Zustandsgleichung lassen sich eine Reihe spezieller Zustandsänderungen beschreiben (vgl. Abb. 3-1):

**Isobar:** Der Druck bleibt konstant, eine Volumenänderung geht linear mit einer Temperaturänderung einher:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{bei } P = \text{constant} \quad [\text{Gl. 3-18}]$$

**Isotherm:** Die Temperatur bleibt konstant (beispielsweise beim sehr langsamen Komprimieren oder Expandieren eines Gases unter Zulassen von Wärmeabfuhr); dann bleibt das Produkt aus Druck und Volumen konstant:

$$P \cdot V = \text{const.} \quad [\text{Gl. 3-19}]$$

Dies ist das **Boyle-Mariotte'sche Gesetz**.

**Isochor:** Das Volumen bleibt konstant, eine Temperaturänderung zieht linear eine Druckänderung nach sich:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{bei } V = \text{constant} \quad [\text{Gl. 3-20}]$$

### 3.2.3 Reale Gase

Bei geringem Volumen bzw. hohem Druck sind sowohl das Volumen der Moleküle gegenüber dem freien Bewegungsraum als auch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen nicht mehr vernachlässigbar, so dass bei beiden Größen der linken Seite von Gleichung 3-15 Zusatzterme entstehen. Ein solches **reales Gas** wird durch die **Van-der-Waals-Gleichung** beschrieben:

$$\left( P + \frac{a \cdot N^2}{V^2} \right) \cdot (V - N \cdot b) = N \cdot k \cdot T \quad [\text{Gl. 3-21}]$$

Der Druck wird also durch Teilchen-Wechselwirkung („Binnendruck“) erhöht, das (freie) Volumen durch das Eigenvolumen der Teilchen („Covolumen“) vermindert;  $a$  und  $b$  sind von der Gasart abhängig.

## 3.3 Wärmetransport

Wärme kann wie jede andere Energieform im Raum transportiert werden. Dafür stehen verschiedene Transportarten zur Verfügung, nämlich Wärmeleitung (Konduktion), Wärmeströmung (Konvektion) und Wärmestrahlung (Radiation).

### 3.3.1 Wärmeleitung

Wärmeleitung bezeichnet den Wärmetransport durch „Weitergeben der Bewegung“ der Teilchen in einem Körper oder Stoff, der fest, flüssig oder gasförmig sein kann. Der **Wärmestrom** ist die in Zeiteinheit transportierte Wärmemenge durch eine Querschnittsfläche  $A$  eines Stoffes mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und dem Temperaturgradienten  $dT/dx$

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad [\text{Gl. 3-22}]$$

Mit Wärmeleitung ist also kein Stofftransport verbunden. Metalle sind gute Wärmeleiter, Flüssigkeiten im Allgemeinen deutlich weniger. Letzteres lässt sich im Labor beobachten, indem man in ein Reagenzglas mit Eiswasser ein Eisstück am Boden (mit Draht) festhält und das Glas im oberen Bereich erhitzt: Das Wasser gelangt oben rasch zum Kochen, ohne dass der Eiswürfel sich auflöst. Auf der Erde profitieren die großräumigen Meeresströme von der schlechten Leitfähigkeit des Wassers: Der Golfstrom transportiert große Wärmemengen nach Europa, ohne unterwegs viel davon zu verlieren.

Gase sind im Allgemeinen noch schlechtere Wärmeleiter. Die isolierende Wirkung von Luft zwischen dem Vogelgefieder, in Thermopane-Scheiben oder in einem Pullover sind hierfür Beispiele.

### 3.3.2 Wärmeströmung

Wärmetransport durch den Transport warmer Materie wird **Wärmeströmung** oder **Konvektion** genannt. Sie kann daher nur in Flüssigkeiten oder Gasen wirken. Für Konvektion, die in der Natur von selbst erfolgt, ist die Ursache stets eine Dichteänderung (z.B. auf Grund von Erhitzen oder Abkühlen). Ein gutes Beispiel ist der Kochtopf, denn über Wärmeleitung dauerte das Erwärmen von Speisen erheblich länger: Die heiße Herdplatte gibt über (gute) Wärmeleitung die Energie an den metallenen Topfboden weiter, dieser erhitzt ebenso die erste Flüssigkeitsschicht darüber, die daraufhin sofort zu steigen beginnt, wobei kühlere unten nachfließt. Es entsteht eine Konvektions-Zirkulation.

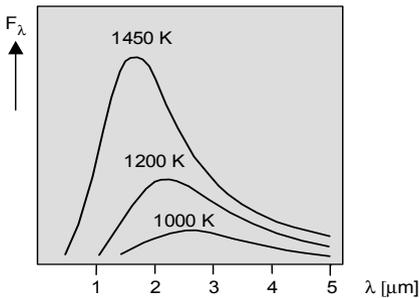
Ein weiteres wichtiges Beispiel ist die Erdatmosphäre; die Konvektion von Luftmassen ist das wichtigste Phänomen zur Steuerung des Klimas.

Konvektion kann auch durch Krafteinwirkung bewerkstelligt werden, wenn sie von selbst zu ineffizient (Heizung im Haus) oder gar nicht zustande käme (Blutkreislauf).

### 3.3.3 Wärmestrahlung

Alle Vorgänge am Erdboden werden durch die Strahlung der Sonne aufrechterhalten: der Erdboden und die Ozeane absorbieren einen Teil der Strahlung (auf diese Weise wird das Wasser erst flüssig gehalten!). Boden und Ozeane erwärmen die Luftschicht darüber, die Konvektion der Luft verteilt die Wärme weiter (Klima). Ohne die Strahlung der Sonne wären das Wasser und die Gase der Luft ausgefroren, es herrschte Weltraumkälte, Leben wäre unmöglich. Es handelt sich also um ein lebenswichtiges Phänomen.

Wärmestrahlung ist ein Teil der elektromagnetischen Strahlung (wie auch das Licht, vgl. Kapitel 2.8.4 und 5.1.1). Sie bewegt sich durch den Raum, ohne ein Medium zu benötigen, andernfalls könnten wir auch die Sonne nicht sehen.



**Abb. 3-2.** Strahlungsstrom  $F_\lambda$  eines schwarzen Körpers in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei verschiedenen Temperaturen

Um die Strahlungsgesetze zu studieren, verwenden wir eine Idealisierung, den **Schwarzen Körper**. Er hat die Eigenschaft, alles an elektromagnetischer Strahlung zu absorbieren, was auf ihn trifft. Dadurch erwärmt er sich und strahlt entsprechend seiner Temperatur wieder ab. Dies bedeutet auch, dass jeder derartige (und auch jeder nicht schwarze) Körper, der eine von Null verschiedene Temperatur besitzt, Strahlung abgibt. Der Schwarze Körper scheint zunächst eine grobe Vereinfachung zu sein, ist aber für eine Reihe von wichtigen Körpern und Stoffen annähernd erfüllt, wie z.B. leuchtende Gase (Sterne), glühende Metalle oder Planetenoberflächen.

Bei einem Schwarzen Körper ist der abgestrahlte **Strahlungsstrom** (gelegentlich auch ungenau Intensität genannt) bei jeder Strahlungsfrequenz nur von seiner Temperatur abhängig (Planck'sches Strahlungsgesetz, dargestellt in Abb. 3-2); integriert über alle Frequenzen ergibt sich der

Gesamt-Strahlungsstrom  $S$ , gemessen in  $\text{Watt/m}^2$  (mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ):

$$\int F_{\nu} d\nu = S = \sigma \cdot T^4 \quad [\text{Gl. 3-23}]$$

Die gesamte **Strahlungsleistung**  $P$  ergibt sich dann als weiteres Integral über die strahlende Fläche  $A$

$$P = \int S \cdot dA \quad [\text{Gl. 3-24}]$$

gemessen in Watt. Somit hängt die Strahlungsleistung eines Schwarzen Körpers nur von seiner Temperatur und der strahlenden Oberfläche ab.

Leitet man die Planck'sche Formel für das Strahlungsgesetz nach der Frequenz ab und setzt die Ableitung gleich Null, so erhält man das **Wien'sche Verschiebungsgesetz**, das (statt der Frequenz die Wellenlänge der Strahlung verwendet) mit der Konstanten  $\zeta = 2,898 \text{ mm K}$  lautet:

$$\lambda_{\max} = \frac{\zeta}{T} \quad [\text{Gl. 3-25}]$$

Für die Sonne (Oberflächentemperatur ca. 6000 K) liegt das Strahlungsmaximum bei 500 nm Wellenlänge (grünes Licht), beim Draht einer Glühlampe (2500 K) bei 1200 nm = 1,2  $\mu\text{m}$  (also bereits im Infrarot), beim Menschen (300 K) bei 10  $\mu\text{m}$  (mittleres Infrarot).

### 3.4 Phasenübergänge

Phasenübergänge beschreiben den Wechsel von Aggregatzuständen (vgl. Kapitel 2.7.1). Insbesondere das Phasenübergangsverhalten von Wasser ist für das Leben auf der Erde von fundamentaler Bedeutung.

#### 3.4.1 Schmelz- und Siedepunkt

Grundsätzlich sind beliebige Übergänge von allen in alle Zustände möglich, hängen aber für jede Substanz in anderer Weise von der Temperatur und dem herrschenden Druck ab (Tabelle 3-1).

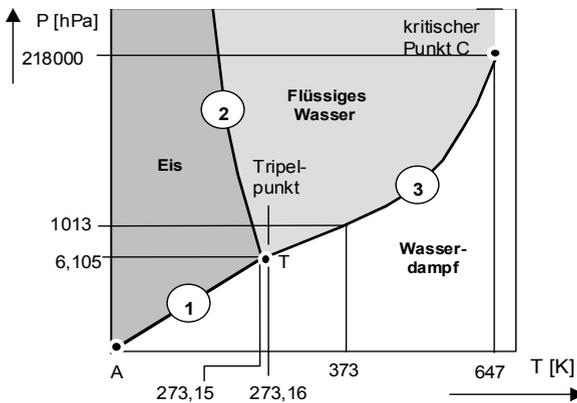
Die Vorgänge kann man in einem Phasendiagramm darstellen, beispielhaft am Wasser (Abb. 3-3). Man erkennt drei Kurvenverläufe, die jeweils verschiedene Zustände abgrenzen. Auf einer solchen Kurve existieren jeweils 2 Phasen im Gleichgewicht. Die Teilkurve 1 vom Ursprung ( $T = 0, P = 0$ ) bis zum Tripelpunkt T ist die **Sublimationskurve**, die Teilkurve 2 die **Schmelzkurve**. Bei Wasser verläuft sie, anders als bei vielen anderen

Stoffen, mit negativer Steigung. Teilkurve 3 stellt die **Verdampfungskurve** dar. Auf Meereshöhe (1013 hPa) ist man gewohnt, dass Wasser bei

**Tabelle 3-1.** Übersicht zu den Zustandsveränderungen der Materie

Phasenübergang	Prozess	Fixpunkt
flüssig → fest	erstarren	Erstarrungspunkt (Gefrierpunkt)
fest → flüssig	schmelzen	Schmelzpunkt
fest → gasförmig	sublimieren	
gasförmig → fest	resublimieren	
flüssig → gasförmig	verdampfen	Siedepunkt
gasförmig → flüssig	kondensieren	Kondensationspunkt

100 °C siedet, aber bereits im Hochgebirge ist eine deutliche Verschiebung des Siedepunkts zu erkennen; evakuiert man einen Raum völlig, so siedet Wasser bereits bei Zimmertemperatur.



**Abb. 3-3.** Phasendiagramm des Wassers

Zwei ausgezeichnete Punkte sind zu erläutern: Im **Tripelpunkt T** existieren alle drei Phasen zusammen im Gleichgewicht, am **kritischen Punkt C** endet die Siedekurve, weil ab hier Flüssigkeit und Dampf die gleiche Dichte besitzen und daher ununterscheidbar werden.

Zum Erreichen des jeweils „dünnere“ Aggregatzustands muss Energie aufgewendet werden, um die Bindung der Atome/Moleküle des Stoffes zu überwinden. Diese Energien werden als **Schmelzwärme** und **Verdampf-**

**fungswärme** bezeichnet. Während des jeweiligen Vorgangs steigt trotz Energiezufuhr die Temperatur des Stoffes so lange nicht weiter an, bis die ganze Menge des betrachteten Stoffes geschmolzen bzw. verdampft ist. Für Wasser nehmen beide Größen recht hohe Werte an, was – besonders bzgl. der Verdampfungswärme – für den thermischen Haushalt der Erdatmosphäre von großer Bedeutung ist: Beim Verdampfen wird der Atmosphäre recht viel Energie entzogen, was die Temperatur der Luft absenkt und zu viel Verdampfung verhindert. Beim Kondensieren wird diese Energie der Luft zugeführt und dadurch die Kondensation wiederum gebremst; somit „moderiert“ die hohe Verdampfungswärme des Wassers die Atmosphärentemperatur.

### 3.4.2 Phasengleichgewichte

Flüssigkeit und Dampf stehen entlang der Verdampfungskurve (auch: Dampfdruckkurve) im Gleichgewicht. Anders ausgedrückt: Dort erreicht der Dampfdruck der Flüssigkeit den Außendruck (z.B. Luftdruck). Es bilden sich Dampfblasen in der Flüssigkeit – zu Gas gewordene Flüssigkeit steigt konvektiv auf und entweicht in den Raum darüber. Aber auch bereits bei niedrigeren Temperaturen können, da die Geschwindigkeiten der Moleküle in der Flüssigkeit statistisch verteilt sind, einige Moleküle die Flüssigkeit verlassen. Wir nennen diesen Vorgang Verdunsten. Es bildet sich ein gewisser Dampfdruck über der Flüssigkeit, der niedriger als der Außendruck ist. Es liegt also nun ein Gasgemisch vor, dessen Partialdrücke sich zum Gesamtdruck über der Flüssigkeit addieren. Natürlich ist das Verhältnis von Partialdruck zum Gesamtdruck gleich dem Verhältnis von Partial-Teilchenzahl zur Gesamt-Teilchenzahl am betrachteten Ort. Im Übrigen ist auch die Luft ein Gasgemisch mit entsprechenden Partialdrücken.

### 3.5 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Wie grenzen sich Temperatur und Wärmemenge voneinander ab?
2. Was versteht man unter „Wärmekapazität“?
3. Was besagt der 2. Hauptsatz der Wärmelehre?
4. Definieren Sie den Begriff Enthalpie.
5. Was versteht man unter dem Begriff adiabatisch?
6. Was ist der Unterschied zwischen einer exothermen und einer exergonischen Reaktion?
7. Wie definiert man ein ideales Gas?
8. Wovon hängt bei einem idealen Schwarzen Körper die Strahlungsleistung ab?

# Elektrizität und Magnetismus

Die Elektrizitätslehre behandelt das Verhalten von Körpern, das durch das Vorhandensein elektrischer Ladung in ihnen verursacht wurde. So wie die Masse für die Mechanik ist hier die elektrische Ladung der zentrale Begriff. Elektrische Ladungen sind an diese Teilchen als Ladungsträger gebunden und gehören zu den fundamentalen Eigenschaften von Materie (vgl. Kapitel 2.1.2). Ladungsträger können unbewegt (Elektrostatik) oder bewegt sein (Elektrodynamik, elektrische Ströme).

Elektrische Ströme haben ausnahmslos die Entstehung von Magnetfeldern zur Folge, die ihrerseits wieder Kräfte auf die Ladungsträger ausüben, was über das Phänomen der Induktion wiederum zur technischen Erzeugung von elektrischem Strom genutzt wird.

## 4.1 Elektrostatik

In der Elektrostatik geht es um Phänomene, bei denen kein stetiger Transport von Ladungsträgern stattfindet, also keine elektrischen Ströme fließen.

### 4.1.1 Ladung und Feld

Die Ursache der elektromagnetischen Wechselwirkung, mit deren Phänomenen sich die Elektrizitätslehre beschäftigt, ist die Existenz von **elektrischer Ladung**. Die Evidenz, dass Materie zumindest teilweise aus Teilchen aufgebaut ist, die u.a. elektrische Ladung besitzen, ist beispielsweise durch Effekte bei galvanischen Elementen bzw. bei der Elektrolyse oder bei radioaktiver Strahlung gegeben.

Wir greifen hier geringfügig auf Kapitel 6 vor: Ladungen sind an Ladungsträger gebunden. Ladungsträger sind zum einen die Elektronen, die sich normalerweise in den Hüllen von Atomen (und Molekülen) befinden, und zum anderen Ionen, das sind Atome, denen (abweichend von ihrem unter Normalbedingungen neutralen Zustand) Elektronen in der Hülle verloren gegangen sind (positiv geladen) oder die hier zu viele Elektronen be-

sitzen (negativ geladen). Ladungsträger können frei beweglich oder fest gebunden sein; im ersten Fall sprechen wir von einem elektrischen Leiter, im anderen von einem Nichtleiter (Isolator).

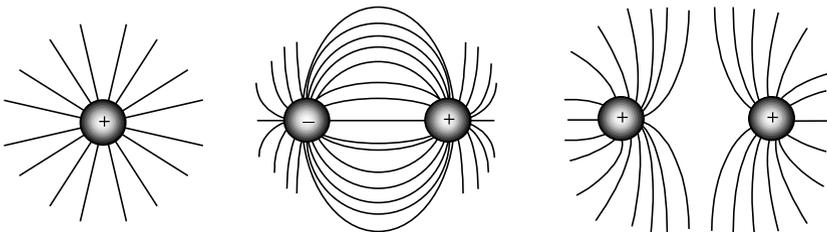
Elektrische Ladung tritt also in zwei verschiedenen Arten auf, die man **positiv** bzw. **negativ** nennt. Außerdem ist Ladung stets portioniert, d.h. gequantelt, tritt also in ganzen Vielfachen der **Elementarladung** auf, die  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C beträgt. Die Maßeinheit ist 1 Coulomb ( $1 \text{ C} = 1 \text{ Amperesekunde A}\cdot\text{s}$  (auch As geschrieben; Vorsicht mit dem Elementsymbol As; zur Definition des Ampere vgl. Kapitel 4.2.1)). Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab, ungleichnamige ziehen sich mit derselben Stärke an. Das elektrische **Kraftgesetz** (wenn sich die Ladungen in keinem Magnetfeld bewegen) ist dem Gravitationsgesetz sehr ähnlich. Diese als **Coulomb-Gesetz** bezeichnete Beziehung lautet

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad [\text{Gl. 4-1}]$$

mit der elektrischen Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante)  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  A s/V m (Einheiten s. unten). Die Kraft, gemessen in Newton (N), ist natürlich wieder ein Vektor in Richtung  $r$ . Wir begnügen uns hier mit der skalaren Darstellung. Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab, ungleichnamige ziehen sich an. So wie jede Masse als gravitative Ladung ein Schwerfeld um sich herum erzeugt (das wir bei der Erde als Schwerebeschleunigung bezeichnet haben), so bewirkt auch jede elektrische Ladung ein **elektrisches Feld**, das analog zum Schwerfeld beschrieben wird (nur skalar betrachtet) mit

$$|\vec{E}| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{r^2} \quad [\text{Gl. 4-2}]$$

( $q_1$  sei hier gleich  $q$ ) mit  $F = q_2 \cdot E$ .



**Abb. 4-1.** Das elektrische Feld einer Punktladung (*links*), zwischen ungleichnamigen (*Mitte*) und zwischen gleichnamigen Ladungen (*rechts*)

Nach „*actio = reactio*“ (Newton’sches Prinzip; vgl. Kapitel 2) erzeugt das Feld der Ladung  $q_1$  die gleiche Kraft auf Ladung  $q_2$  wie das Feld von

$q_2$  auf  $q_1$ . Für ein elektrisches Feld zeichnet man gerne ein Kraftlinienbild (Abb. 4-1), in dem die Richtung einer Linie an jedem Ort die Richtung der Feldwirkung und die Dichte der Linien ihre Stärke bezeichnet. Das radiale Feld einer (Punkt-)Ladung ist räumlich nicht konstant, sondern verdichtet sich zur Ladung hin, es ist also inhomogen; bei homogenen Feldern ist die Feldliniendichte konstant.

#### 4.1.2 Potenzial und Potenzialdifferenz

Die potenzielle Energie im Schwerfeld ist  $E_{pot} = (m \cdot g) \cdot h$ , (d.h. „Kraft mal zurückgelegte Höhe“). Lässt man in diesem Ausdruck die „Ladung“ (hier also die Masse) fort, so erhält man das Schwerpotenzial. In gleicher Weise wird dies auch hier eingeführt:

$$E_{pot} = F \cdot r \quad [\text{Gl. 4-3a}]$$

bzw. (wenn  $F$  nicht konstant)

$$E_{pot} = \int_a^b F \cdot dr = \int_a^b q \cdot E \cdot dr \quad [\text{Gl. 4-3b}]$$

mit der Feldstärke  $E$ . Dies ist identisch mit der Arbeit, wenn die Ladung  $q$  von  $a$  nach  $b$  transportiert wird. Ist am Ort  $a$  auch bereits ein Potenzial vorhanden, so muss man weit genug weggehen, um aus dem potenzialfreien Raum (verschwindende Feldliniendichte) das ganze Potenzial am Ort  $b$  zu erfassen, also modellhaft ins Unendliche. Mit der Forderung, dass das **Potenzial** die potenzielle Energie ohne die transportierte Probeladung darstellt, also

$$E_{pot} = U_{pot} \cdot q \quad [\text{Gl. 4-4}]$$

ergibt sich die Folgerung

$$U_{pot} = \int_{\infty}^r E \cdot dr \quad [\text{Gl. 4-5}]$$

Beschreiben wir mit unserer Ladung  $q$  einen Weg, auf dem sich die Feldliniendichte nicht ändert (z.B. einen Kreis um eine Punktladung), so ist die potenzielle Energie stets dieselbe und die zu verrichtende Arbeit verschwindet. Zwischen zwei Orten  $a$  und  $b$ , in denen das Potenzial endliche Werte besitzt, wird aber i.a. eine Potenzialdifferenz bestehen, die wir als **elektrische Spannung** bezeichnen:

$$U = U_{pot}(a) - U_{pot}(b) \quad [\text{Gl. 4-6}]$$

womit die potenzielle Energie bzw. die zu leistende Arbeit im elektrischen Feld zwischen den Punkten a und b sich ergibt als Produkt aus Spannung und Ladung

$$W = q \cdot U \quad [\text{Gl. 4-7}]$$

Die Einheit der Spannung ist demnach 1 Joule pro Coulomb (1 J/C) und wird zu Ehren des italienischen Physikers Alessandro Giuseppe Volta (1745–1827) Volt (1 V) genannt.

### 4.1.3 Kapazität und Dielektrikum

Zwei Metallplatten stehen sich mit dem Abstand  $d$  parallel gegenüber. Wenn wir die eine davon mit Ladungen versehen („aufladen“), so verteilen sich diese darauf gleichmäßig und es entsteht ein in diesem Fall homogenes elektrisches Feld, d.h. die Feldstärke ist zwischen den Platten konstant. Damit baut sich zwischen den Platten eine Spannung auf. Auf der geladenen Platte sind die Elektronen als Ladungsträger frei beweglich, aber sie können nicht zur anderen Platte überwechseln, da sich zwischen den Platten keine leitende Verbindung, sondern ein Nichtleiter (Luft) befindet. Nach Gleichung 4-5 ist die Spannung im homogenen Feld

$$U = \int_0^d E \cdot dr = E \cdot d \quad [\text{Gl. 4-8}]$$

Diese Anordnung speichert also das aufgebaute Feld und somit die Spannung, man kann sie als **Kondensator** des Feldes bezeichnen. Man sieht leicht ein, dass die Spannung direkt von der Menge von Ladungsträgern abhängt, die man auf die eine Platte gebracht hat ( $q \sim U$ ), mit einer Proportionalitätskonstanten, die von der Anordnung und Größe der Platten sowie dem Material von Platten und Zwischenraum bestimmt ist. Man definiert über

$$q = C \cdot U \quad [\text{Gl. 4-9}]$$

die neue Größe  $C$  als **Kapazität**. Sie wird in Coulomb/Volt gemessen:  $1\text{C/V} = 1$  Farad zu Ehren von Michael Faraday (1791–1867). Die Feldstärke zwischen den Platten ist nun

$$E = U/d = q/C \cdot d \quad [\text{Gl. 4-10}]$$

Die Kapazität des Plattenkondensators ergibt sich aus  $d$  und der Fläche  $A$  der beiden Platten zu

$$C = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad [\text{Gl. 4-11}]$$

wenn der Raum zwischen den Platten leer ist (oder Luft enthält). Ist der Raum zwischen den Platten aber mit einem Nichtleiter, einem **Dielektrikum** gefüllt (ein Leiter würde die Ladungen sofort über beide Platten gleich verteilen und die Spannung ginge auf Null), so wird dieser das Feld schwächen, indem das Feld die nicht freien Ladungsträger im Nichtleiter etwas auseinander zieht (s. Kapitel 4.1.4.). Dies erhöht die Kapazität des Kondensators um den Faktor der **relativen Dielektrizitätskonstanten**  $\epsilon_r$ ; für Glas besitzt sie Werte von 5 bis 10, für Wasser 81.

Schaltet man Kondensatoren parallel, so addiert sich die mögliche Anzahl von Ladungen, die man in der Kette „unterbringen“ kann, also ist

$$C_{ges} = C_1 + C_2 + C_3 + \dots \quad [\text{Gl. 4-12}]$$

Schaltet man sie aber in Reihe hintereinander, so addieren sich die Spannungen an den einzelnen Kondensatoren. Also ist dann wegen  $U = q/C$  nach Gleichung 4-9

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots \quad [\text{Gl. 4-13}]$$

In alten Radiogeräten befand sich zur Senderwahl ein Drehkondensator. Mit dem Senderwahlknopf drehte man die zweite Platte (tatsächlich eine ganze Plattenkaskade) von der ersten weg oder wieder hinzu, wodurch eine stufenlose Kapazitätsänderung und somit die gewünschte Frequenzänderung im Gerät zustande kam (vgl. Kapitel 4.5.4.).

Der zeitliche Ablauf von Laden und Entladen eines Kondensators wird kurz in Kapitel 4.5.3. behandelt.

#### 4.1.4 Polarisation im elektrischen Feld

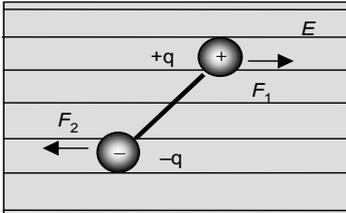
Bringt man einen Isolator in ein elektrisches Feld, so sind die Ladungsträger in ihm nicht gänzlich von ihrem Platz weg bewegbar. Es kommt aber dennoch zu einer leichten Auslenkung und damit zu einer Schwächung des äußeren Feldes, da diese Auslenkung ein inneres (dem äußeren entgegengesetztes) Feld aufbaut. Dies wird als **Polarisation** bezeichnet. Bei Atomen und Molekülen mit symmetrischer Ladungsverteilung verschwindet diese wieder, wenn das Feld abgeschaltet wird (Verschiebungspolarisation).

Es gibt Stoffe, deren Moleküle von vornherein eine asymmetrische Verteilung der Elektronen besitzen (gutes Beispiel: Wasser). Dann besitzen die Moleküle ein permanentes elektrisches Dipolmoment, das sich bei einem einfachen Hantel-Molekül (Länge  $l$ ) mit zwei verschiedenen Ladungen am Ende einfach darstellt als

$$\vec{m} = q \cdot \vec{l} \quad [\text{Gl. 4-14}]$$

an dem das äußere Feld ein Drehmoment ausübt (Abb. 4-2).

$$\vec{M} = \vec{m} \times \vec{E} \quad [\text{Gl. 4-15}]$$



**Abb. 4-2.** Auf einen Dipol wirkende Kräfte  $F$  im elektrischen Feld  $E$

Bringt man dagegen einen Leiter mit frei beweglichen Elektronen in ein elektrisches Feld, so zieht die (relativ zur anderen) positiv geladene Feldseite die Elektronen an, die negative stößt sie ab, und zwar so lange, bis das dadurch erzeugte interne Feld entgegengesetzt gleich dem äußeren Feld ist (**Influenz**). Damit verschwindet im Inneren des Leiters die resultierende Feldstärke; dies ist auch der Fall, wenn der leitende Körper hohl ist: man hat einen **Faradayschen Käfig**.

## 4.2 Gleichstrom

Ladungstransport erfolgt über den Transport von Ladungsträgern, z.B. Elektronen im leitenden Draht. Ladungstransport bezeichnet man als elektrischen Strom. Ist die Richtung des Transports konstant, handelt es sich um Gleichstrom.

### 4.2.1 Elektrischer Strom

Bewegt man elektrische Ladungsträger, so erzeugt man einen elektrischen Strom

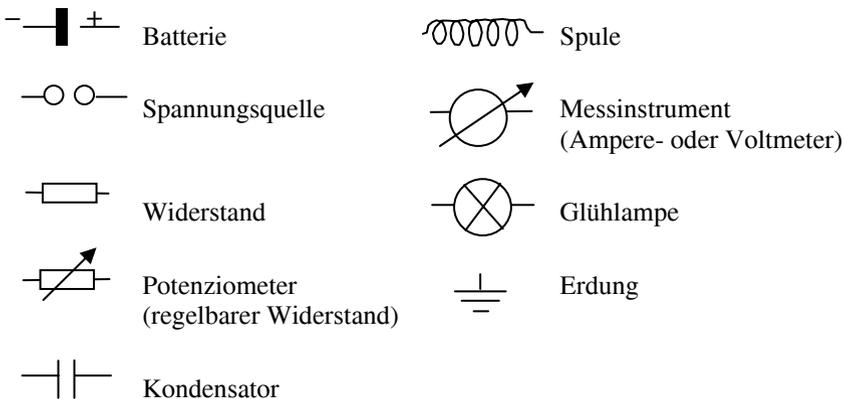
$$I = \frac{dq}{dt} \quad [\text{Gl. 4-16}]$$

dessen Stärke in Ampere (1 A) gemessen wird; nach Gleichung 4-16 ist  $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$ . Da die Stromstärke als Basiseinheit im SI-System definiert wurde (s. Kapitel 1), wird die Ladung als abgeleitete Größe über den Strom definiert:  $1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ A s}$ .

Wie in einem Wasserkreislauf benötigt ein Stromfluss eine Fortbewegungsmöglichkeit (eine „Röhre“) und einen Antrieb. Die „Röhre“ ist hier ein Leiter (z.B. Metalldraht), der die freie Beweglichkeit der Ladungsträger ermöglicht, der Antrieb ist die elektrische Spannung (analog dem Gefälle im Wasser) als Potentialdifferenz zwischen einem Plus- und einem Minuspol. Stromfluss ist prinzipiell in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen möglich.

Elektrischer Strom kann nur dann fließen, wenn ein Stromkreis geschlossen ist, andernfalls bleibt zwar die Spannung erhalten, es fließen aber keine Ladungsträger. Die technische Stromrichtung wurde offiziell festgelegt „vom Plus- zum Minuspol“, obwohl im gebräuchlichsten Fall von Stromfluss (in Metallen) nur die Elektronen beweglich sind und sich genau entgegengesetzt bewegen. Der Beginn eines Stromflusses setzt nach dem Einschalten mit Lichtgeschwindigkeit ein, die Ladungsträger selbst driften aber nur sehr langsam durch den Draht ( $< 1 \text{ mm/s}$ ).

Abbildung 4-3 zeigt die in der Darstellung eines elektrischen Stromkreises gebräuchlichen Symbole.



**Abb. 4-3.** Symbole für elektrische Schaltungen

### 4.2.2 Widerstand

Ganz in Analogie zu Flüssigkeitsströmen ist die Menge an Strom, die fließt, abhängig vom Gefälle und vom Fließwiderstand (z.B. Rohrquerschnitt); elektrischer **Widerstand** wird definiert als

$$R = \frac{U}{I} \text{ bzw. } U = R \cdot I \quad [\text{Gl. 4-17}]$$

Dies ist im Übrigen nicht (!) das **Ohm'sche Gesetz**, wie vielfach falsch zu lesen ist, denn dieses lautet schlicht  $R = \text{const.}$ , womit sich im Diagramm von Strom gegen Spannung (auch Kennlinie genannt) eine Gerade ergibt, deren Steigung gerade  $R$  bestimmt. Die Einheit des Widerstandes ist 1 Ohm ( $1 \Omega = 1\text{V/A}$ ). Der Kehrwert dieses Wertes ist die **Leitfähigkeit**, gemessen in Siemens (S).

Der Widerstand setzt sich aus einem materialspezifischen Anteil und geometrischen Größen des Strom führenden Körpers (Länge  $l$ , Querschnittsfläche  $A$ ) zusammen:

$$R = \sigma \cdot \frac{l}{A} \quad [\text{Gl. 4-18}]$$

mit dem spezifischen Widerstand  $\sigma$ . Dieser ist für Metalle sehr klein, sie werden daher auch als **Leiter** bezeichnet. Aus solchen Leitern bestehen die Verbindungsleitungen zwischen einer Spannungsquelle und den elektrischen Bauteilen, in denen der Strom genutzt wird (Glühlampe, Heizdraht, etc.). Bis zu diesem Bauteil wird von beiden Seiten die Spannung aufrechterhalten, an den Leitungen fällt (im Idealfall) keine Spannung ab. Das bedeutet aber, dass die gesamte Spannung an den im Stromkreis befindlichen Widerständen abfallen muss.

Nichtleiter werden auch als **Isolatoren** bezeichnet, da sie dazu verwendet werden, elektrisch leitende Teile voneinander zu isolieren (z.B. die Umhüllung von Leitungen).

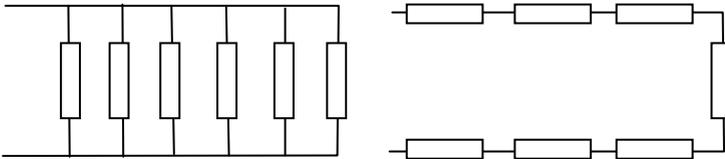
**Halbleiter** besitzen die Eigenschaft, dass die Anzahl der zur Leitung zur Verfügung stehenden Ladungsträger von den Betriebsbedingungen abhängen (vgl. Kapitel 4.3.1), z. B. von der Stromrichtung (z.B. bei der Diode, die eine Durchlass- und eine Sperr-Richtung besitzt), der Temperatur oder der Lichteinstrahlung (Photoresistor). Halbleiter, deren Materialien (z.B. Germanium, Silizium) zur Verbesserung ihrer Funktion z.T. geringfügig mit anderen Atomsorten „dotiert“ werden, sind aus der Elektronik nicht mehr wegzudenken.

Auch Spannungsquellen sind nicht völlig widerstandsfrei, sonst wäre es möglich, beliebig hohe Ströme aus ihnen fließen zu lassen, ohne dass die Spannung nachließe. Man kennt das von einer Batterie, deren Spannung (ohne Belastung: Leerlaufspannung  $U_0$ ) bei hoher Stromentnahme ein-

bricht (bei Belastung: Klemmenspannung  $U$ ). Diesen Widerstand nennt man **Innenwiderstand**; bei Stromentnahme fällt die nutzbare Klemmenspannung um den Betrag  $U_i = R_i \cdot I$  ab:

$$U = U_0 - R_i \cdot I \quad [\text{Gl. 4-19}]$$

Da  $U_i$  von  $I$  abhängt, ist die Klemmenspannung stets vom Strom abhängig, den man fließen lässt. Beim maximalen Strom, der fließen kann, ist  $R_i$  der einzige Widerstand im Kreis, dieser Strom ist der **Kurzschlussstrom**, den die Elemente im Stromkreis i.a. nicht sehr lange aushalten (daher die Sicherungen in den Häusern/Geräten, um den Strom auf ein unschädliches Maß zu begrenzen).

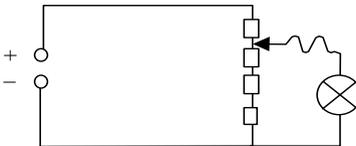


**Abb. 4-4.** Parallelschaltung (links) und Reihenschaltung (rechts) von Ohm'schen Widerständen

Widerstände können hintereinander in Reihe (**Serienschaltung**) oder in einer Verzweigung parallel (**Parallelschaltung**) im Stromkreis auftreten (Abb. 4-4). Im ersten Fall addieren sich die Widerstände zum Gesamtwiderstand, der Strom ist überall gleich und die Gesamtspannung fällt anteilmäßig einzeln an ihnen entsprechend ihrer Beträge ab:

$$R_{ges} = R_1 + R_2 + \dots \quad [\text{Gl. 4-20}]$$

Dies kann zu einer Potenziometer-Schaltung genutzt werden, in der die abgegriffene Spannung steigt, je mehr Widerstand abgegriffen wird (Abb. 4-5).



**Abb. 4-5.** Potenziometerschaltung für eine Glühlampe

Im zweiten Fall verzweigt sich der Gesamtstrom in die Teilarme, und es fließt natürlich genau so viel Strom in die Verzweigung hinein wie aus ihr hinaus. Es müssen also die Teilströme addiert werden; weil an jedem Teilwiderstand die volle Spannung anliegt, ergibt sich

$$I = I_1 + I_2 + \dots = \frac{U_{ges}}{R_1} + \frac{U_{ges}}{R_2} + \dots \quad [\text{Gl. 4-21a}]$$

und somit

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots \quad [\text{Gl. 4-21b}]$$

### 4.2.3 Elektrische Energie und Leistung

Aus Gleichung 4-4, mit der wir das Potenzial und daraufhin die Spannung als Potenzialdifferenz definiert hatten, ergibt sich die elektrische Energie aus der Spannung

$$E_{el} = q \cdot U = I \cdot t \cdot U \quad [\text{Gl. 4-22}]$$

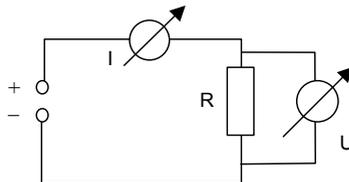
gemessen in Joule (wie üblich). Daraus leitet man sofort die elektrische Leistung ab als Quotient aus Energie und Zeit (wie in der Mechanik):

$$P = \frac{dE}{dt} = \frac{d(I \cdot t \cdot U)}{dt} = U \cdot I \quad [\text{Gl. 4-23}]$$

zu jedem Zeitpunkt  $t$  gemessen in Watt ( $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ ), ebenfalls wie in der Mechanik. Damit ergibt sich für die Energie wiederum die Umformung  $1 \text{ J} = 1 \text{ Ws}$ , im Alltag ist allerdings eher die Einheit Kilowattstunde ( $1 \text{ kWh}$ ) in Gebrauch, in der auch die Verwendung elektrischer Energie im Stromzähler gemessen wird. Es sei wie in Kapitel 2 und 3 darauf hingewiesen, dass auch elektrische Energie nicht „verbraucht“, sondern lediglich umgewandelt wird (im Haushalt in Wärme, mechanische Arbeit, Licht); die gekoppelte Messung von Stromstärke und Zeit ist nach Gleichung 4-22 hierfür ein Maß – die Spannung bleibt ja konstant.

### 4.2.4 Strom- und Spannungsmessung

Strom und Spannung werden im Allgemeinen mit Drehspulinstrumenten oder digitalen Messinstrumenten gemessen. Auf die Arbeitsweise ersterer wird in Kapitel 4.4.2 hingewiesen, digitale Instrumente werden in diesem Rahmen hier nicht behandelt.



**Abb. 4-6.** Elektrischer Stromkreis mit Messung von Strom und Spannung

Bei der Strommessung muss das Instrument selbst vom zu messenden Strom durchflossen werden (ähnlich wie bei einer Wasseruhr), es muss al-

so in Reihe mit den anderen Elementen des Stromkreises geschaltet werden (Abb. 4-6). Es darf dabei nur einen sehr kleinen **Innenwiderstand** besitzen, andernfalls würde das Messgerät den Strom selbst maßgeblich verändern.

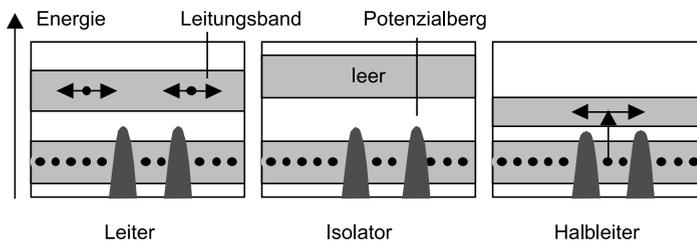
Bei der Spannungsmessung ist die Aufgabe, die an einem Element (oder mehreren) abfallende Spannung zu ermitteln. Das Instrument muss daher parallel zu dem Element (oder mehreren) geschaltet werden und darf dabei von keinem maßgeblichen Strom durchflossen werden, da es sonst selbst eine Strombrücke und somit eine unzulässige weitere Verzweigung des Stromkreises darstellte.

## 4.3 Leitungsarten

Elektrische Ströme benötigen ein leitendes Medium. Dies kann ein Festkörper sein (z.B. metallischer Draht), aber auch eine Flüssigkeit oder ein Gas. Hier sollen zunächst die Leitungsmechanismen in leitenden Stoffen erläutert werden.

### 4.3.1 Leitung in Festkörpern

Bei einzelnen Atomen sind die Energiezustände der Elektronen diskret, man sagt auch dass die Elektronen sich nur auf festen Bahnen bewegen können (vgl. Kapitel 6). In Festkörpern, die vielfach Kristallstruktur besitzen, verschmieren sich diese festen Niveaus im Verband sehr vieler Atome zu Energiebändern (Abb. 4-7), in denen sich Elektronen entweder frei bewegen (Leiter) oder fest an ihren Plätzen verbleiben (Halbleiter, Nichtleiter). Das oberste Band heißt **Leitungsband**, bei Metallen ist es mit einigen (bei weitem nicht allen!) Elektronen besetzt, die dann durch ihre freie Beweglichkeit gerade die Leitfähigkeit ausmachen. Das darunter liegende Energieband heißt **Valenzband**, das vom Leitungsband energetisch unterschiedlich weit entfernt liegen kann; der Energiebereich zwischen den Bändern ist leer (keine erlaubten Zustände; Abb. 4-7).



**Abb. 4-7.** Im Festkörperkristall sind die Energieniveaus der Elektronen zu Bändern verschmiert. Die Potentialberge der Kristallgitter-Atomrümpfe unterbinden eine freie Elektronenbeweglichkeit

Liegt das Valenzband dicht unter dem Leitungsband, so können durch Energiezufuhr (z.B. durch Wärme, Licht etc.) einige Elektronen hinauf gehoben werden und dann den Körper (etwas) leitend machen, der Körper ist ein **Halbleiter**. Bei Isolatoren ist das Valenzband zu weit vom Leitungsband entfernt als dass letzteres bevölkert werden könnte. Im Leitungsband driften die Elektronen durch das Kristallgitter, das auf sie Kräfte ausübt, was die Driftgeschwindigkeit sehr langsam werden lässt.

Die Bandstruktur ist für jede Substanz anders. Bringt man daher zwei verschiedene Leiter (Metalle) in Kontakt, so werden aufgrund der unterschiedlichen Energieniveaus der Leitungsbänder frei bewegliche Elektronen aus dem Metall mit dem höher gelegenen Leitungsband in das andere Metall mit niedrigerer Leitungsband-Energie wandern (wie Wasser aus einem höher gelegenen Rohr in ein niedrigeres Bassin). Dadurch wird das eine Metall gegenüber dem anderen negativ geladen, es entsteht eine Spannung, die **Kontaktspannung**. Diese wird so lange ansteigen, bis das elektrische Feld, das hierbei in der Umgebung der Kontaktstelle entsteht, eine weitere Wanderung unterbindet.

Führt man nun zwei unterschiedliche Metalle (als Drähte) zu einer Leiterschleife zusammen, so entsteht an beiden Kontaktstellen die gleiche Spannung, nur jeweils entgegengesetzt gepolt, die Spannungen ergeben zusammen null. Da allerdings die Kontaktspannung temperaturabhängig ist, wird dann eine Gesamtspannung übrig bleiben, wenn man die eine der beiden Kontaktstellen erhitzt. Da die Spannung in einem gewissen Bereich linear von der Temperatur abhängig ist, kann man diesen Effekt gut zur Temperaturmessung verwenden (Thermoelement, vgl. auch Peltier-Element).

### 4.3.2 Leitung in Flüssigkeiten

In Flüssigkeiten sind die Teilchen nicht in einem Gitter organisiert, sondern frei beweglich; es gibt also auch keine Bänderstruktur, Atome und Moleküle behalten ihre Elektronen für sich. Allerdings ist eine Flüssigkeit in der Lage, Substanzen zu lösen und ihre Moleküle dabei in Ionen aufzuspalten. Beim Kochsalz lässt sich das Geschehen gut verdeutlichen: NaCl wird in Wasser in Natrium (Na) und Chlor (Cl) aufgespalten, wobei in Lösung das Cl sehr stark bestrebt ist, seine letzte (normalerweise unvollständig besetzte) Elektronenschale voll zu besetzen (vgl. Kapitel 6.1) und dabei dem Na sein mit nur schwacher Bindung ausgestattetes Außen-Elektron wegnimmt. Das Ergebnis ist, dass in der Lösung die Atome Na und Cl nun nicht mehr elektrisch neutral, sondern elektrisch geladen und

somit zu Ionen geworden sind:  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  (vgl. Kapitel 8). Nun hat die Lösung also freie (!) Ladungsträger und ist somit elektrisch leitend, sie ist ein **Elektrolyt**.

Wird nun über zwei Elektroden eine Spannung in der Flüssigkeit angelegt, so wandern die positiv elektrisch geladenen Atome zum Minuspol, die negativ geladenen zum Pluspol; die Wandernden werden daher **Ionen** genannt (griech. *iénai* = gehen, wandern), erstere **Kationen** (wandern zur Kathode), letztere **Anionen** (wandern zur Anode). Weil die Ionen durch die dicht liegenden Teilchen der Flüssigkeit eine Reibungskraft erfahren, erreicht ihre Wandergeschwindigkeit einen feldabhängigen (spannungsabhängigen) konstanten Endwert.

An der positiven Elektrode (Kathode) geben die Kationen ihre Elektronen an den Stromkreis ab und werden neutral, die Anode tritt die Elektronen an die positiven Anionen ab und diese werden ebenfalls neutral. Man hat also die Ionen elektrisch getrennt, also eine **Elektrolyse** durchgeführt, die man als endotherme Reaktion bezeichnen kann. Die zur Neutralisierung und Abscheidung an der Elektrode nötigen Ladungsmenge für ein mol von Teilchen ist die Avogadro-Zahl  $N_A$  (vgl. Kapitel 3.2.2) multipliziert mit der Elementarladung  $e$  und der Wertigkeit  $Z$  des zu neutralisierenden Ions (Anzahl der Ladungen, um ein Teilchen zu neutralisieren):

$$\sum q_i = Z \cdot e \cdot N_A = Z \cdot F \quad [\text{Gl. 4-24}]$$

wobei  $F$  die **Faraday-Konstante** genannt wird (dieses Gesetz war vor der Avogadro-Zahl bekannt), sie beträgt 96 485 C/mol.

Taucht man zwei verschiedene Metallstäbe (z.B. Kupfer Cu und Zink Zn) in einen Elektrolyten (z.B. Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , diese bildet  $2\text{H}^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  Ionen), so kann man zwischen den Stäben eine Potenzialdifferenz (Spannung) feststellen, wobei das (elektrochemisch) gemäß der elektrochemischen **Spannungsreihe** (vgl. Kapitel 11) unedlere Metall den Minuspol darstellt. Verbindet man die Stäbe leitend, so ergibt sich ein Stromfluss, wobei der unedlere Stoff langsam aufgelöst wird (Zn geht als Ion in Lösung und bildet mit überschüssigem  $\text{SO}_4^{2-}$  ausfallendes  $\text{ZnSO}_4$ , die Elektronen neutralisieren am Cu-Stab  $\text{H}^+$ -Ionen). Eine solche Anordnung ist ein **galvanisches Element**. Auf diesem Prinzip beruhen Batterien und Akkumulatoren (bei letzteren wird der Auflösungsprozess durch Elektrolyse (Aufladen) wieder rückgängig gemacht).

Wird das galvanische Element durch eine semipermeable Wand (oder Membran) geteilt, die nur kleine Ionen durchlässt, so kann sich auch bei gleichen und inerten Elektroden eine Potenzialdifferenz zwischen beiden Halbräumen durch selektive Ionenwanderung aufbauen. Solche Prozesse spielen bei Zell-Membranen eine entscheidende Rolle.

### 4.3.3 Leitung in Gasen

Gase sind im Allgemeinen elektrisch neutral und daher nicht leitend. Durch hochenergetische Strahlung oder durch Stöße mit Ladungsträgern, die unter Hochspannung beschleunigt werden, oder mit anderen Gasteilchen bei hohen Temperaturen (Sonneninneres) können jedoch aus den Elektronenhüllen der Gasmoleküle bzw. -atome Elektronen herausgeschlagen werden (das Gas wird **ionisiert**), so dass die Teilchen des Gases nun geladen und außerdem freie Elektronen vorhanden sind, wir sprechen dann vom Aggregatzustand eines **Plasmas**. Auch im Inneren von Leuchtstoffröhren finden wir das Gas als Plasma vor, das bei der Rekombination (d.h. dem Wiedereinfangen des Elektrons) Energie in Form von Strahlung abgibt. Plasmen leiten wegen der Beweglichkeit der Ladungsträger elektrischen Strom gut.

### 4.3.4 Freie Elektronen

Freie Elektronen lassen sich durch vier verschiedene Prozesse erzeugen:

- Die **Ionisation** wurde in Kapitel 4.3.3 behandelt.
- Bei der **Feldemission** wird ein Körper, im Allgemeinen ein Metall, in ein sehr hohes elektrisches Feld gebracht, das die potenzielle Energie (Bindungsenergie) der äußeren Elektronen vermindert, so dass einzelne Elektronen den Körper ganz verlassen und im elektrischen Feld beschleunigt werden können.
- Bei der **Glühemission** wird ein Metalldraht so erhitzt, dass den Leitungs-Elektronen genug Energie zugeführt wird, um das Metall zu verlassen. Mit Hilfe eines (hier i.a. viel schwächeren) elektrischen Feldes können dann die Elektronen in eine bestimmte Richtung abgelenkt werden, wobei der Glühdraht die Kathode der Elektronenbewegung ist. Je nach Anwendung wird die Anode geformt, in deren Richtung die Elektronen fliegen. Bei der Braun'schen Röhre (Fernseher, Oszilloskop) ist die Anode prinzipiell als Ring ausgebildet, sodass die meisten Elektronen hindurch und danach weiter fliegen, um auf einen Schirm zu prallen, der so beschichtet ist, dass die Substanz beim Aufprall der Elektronen einen Lichtblitz abgibt. Durch geeignete Felder (Kondensatoren) werden die Elektronen zu einem Strahl gebündelt, der zeitabhängig abgelenkt werden kann.
- Photozellen arbeiten mit dem **Photoeffekt** (vgl. auch Kapitel 5.1.2), bei dem durch Licht, das in einen evakuierten Kolben fällt, aus einem darin befindlichen Feststoff, i.a. einem Halbleiter,

Elektronen heraus geschlagen werden, wobei die Energie des Lichts (vgl. Kapitel 5.1.1) mindestens der Ablösearbeit des Elektrons entsprechen muss. Durch eine angelegte Spannung fliegen die Elektronen von der Photokathode zur Anode, einem Draht, der aus dem Kolben herausführt, wo sie dann einer Messapparatur zugeführt werden. Der gemessene Strom ist der Lichtmenge proportional, die auf die Anode fällt.

## 4.4 Magnetfelder

Im Jahre 1820 entdeckte Hans Christian Ørsted (1777–1851), dass ein vom Strom durchflossener Leiter um sich herum ein Magnetfeld bildet. Heute weiß man, dass Magnetfelder ausschließlich (!) durch Ladungstransport, also elektrische Ströme erzeugt werden. Magnetfelder und elektrische Ströme stehen also in ursächlichem Zusammenhang. Außerdem erzeugen veränderliche Magnetfelder elektrische Spannungen (Induktion), was man zur technischen Bereitstellung elektrischer Energie nutzt.

### 4.4.1 Magnetfelder von Strömen

Genau wie das elektrische Feld lässt sich auch ein Magnetfeld mit Feldlinien bildlich darstellen (Abb. 4-8). Ein Maß für die Stärke des Magnetfeldes ist die **magnetische Flussdichte**  $B$ , gemessen in Tesla ( $1 \text{ T} = 1 \text{ Vs/m}^2$ ); diese Größe wird oft auch unsachgemäß als Feldstärke bezeichnet. Doch die **magnetische Feldstärke**  $H$  steht mit der Flussdichte in folgender Beziehung:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H} \quad [\text{Gl. 4-25}]$$

$H$  gemessen in A/m, wobei  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante ( $1,26 \cdot 10^{-6} \text{ V s/A m}$ ) und  $\mu_r$  die (dimensionslose) Permeabilität eines Stoffes ist, wenn man das Magnetfeld in Materie und nicht im Vakuum (bzw. Luft) betrachtet.  $B$  steht sozusagen für das „gesamte Magnetfeld“,  $H$  ist sozusagen das stoffunabhängige „reine Feld“. Die Richtung beider Vektoren liegt parallel zu den Feldlinien.

Bei einem **geradlinigen Leiter** sind die Magnetfeldlinien konzentrische Kreise um den Leiter. Die Flussdichte ergibt sich aus der konstanten (!) Stromstärke  $I$  und dem Abstand  $r$  vom Leiter als Folge des Durchflutungsgesetzes (das hier nicht behandelt wird) zu

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \frac{I}{2\pi \cdot r} \quad [\text{Gl. 4-26}]$$

Ihre Richtung lässt sich mit der rechten Hand darstellen: Umfasst man den Leiter wie eine Stange mit vier Fingern, den Daumen in die (technische) Stromrichtung gestreckt, so weisen die 4 Finger in die Feldrichtung (Abb. 4-9).

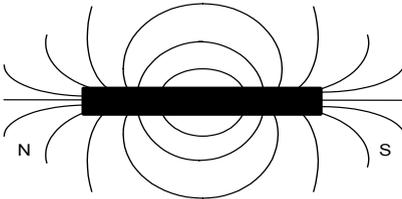


Abb. 4-8. Magnetfeldlinien eines Stabmagneten

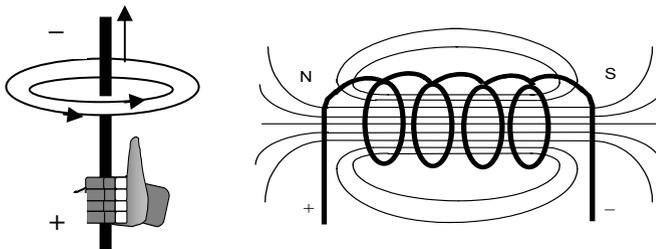


Abb. 4-9. Magnetfelder eines geraden stromdurchflossenen Leiters (*links*) und einer stromdurchflossenen Spule (*rechts*)

Mit dieser Hilfe lässt sich dann auch das Magnetfeld einer Leiterschleife verstehen und darüber hinaus auch das einer Spule, die aus  $n$  Leiterschleifen besteht (vgl. Abb. 4-9). Bereits die **Leiterschleife** bildet im Fernfeld ein Dipolfeld aus, das senkrecht auf der Schleifenfläche steht. Das Feld einer langen zylindrischen **Spule** als Überlagerung der Felder vieler Leiterschleifen ähnelt stark dem eines Stabmagneten, es ist ein Dipolfeld, im Innern der Spule (nahezu) homogen. Die Feldstärke im Innern der Spule mit der Länge  $l$ , der Windungszahl  $n$  und der Stromstärke  $I$  hat den Wert (vgl. Gleichung 4-26):

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \frac{n}{l} \cdot I \quad [\text{Gl. 4-27}]$$

Eine solche Spule stellt einen **Elektromagneten** dar, dessen Stärke sich durch einen in die Spule hinein geschobenen Weicheisenkern mit hoher Permeabilität  $\mu_r$  enorm verstärken lässt. Elektromagneten finden in der Technik reichlich Anwendung, z.B. Relais, Lautsprecher, Klingel etc.

Magnetfelder haben stets geschlossene Feldlinien, Magnete sind stets Dipole. Das ist leicht zu beobachten, wenn man einen magnetisierten Draht durchschneidet und in immer kleinere Stücke zerteilt: es bleiben

stets kleine vollständige Dipolmagnete, man kann magnetische Pole nicht trennen. Dies ist eine Folge ihrer Entstehung durch Bewegung elektrischer Ladungen, es gibt keine magnetischen „Ladungen“ (Monopole), das Magnetfeld ist stets quellenfrei.

#### 4.4.2 Magnetische Kraft, Drehmoment

Die elektrische Kraft zwischen Ladungen wird durch das Coulomb-Gesetz beschrieben (Gleichung 4-1). Sie wirkt auch auf nicht bewegte Ladungsträger. Eine weitere Kraftwirkung auf Ladungsträger, die **Lorentz-Kraft**, ergibt sich, wenn diese in einem Magnetfeld bewegt werden (Geschwindigkeit  $v$ ):

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad \text{bzw. als Betrag } F = q \cdot v \cdot B \cdot \sin \alpha \quad [\text{Gl. 4-28}]$$

wobei  $\alpha$  der Winkel ist, den Magnetfeld- und Bewegungsrichtung einschließen. Die Lorentz-Kraft wirkt senkrecht zur Bewegungsrichtung, das Vektorsystem lässt sich mit den ersten drei je zueinander senkrecht abgepreizten Fingern der rechten Hand verdeutlichen: Der Daumen zeigt in Bewegungsrichtung einer positiven Ladung, der Zeigefinger in Feldrichtung (von Nord- zum Südpol), der Mittelfinger in Krafrichtung.

In einem Strom durchflossenen Leiterstück der Länge  $l$  bewegen sich die Ladungen mit (konstanter) Driftgeschwindigkeit. Mit der Beziehung Geschwindigkeit = Weg pro Zeit (s. Kapitel 2.2.2) wird  $q \cdot \vec{v} = l \cdot \vec{I}$  und damit aus Gleichung 4-28

$$\vec{F} = l \cdot \vec{I} \times \vec{B} \quad [\text{Gl. 4-29}]$$

Dies ist die Kraft, die ein Magnetfeld auf das Leiterstück ausübt. Daraus folgt, dass zwei Leiterstücke, die nebeneinander parallel verlaufen, sich gegenseitig im Feld des jeweils anderen anziehen (Ströme parallel gerichtet) oder abstoßen (Ströme antiparallel gerichtet).

Das Dipolmoment einer Strom durchflossenen Spule lässt sich mit ihrer Querschnittsfläche  $A$ , der Stromstärke  $I$  und der Windungszahl  $n$  ausdrücken:

$$\vec{m} = n \cdot I \cdot \vec{A} \quad [\text{Gl. 4-30}]$$

wobei der Vektor  $\vec{A}$  den Betrag der Fläche und die Richtung der Flächennormalen hat. In einem äußeren (weiteren) Magnetfeld wirkt dann auf den „Magneten“ der Spule ein Drehmoment

$$\vec{M} = \vec{m} \times \vec{B} \quad [\text{Gl. 4-31}]$$

In einem **Elektromotor** wird elektrische Energie in mechanische Arbeit verwandelt, es handelt sich also um eine Maschine. Hier sind im Allgemeinen sowohl der Rotor (Anker) als auch der Stator (Stehfeld) als Elektromagneten ausgelegt. Das durch Stromfluss erzeugte Feld des Stators übt auf das des Rotors ein Drehmoment aus, das so lange wirkt, bis beide Magnetfelder parallel gerichtet sind und je ein Nord- auf einen Südpol ausgerichtet ist. Dann würde der Motor stehen bleiben, eine geschickte Umpolung der Stromzuführung (Kollektor) sorgt allerdings sofort wieder für ein abstoßendes Drehmoment, bis die Felder beider Elektromagneten senkrecht zueinander stehen, und daraufhin wieder anziehendes Drehmoment bis zur Feldparallelität. Auf diese Weise kommt es zu dauerhafter Drehung.

Analoge (Zeiger-)Messinstrumente für Strom/Spannung haben ebenfalls eine drehbare Spule, auf die im Feld eines Magneten ein vom Stromfluss abhängiges Drehmoment wirkt, das durch eine Spiralfeder kompensiert wird. Der an der Spule befindliche Zeiger schlägt entsprechend aus.

### 4.4.3 Magnetismus

Grundsätzlich stellen wir noch einmal fest, dass jeder Magnetismus durch elektrische Ströme zustande kommt, nichts anderes kann Magnetfelder erzeugen. Dies ist auch bei einem Permanentmagneten der Fall, hier sind es (verlustfrei fließende) atomare Ringströme, die dauerhaft im Stoff vorhanden sind.

Da jedwede Materie aus Teilchen aufgebaut ist, die elektrische Ladung tragen, hat Materie auch stets magnetische Eigenschaften. Diese wird durch die bereits eingeführte **relative Permeabilität** beschrieben, die sehr unterschiedliche Werte annehmen kann.

#### **Diamagnetismus**

Grundsätzlich haben alle Stoffe diamagnetische Eigenschaften, die relative Permeabilität liegt knapp unter 1 und ist temperaturunabhängig. Rein diamagnetische Stoffe zeigen kein permanentes magnetisches Dipolmoment; es werden aber im Stoff durch ein äußeres Feld Ringströme induziert (Induktion: s. Kapitel 4.4.4), deren magnetisches Dipolmoment so gerichtet ist, dass die Materie vom äußeren Feld abgestoßen wird, d.h. die magnetische Flussdichte ist in einem mit solcher Materie gefüllten Feld etwas geringer als ohne.

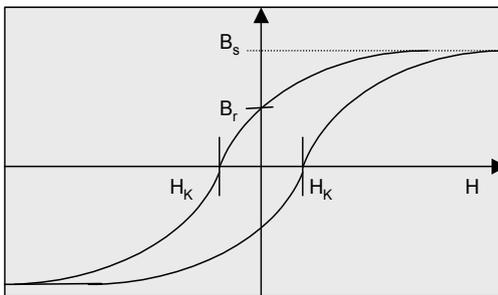
#### **Paramagnetismus**

Paramagnetische Stoffe besitzen ein permanentes magnetisches Dipolmoment; es fließen Ampere'sche Ringströme im Stoff, verursacht durch asymmetrische Elektronenhüllen der Atome, die im äußeren Feld ausgerichtet

werden und das Feld leicht verstärken (Permeabilität etwas über 1). Hohe Temperatur kann diese Ausrichtung allerdings stören oder zerstören, Paramagnetismus ist also temperaturabhängig.

### Ferromagnetismus

Grundsätzlich kann dies nur bei Metallen angetroffen werden. Es gibt nur ganz wenige Stoffe, die ferromagnetisch sind: außer Speziallegierungen sind dies Eisen, Nickel und Kobalt. Die Permeabilität kann riesige (positive) Werte bis zu  $10^4$  erreichen (in Legierungen sogar bis zu  $3 \cdot 10^5$ ). In diesen Stoffen existieren bereits kleine Areale mit ausgerichteten Dipolen, die **Weiß'schen Bezirke**. Im äußeren Feld klappen dann alle diese Bezirke einheitlich in die Feldrichtung. Ferromagnetismus ist temperaturabhängig. Heizt man ein magnetisiertes Stück Eisen über die **Curie-Temperatur**, so geht durch die heftige interne Bewegung der Atome im Stoff die gemeinsame Ausrichtung verloren und er wird entmagnetisiert.



**Abb. 4-10.** Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Stoffes: Sie zeigt eine Hysterese mit Sättigungsmagnetisierung  $B_s$ , Remanenz  $B_r$  und Koerzitivkraft  $H_k$

Wird ein ferromagnetischer, nicht magnetisierter Stoff in einem äußeren Feld  $H$  langsam magnetisiert, so steigt die Flussdichte  $B$  in ihm zunächst rasch, dann langsamer werdend an (Abb. 4-10) bis zu einem Maximalwert (Sättigungswert), der nicht mehr überschritten werden kann. Fährt man das äußere Feld zurück, so geht die innere Flussdichte langsamer zurück und hat bei  $H = 0$  noch einen Wert  $B_r$ , Remanenz genannt. Um auch sie noch zu vernichten, muss das äußere Feld in den negativen Bereich gefahren werden bis zu  $H_k$ , der Koerzitivkraft. Die Magnetisierungskurve (symmetrisch zum Ursprung) zeigt also eine deutliche Hysterese. Ein Stoff mit breiter Hysterese wird magnetisch hart genannt, hieraus stellt man Permanentmagnete her. Magnetisch weiche Stoffe verlieren dagegen bei Abschaltung des äußeren Feldes ihre Magnetisierung weitgehend; aus solchem Stoff (z.B. Weicheisen) werden die Kerne von Elektromagneten hergestellt, damit nach deren Abschaltung möglichst wenig magnetische Restwirkung übrig bleibt.

### Exkurs

Die Erde als Planet besitzt ein Magnetfeld, das außerhalb des Erdkörpers angenähert ein Dipolfeld ist. Seine Pole befinden sich nicht weit von den geographischen Polen entfernt. Es gestattet die Benutzung eines Kompasses. Das Magnetfeld kommt durch konvektive Ströme von (z.T. elektrisch geladener) heißer Materie im Erdinneren zu Stande. Es verändert zeitlich sich langsam und kann sich über lange Zeiträume hinweg umpolen, was geologisch durch Untersuchungen von Eisenerzen bestätigt wurde. Übrigens besitzt auch die Sonne ein Magnetfeld, das die Ursache für die Sonnenfleckenaktivität ist. Durch die unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeit am Äquator und in höheren Breiten der Sonne wickelt es sich sehr rasch auf, „reißt ab“ und bildet sich nach jeweils 11 Jahren umgepolt neu (Sonnenfleckenzyklus).

#### 4.4.4 Induktion

Bewegt man einen Stabmagneten rasch in eine offene Leiterschleife hinein oder aus ihr heraus, so misst man an den Enden der Leiterschleife kurzzeitig eine Spannung. Verbindet man die Enden der Schleife mit einer (kleinen) Glühlampe, so leuchtet diese kurz auf, es fließt kurz ein (geringer) Strom (Abb. 4-11). Durch die Bewegung des Magneten ändert man den **magnetischen Fluss** durch die Leiterschleife, der (mit der Flussdichte  $B$  und der Fläche  $A$ ) definiert ist als

$$\Phi = \int_A \vec{B} \cdot d\vec{A} = \vec{B} \cdot \vec{A} \quad [\text{Gl. 4-32}]$$

die rechte Seite von Gleichung 4-32 gilt, wenn das Magnetfeld über der Fläche konstant ist. Die vektorielle Schreibweise der Fläche bedeutet, dass nur der in Richtung des Magnetfeldes projizierte Anteil der Fläche zu berücksichtigen ist (Flächennormalvektor steht senkrecht auf der Flächenebene). Eine zeitliche Änderung dieses Flusses induziert also eine Spannung in der die Fläche  $A$  umspannenden Leiterschleife (**Induktionsgesetz**)

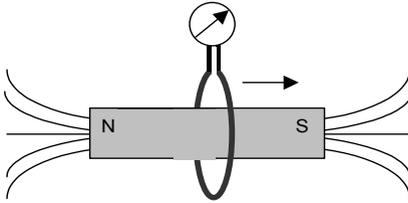
$$U_{ind} = \frac{d\Phi}{dt} \quad \text{bzw.} \quad U_{ind} = n \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad [\text{Gl. 4-33}]$$

für  $n$  Leiterschleifenwindungen.

Sobald die Flussänderung vorüber ist, kommt auch die induzierte Spannung zum Erliegen. Bildlich kann man sich die elektromagnetische **Induktion** so vorstellen, dass der bewegte Magnet an den im Draht befindlichen Ladungsträgern „zerrt“, d.h. eine Elektronenbewegung stattfindet. Nimmt

man statt der Leiterschleife eine Spule mit  $n$  Windungen, so wird auch die Spannung  $n$  mal so hoch.

Da nun jeder Stromfluss mit einem Magnetfeld verbunden ist, das sich beim Ein- und Ausschalten eines Stromkreises zwangsläufig ändern muss, ist jeder Schaltvorgang mit einem Induktionsvorgang verbunden, der **Selbstinduktion**. Hierbei sind Spannung, Strom bzw. Magnetfeld stets so gerichtet, dass sie ihrer Ursache entgegenwirken (Lenz'sche Regel). Dies bedeutet, dass beim Ein- oder Ausschalten Strom, Spannung und Magnetfeld nicht sprunghaft, sondern in einem (exponentiellen) zeitlichen Verlauf ansteigen oder abklingen.



**Abb. 4-11.** Erregung einer Induktionsspannung und Fluss eines Induktionsstromes durch Bewegung eines Stabmagneten durch eine geschlossene Leiterschleife

Gleichung 4-27 beschreibt die Flussdichte des Magnetfeldes einer Spule; eingesetzt in Gleichung 4-32 bzw. Gleichung 4-33 ergibt sich

$$U_{ind} = \mu_0 \mu_r \cdot \frac{n^2}{l} \cdot A \frac{dI}{dt} = L \cdot \frac{dI}{dt} \quad [\text{Gl. 4-34}]$$

wenn man alle Größen, welche die Spule betrifft, in einer neuen Größe  $L$  zusammenfasst, dem Selbstinduktionskoeffizienten, kurz **Induktivität** der Leiterschleife bzw. Spule. Diese Größe spielt bei Widerständen im Wechselstromkreis eine wichtige Rolle. Ihre Einheit ist  $1 \text{ V s/A} = 1 \text{ H}$  (1 Henry).

Bei der Erzeugung und beim Transport elektrischer Energie ist die Induktion von entscheidender Bedeutung. Dreht man eine auf einer Achse gelagerte Spule in einem äußeren Magnetfeld (Permanent- oder Elektromagnet), so wird in der Spule, die periodisch von stets wechselnden Magnetfeldanteilen durchdrungen wird, eine sich ständig wechselnde Spannung induziert. Diese Anordnung, die mechanische in elektrische Energie umformt, wird **Generator** genannt. Am Fahrrad stellt auf diese Weise ein Dynamo elektrische Energie bereit.

Der Stromtransport in Überlandleitungen soll möglichst verlustfrei geschehen. Dazu sind möglichst geringe Stromstärken anzustreben. Da aber hohe Leistungen benötigt werden, muss nach Gleichung 4-23 die Spannung deutlich erhöht werden (Hochspannung). Dazu wird die erzeugte Spannung hoch transformiert (**Transformator**): In der einen Spule (Primärspule) eines Spulenpaares, das einen gemeinsamen Eisenkern (meist

sogar einem geschlossenen Eisenjoch) besitzt, wird ein Wechselstrom erzeugt, der in der zweiten (Sekundärspule) eine Wechselspannung induziert. Die Spannungen stehen im Verhältnis der Windungszahlen und demzufolge die Stromstärken im umgekehrten Verhältnis, da ja die Leistung (abgesehen von Verlusten) auf beiden Seiten gleich bleibt:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{I_2}{I_1} \quad [\text{Gl. 4-35}]$$

Ebenso kann man Spannungen auch herunter transformieren, was in vielen Elektrogeräten geschieht. Insbesondere wenn man sehr hohe Stromstärken benötigt (z.B. beim Elektroschweißen), wird eine hohe Spannung sehr weit heruntertransformiert.

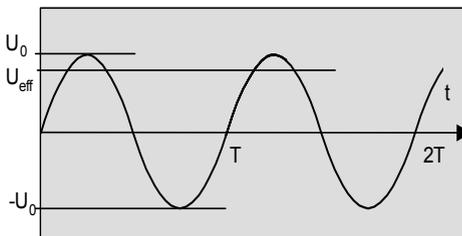
## 4.5 Wechselströme

Gleichströme kann man nicht transformieren. Gleichzeitig erzeugt ein Generator ohnehin Wechselspannung. Weil für viele Anwendungen in Technik und Haushalt die Spannung transformiert werden muss, wird von den Elektrizitätswerken Wechselspannung/Wechselstrom bereitgestellt.

### 4.5.1 Wechselspannung

Ihr Verlauf ist sinusförmig mit einer in Europa üblichen Frequenz von 50 Hz (Abb. 4-12). Sie lässt sich also darstellen mit dem **Scheitelwert**  $U_0$  und der Frequenz  $\nu$

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(2\pi \cdot \nu \cdot t) = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad [\text{Gl. 4-36}]$$



**Abb. 4-12.** Zeitlicher Verlauf von Wechselspannung

Prinzipiell Gleiches gilt für den Strom, allerdings sind Spannung und Strom nicht unbedingt immer in Phase (Erreichen des Maximums zum gleichen Zeitpunkt):

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad [\text{Gl. 4-37}]$$

mit der Phasenwinkelverschiebung  $\varphi$ . Um einen repräsentativen „Orientierungswert“ der sich dauernd ändernden Werte zu erhalten, ist der einfache Mittelwert (= Null) unbrauchbar. Da die mittlere Leistung durch den Mittelwert des Produkts aus Strom und Spannung bestimmt ist ( $P = \overline{U} \cdot \overline{I}$ ) und der Mittelwert von  $\sin^2(\omega \cdot t) = 1/2$  ist, wird der **Effektivwert** von Strom und Spannung gebildet als

$$U_{\text{eff}} = \frac{U_0}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad I_{\text{eff}} = \frac{I_0}{\sqrt{2}} \quad [\text{Gl. 4-38}]$$

Ein Wechselstrom der Amplitude  $I_0$  und der Spannungsamplitude  $U_0$  bringt die gleiche Leistung wie ein Gleichstrom mit den Effektivwerten.

### 4.5.2 Leistung

Die Effektivwerte sind es also auch, die zur Ermittlung der Leistung in einem Wechselstromkreis herangezogen werden müssen. Hierbei ist allerdings auch eine mögliche Phasenverschiebung (s. oben) zu berücksichtigen. Die tatsächlich erbrachte Leistung als geleistete Arbeit pro Zeit ist die **Wirkleistung**

$$P_W = U_{\text{eff}} \cdot I_{\text{eff}} \cdot \cos \varphi \quad [\text{Gl. 4-39}]$$

die mögliche maximale Leistung (bei  $\varphi = 0^\circ$ ) ist die **Scheinleistung**

$$P_{\text{Schein}} = U_{\text{eff}} \cdot I_{\text{eff}} \quad [\text{Gl. 4-40}]$$

und die Leistung, die im Stromkreis keinen Umsatz erfährt, ist die **Blindleistung**

$$P_{\text{Blind}} = U_{\text{eff}} \cdot I_{\text{eff}} \cdot \sin \varphi \quad [\text{Gl. 4-41}]$$

Sie ist als momentaner Zahlenwert maximal bei  $\varphi = 90^\circ$ , dann aber ist der zeitliche Mittelwert der Leistung gleich Null, bei  $\varphi = 0^\circ$  ist der momentane Zahlenwert Null. Sie ist nur bei der Betrachtung von Feldern in elektrischen Bauelementen von Belang.

### 4.5.3 Widerstand

In einem Gleichstromkreis haben Spulen nur Ohm'schen Widerstand, Kondensatoren lassen keinen Stromfluss zu. In einem Wechselstromkreis ist dies anders, auch eine Spule und ein Kondensator haben je einen

**Wechselstromwiderstand.** Die Spannung am Ohm'schen Widerstand lässt sich zwar immer noch mit  $U = R \cdot I$  ausdrücken, aber Spannungsabfälle gibt es nun auch an einer Spule (s. Gleichung (4-34) ) und am Kondensator, die sich zur Gesamt-**Impedanz** addieren. Die Gesamtspannung ergibt sich zu

$$U_{ges} = R \cdot I + L \frac{dI}{dt} + U_{Kond} \quad [\text{Gl. 4-42}]$$

Der Strom am Kondensator ist nach den Gleichungen 4-16 und 4-9

$$I_{kondens.} = \frac{dq}{dt} = C \frac{dU}{dt} \quad [\text{Gl. 4-43}]$$

Damit wird

$$I_{ges} = \frac{U}{R} + I_{Sp} + C \frac{dU}{dt} \quad [\text{Gl. 4-44}]$$

Am Ohm'schen Widerstand steigen und fallen Spannung und Strom in gleicher Weise, sie sind in Phase (Wirk- und Scheinleistung sind gleich, die Blindleistung ist Null).

Bei einer Spule kommt es zu Selbstinduktion (Gleichung 4-34), die induzierte Spannung wirkt der angelegten entgegen (Lenz'sche Regel). Daher ist der maximale Stromfluss noch nicht erreicht, wenn die Spannung ihr Maximum durchläuft. Stellt man den zeitlichen Verlauf von Strom und Spannung nicht mit sin- und cos-Funktionen, sondern mit komplexen Zahlen dar, so zeigt sich leicht, dass der Strom eine Phasenverschiebung um  $-90^\circ$  erfährt, also ist

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \frac{\pi}{2}) \quad [\text{Gl. 4-45}]$$

Da mit steigender Frequenz auch die Anzahl der Induktionszyklen pro Zeiteinheit ansteigt, wird somit auch der **induktive Widerstand** größer; sein Betrag ergibt sich aus Gleichung 4-34 und Einsetzen von  $I$  nach Gleichung 4-45 und mit  $U = R \cdot I$  zu

$$R_{ind} = Z = \omega \cdot L \quad [\text{Gl. 4-46}]$$

mit der Induktivität der Spule  $L$ . Bei hohen Frequenzen ist der induktive Widerstand einer Spule meist deutlich höher als der Ohm'sche Widerstand.

Im Gleichstromkreis kommt es bei einem Kondensator (vgl. Kapitel 4.1.3.) lediglich beim Aufladen zu einem (kurzen) Stromfluss, wenn die Kapazität ein Durchbrechen der Spannung verhindert. Die Spannung steigt exponentiell auf ihren Endwert an und der Strom erlischt dann. Das Ansteigen weist eine Zeitkonstante  $\tau$  auf, nach der nur noch  $1/e = 37\%$  am Endwert fehlen (bzw. beim Entladen die Spannung auf  $1/e = 37\%$  abgefal-

len ist), wobei gilt:  $\tau = R \cdot C$ , wenn  $R$  der Ohm'sche Widerstand im Kreis ist, über den der Kondensator geladen wird.

Im Wechselstromkreis wird nun dauernd ge- und wieder entladen, so dass permanent ein Strom fließen muss. Zu Beginn des Ladevorgangs fließt ein maximaler Strom, das elektrische Feld ist durch die noch geringe Ladungsmenge am Anfang schwach, ebenso die Spannung. Ist der Ladevorgang abgeschlossen, so fließt gar kein weiterer Strom mehr, aber die Spannung hat nun ihren maximalen Wert erreicht. Nun wird mit maximalem Strom entladen, der Vorgang kehrt sich um. Demzufolge tritt auch beim Kondensator eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom auf, diesmal aber derart, dass der Strom der Spannung vorausleitet (abermals, wie die Rechnung in komplexen Zahlen zeigt, um  $90^\circ$ ):

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}) \quad [\text{Gl. 4-47}]$$

Bei diesem Vorgang des permanenten Umladens tritt wiederum ein **kapazitiver Widerstand** auf, sein Betrag ergibt sich zu

$$R_{\text{kapaz}} = \frac{1}{\omega \cdot C} \quad [\text{Gl. 4-48}]$$

Auch dieser Widerstand ist frequenzabhängig, bei hoher Kapazität und hoher Frequenz können hohe Ströme fließen, der Widerstand geht also zurück.

#### 4.5.4 Schwingkreis

In einem Stromkreis seien ein Kondensator, ein Ohm'scher Widerstand und eine Spule in Reihe hintereinander geschaltet. Der Kreis enthalte keine Spannungsquelle, und somit ist die Summe der Spannungsabfälle im Kreis insgesamt Null, also

$$U = \frac{q}{C} + R \frac{dq}{dt} + L \frac{d^2q}{dt^2} = 0 \quad [\text{Gl. 4-49}]$$

mit  $U = L \frac{dI}{dt} = L \frac{d^2q}{dt^2}$  für die Spule nach Gleichung 4-34.

Dies ist eine Gleichung für einen (gedämpften) harmonischen Oszillator, der Ohm'sche Widerstand in der Mitte von (Gleichung 4-49) sorgt für die Dämpfung. Falls sich Ladungen im Kreis befinden, werden diese hin- und herschwingen und Spannung und Strom werden sinusförmig alternieren, bilden also einen **Schwingkreis**. Im dämpfungsfreien Idealfall sind induktiver und kapazitiver Widerstand gleich, also

$$\omega \cdot L = \frac{1}{\omega \cdot C} \quad [\text{Gl. 4-50}]$$

und damit ist

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C}} \quad [\text{Gl. 4-51}]$$

die Eigenkreisfrequenz des Schwingkreises. Periodisch wird der Kondensator entladen, dadurch entsteht ein Strom und mit ihm in der Spule ein Magnetfeld, das eine Spannung induziert, welche die Ladungen aus der Spule in den Kondensator fließen lässt und sich daraufhin wieder in die Spule entlädt usw.

Dies gilt zunächst unabhängig davon, ob und wie der Schwingkreis evtl. von außen angestoßen wird. Ist aber die Gesamtspannung in Gleichung 4-49 nicht Null, sondern wird von außen eine Wechselspannung  $U = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$  zugeführt mit der Kreisfrequenz nach Gleichung 4-51, so ist dies die Beschreibung einer erzwungenen Schwingung im Resonanzfall. Auf diese Weise wird der (in Realität ja durch Ohm'sche Anteile gedämpfte) Schwingkreis immer aufs Neue angestoßen.

Da eine in einem elektrischen Feld bewegte elektrische Ladung (als Konsequenz der Maxwell'schen Gleichungen, die in diesem Rahmen nicht behandelt werden) elektromagnetische Wellen abstrahlt, ist ein Schwingkreis in der Lage, solche Wellen zu erzeugen oder auch resonant zu empfangen. In der Tat finden sich Schwingkreise z.B. in Rundfunkgeräten. Prinzipiell kann man die Leiterschleife mit Kapazität und Induktivität auch zu einem Stab aufbiegen, so dass die Ladungsträger (Elektronen) im Draht hin und herwandern; dies ist der **Hertz'sche Dipol**, in dem die Elektronenbewegung periodisch wechselnde magnetische und elektrische Felder erzeugt und der Energie über seine Wellenabstrahlung mit der Frequenz nach Gleichung (4-51) verliert, die ihm vom Sendeverstärker wieder zugeführt werden muss.

#### 4.6 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Wie hängen die Spannung und das Potenzial zusammen?
2. Warum addieren sich Widerstandswerte und Kondensatorkapazitäten bei Serien- und Parallelschaltung jeweils verschieden?
3. Wie kommt Induktion zustande?
4. Wie lautet das Ohm'sche Gesetz?
5. Wie groß (qualitativ) müssen die Innenwiderstände eines Strom- und eines Spannungsmessgerätes sein?

Gegenstand der Optik ist die Entstehung von Licht und seiner Wechselwirkung mit Materie. Letztere äußert sich durch Reflexion, Streuung, Transmission oder Absorption. Die Transmission durch transparente Medien wie Glas eröffnen die Möglichkeit zu vielfältigen Abbildungen und optischen Geräten (z.B. auch des Auges). Die Wellennatur des Lichtes führt zu den Phänomenen Interferenz, Beugung und Polarisation.

## 5.1 Licht

Licht ist eine Form von Energie, nämlich Strahlungsenergie. Licht ist nur ein kleiner Ausschnitt aus dem gesamten Spektrum der Elektromagnetischen Strahlung (Elektromagnetische Wellen). Alle diese darin enthaltenen, aber gemeinhin als verschieden angesehenen Strahlungsarten unterscheiden sich lediglich durch ihre Wellenlänge  $\lambda$  bzw. ihre Frequenz  $\nu$ . Die kürzesten Wellenlängen bzw. höchsten Frequenzen besitzt die **Gammastrahlung**, gefolgt von **Röntgenstrahlung**, **Ultraviolett**, dem sichtbaren Licht, **Infrarot** (Wärmestrahlung), **Mikrowellen** und **Radiostrahlung** (Tabelle 5-1).

Die Energie  $E$  von elektromagnetischer Strahlung (mit der üblichen Einheit Joule = Wattsekunde, vgl. Kapitel 2.4.2) errechnet sich ganz einfach nach für  $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$  Js

$$E = h \cdot \nu \quad [\text{Gl. 5-1}]$$

wobei  $h$  die Planck'sche Konstante (**Planck'sches Wirkungsquantum**) ist. Jeder Energie ist also eine ganz bestimmte Frequenz bzw. Wellenlänge zugeordnet und umgekehrt. Frequenz und Wellenlänge rechnen sich ineinander um nach ( $c$ : Lichtgeschwindigkeit).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad [\text{Gl. 5-2}]$$

**Tabelle 5-1.** Das elektromagnetische Spektrum

Bereich	Bezeichnung	Frequenz (Hz)		Wellenlänge (m)	
Kosmische Strahlung	Höhenstrahlung	THz	$10^{21}$	$10^{-13}$	
	Ionisierende Strahlung		$\gamma$ -Strahlung	$10^{20}$	$10^{-12}$
Röntgenstrahlung			harte	$10^{19}$	$10^{-11}$
				$10^{18}$	$10^{-10}$
				$10^{17}$	$10^{-9}$
				$10^{16}$	$10^{-8}$
			weiche	$10^{16}$	$10^{-7}$
Optische Strahlung	UV-Strahlung		$10^{15}$	$10^{-6}$	
	sichtbares Licht		$10^{14}$	$10^{-5}$	
	nahes Infrarot		$10^{13}$	$10^{-4}$	
	fernes Infrarot	$10^{12}$	$10^{-3}$		
Radiowellen (hochfrequente Felder)	Radar	GHz	$10^{11}$	$10^{-2}$	
	Mikrowellen		$10^{10}$	$10^{-1}$	
	Zentimeterwellen		$10^9$	$10^{-0}$	
	Mobilfunk		$10^8$	$10^1$	
	Ultrakurzwellen	MHz	$10^7$	$10^2$	
	Kurzwellen		$10^6$	$10^3$	
	Mittelwellen		$10^5$	$10^4$	
niederfrequente Felder	Netzfrequenz (50 Hz)	kHz	$10^4$	$10^5$	
			$10^3$	$10^6$	
		Hz	$10^2$	$10^7$	
			$10^1$	$10^8$	

### 5.1.1 Entstehung von Licht

Elektromagnetische Strahlung kann nur durch Beschleunigung (Energieänderung) von elektrisch geladenen Teilchen (z.B. Elektronen oder Protonen) entstehen, daher auch ihr Name (vgl. Kapitel 4.5.4). Legt man z.B. an eine Radioantenne einen Wechselstrom, so werden die Elektronen hin- und herbewegt. Dies wird dazu führen, dass sie Radiostrahlung abstrahlt; sie wird also zu einer Sendeantenne, in ihr wird die durch die Leitungen geführte Energie in Strahlungsenergie umgewandelt. Umgekehrt verursacht eine einfallende Radiowelle eines Rundfunksenders in einer Antenne durch Hin- und Herbewegung von Elektronen einen Wechselstrom, dessen Energie der Rundfunkempfänger verarbeitet (Strahlungsenergie wird so in elektrische und letztlich dann mechanische (akustische) Energie umgewandelt). Auch für sichtbares Licht (Wellenlängenbereich ca. 380 nm – 750 nm; 1 Nanometer (nm) =  $10^{-9}$  m) sind es durchweg Elektronen, die sich im Feld anderer Ladungen beschleunigt bewegen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, von denen zwei wichtige hier erklärt werden:

#### **Kontinuierliche Strahlung**

Wird ein Körper (z.B. ein Glühdraht) geheizt, so geraten die Atome/Moleküle des Körpers in heftige Bewegung, die Elektronen in den äußeren Bereichen der Atome/Moleküle freilich mehr als die viel schwereren Atom-/Molekülrumpfe. Irgendwann ist diese Bewegung im Feld der Atomrumpfe so schnell, dass die Elektronen als Konsequenz der Maxwell'schen Gleichungen (erwähnt in Kapitel 4.5.4) Licht aussenden und dadurch Energie verlieren. Weil die Elektronen durch die Wärmezufuhr sich nicht geordnet, sondern chaotisch bewegen, erhalten sie innerhalb eines bestimmten Energiebereichs prinzipiell beliebige Energien. Also ist auch die Lichtaussendung über einen (von der Temperatur des Körpers abhängigen) Bereich von Frequenzen bzw. Wellenlängen, d.h. über ein breites Spektrum verteilt: es entsteht ein kontinuierliches, d.h. über viele Wellenlängen verteiltes „Regenbogenspektrum“. Je heißer der Körper wird, desto heller leuchtet er (vgl. Kapitel 3.3.3), und außerdem verändert sich auch die Farbe des Lichts von tief dunkelrot (600 °C) über gelb, weiß hin zu blauweiß (20 000 °C). Dies gilt sowohl für feste und flüssige Körper als auch für Gase wie bei der Sonne (nur können Körper eventuell eine bestimmte Temperatur nicht überschreiten ohne zerstört zu werden).

#### **Linienstrahlung**

Werden (z.B. in einer Leuchtstoffröhre durch eine Hochspannung) die Atome eines Gases ionisiert (d.h. aus der Elektronenhülle der Atome Elektronen herausgeschlagen), so sind die freien Elektronen bestrebt, ihren alten (tieferen) gebundenen Energiezustand wieder einzunehmen; das

nennt man **Rekombination**. Sie tun dies, wenn sie auf ein bereits ionisiertes Atom mit einem freien Elektronenplatz (d.h. ein Ion) treffen und geben dabei ihre Energie als Licht ab. Da im Atomverband die Elektronen sich aber auf diskreten Energie-Niveaus wie auf Stufen einer Leiter befinden (vgl. Kapitel 6.1.3) und damit auch die Energiebeträge zwischen den Niveaus nur bestimmte (diskrete) Werte betragen können, haben die von den rekombinierenden Elektronen beim Sprung auf niedrigere Niveaus abgegebenen Licht-Energiepakete nur bestimmte, für jede Atomsorte spezifische Beträge; also hat das ausgesandte Licht nur ganz bestimmte Frequenzen bzw. Wellenlängen. Wenn wir das Licht in seine Farben (Wellenlängen) zerlegen, z.B. mit einem Glasprisma (vgl. Kapitel 5.3.6), sehen wir kein „Regenbogenspektrum“, sondern nur wenige einzelne Linien, die Zwischenräume in dem Linienspektrum sind dunkel.

Durch einen Stoff kann Strahlung bei einer bestimmten Frequenz absorbiert werden, deren Lichtenergie genau einer Differenz zweier Elektronen-Energieniveaus entspricht; dies ist also der umgekehrte Fall der Linienstrahlung, Elektronen werden auf ein höheres Niveau angeregt. Wird die Energie als Strahlung nicht wieder bei derselben Frequenz abgegeben, sondern bei einer niedrigeren Frequenz, wenn die Elektronen vom angeregten zunächst in ein etwas tieferes Zwischenniveau gesprungen sind, so spricht man von **Lumineszenz**.

Ist das Leuchtereignis nach Einstrahlung rasch verklungen, spricht man von **Fluoreszenz**; leuchtet der Stoff noch länger nach, so sind die Elektronen auf ein Zwischenniveau gelangt, das eine vergleichsweise lange Lebensdauer hat und das von ihnen langsam abklingend verlassen wird; man spricht von **Phosphoreszenz**.

### 5.1.2 Lichteigenschaften

Licht hat einerseits Wellencharakter, andererseits Teilchencharakter, man spricht vom **Welle-Teilchen-Dualismus**. Wie wir in Kapitel 6.1.3 sehen werden, ist dies umgekehrt auch für Teilchen der Fall, die ihrerseits auch Welleneigenschaften zeigen, der bei den aller kleinsten Elementarteilchen sogar stark hervortritt.

Die Welleneigenschaften des Lichts werden durch Beugung, Interferenz und Polarisation des Lichts belegt; diese Phänomene werden in den Kapiteln 5.3.2, 5.3.3 und 5.3.4 beschrieben. Dabei handelt es sich, wie durch die Polarisation eindeutig belegt wird, um **Transversalwellen** (vgl. Kapitel 2.8.2 und 2.8.4), deren Schwingungsrichtung stets senkrecht zur Ausbreitungsrichtung liegt.

Der Teilchencharakter des Lichts führt dazu, den Teilchen einen Namen zu geben: **Photonen**. Ein leicht nachvollziehbarer Beweis hierfür ist ein schwach radioaktives Präparat, das nur Gammastrahlung (kürzestwellige elektromagnetische Strahlung) emittiert. Am Geigerzähler, der mit einem Lautsprecher ausgestattet ist, hört man die Emissions-Ereignisse sehr gut einzeln (und auch unregelmäßig verteilt; vgl. Kapitel 6.2.4). Ein weiterer Beweis ist der äußere Photoeffekt (vgl. Kapitel 4.3.4). Die Freisetzung von Elektronen aus einem Material (meist einem Halbleiter) setzt schlagartig ein, wenn das Licht eine bestimmte Frequenz (Energie) überschritten hat, die genau der Austrittsarbeit für ein Elektron entspricht; ein einziges Photon reicht für die Ablösung eines Elektrons aus. Ist die Photonenenergie größer, so erhält das Elektron die Differenz als Bewegungsenergie. Ist die notwendige Frequenz unterschritten, können selbst gewaltige Intensitäten von Licht kein Elektron freisetzen, wie dies im Wellenmodell problemlos möglich wäre.

Für seine Ausbreitung benötigt das Licht kein Medium, es breitet sich auch im Vakuum des Weltraumes aus – andernfalls könnten wir ja weder die Sonne noch die Sterne sehen. Andererseits kann sich Licht auch in Medien ausbreiten, wenn sie transparent sind, z.B. Luft oder Glas. Im Medium ändert sich allerdings die Ausbreitungsgeschwindigkeit: In Vakuum legt das Licht in 1 s ca. 300 000 km zurück (in Luft ist es nicht viel weniger), in Glas sind es dagegen nur noch ca. 200 000 km/s. Die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit kann man anschaulich verdeutlichen: ein Lichtpaket braucht bis zum Mond etwa 1 s, ein Lichtpaket von der Sonne erreicht die Erde nach ca. 8 min, und bis zum letzten Planeten Pluto braucht das Sonnenlicht ca. 5½ h. Übrigens haben alle elektromagnetischen Strahlungsarten im Vakuum ausnahmslos die gleiche Lichtgeschwindigkeit. Wie die Änderung der Lichtgeschwindigkeit im Medium den Lichtweg beeinflusst, wir in Kapitel 5.2.4 erläutert.

### 5.1.3 Photometrie

Über photometrische Größen, wie Licht quantitativ gemessen wird, herrscht in der Literatur leider kein einheitliches Bild. Am ehesten findet man einen international einheitlichen Satz von Größen in der Astrophysik (hier wird ja so gut wie jedes Forschungsergebnis durch Strahlungsmessung erzielt). Unstrittig ist in jedem Fall die **Strahlungsleistung** oder **Leuchtkraft** eines leuchtenden Gegenstandes (vgl. Kapitel 3.3.3), gemessen in Watt (1 W). Die Leistung einer Lampe kann z.B. direkt mit der

Leuchtkraft eines Sterns verglichen werden. Diese Größe, beschränkt auf sichtbares Licht, ist identisch mit dem **Lichtstrom**.

Eine weitere wichtige Größe ist der über alle Wellenlänge integrierte **Strahlungsfluss** oder **Strahlungsstrom**  $S$ , die Leuchtkraft bezogen auf die Fläche ( $1 \text{ W/m}^2$ ). Sie wird leider oft auch als Intensität bezeichnet. In dieser Einheit wird z.B. auch die Solarkonstante gemessen: auf  $1 \text{ m}^2$  der Erde (gemessen außerhalb der Atmosphäre) fallen ca.  $1,4 \text{ kW}$ . Aus dieser Messgröße lässt sich durch Summation über die Raumkugel (in der Entfernung Erde-Sonne) die Leuchtkraft der Sonne einfach berechnen. Für den Strahlungsstrom eines Schwarzen Körpers gilt das **Stefan-Boltzmann'sche Strahlungsgesetz**, das sich aus der Integration des **Planck'schen Strahlungsgesetzes** über alle Frequenzen ergibt, wie bereits in Kapitel 3.3.3 (Wärmestrahlung) erläutert wurde:

$$S = \sigma \cdot T^4 \quad [\text{Gl. 5-3}]$$

(vgl. Gleichung 3-23), das besagt, dass der gesamte Strahlungsstrom einer thermischen Lichtquelle von der 4. Potenz der Temperatur des strahlenden Körpers abhängt ( $\sigma$  ist eine Konstante). Bezogen nur auf das sichtbare Licht wird diese Größe **Beleuchtungsstärke**  $\Phi_L$  genannt, gemessen in Lux ( $1 \text{ lx} = 1 \text{ W/m}^2$ ).

Die Lichtstärke bzw. allgemein **Strahlungsstärke**  $\Psi$  ist die Leuchtkraft bezogen auf den Einheitsraumwinkel 1 steradian ( $1 \text{ W/sr}$ ). Wiederum bezogen nur auf Licht heißt sie **Lichtstärke**  $\Psi_L$ , für sie gilt die im SI-Einheitensystem eingeführte Basis-Einheit 1 Candela ( $1 \text{ Cd}$ ).

Alle diese Größen sind integral für das sichtbare Licht bzw. für das gesamte elektromagnetische Spektrum definiert, es gibt weitere Größen, die sich noch auf die Frequenz (bzw. Wellenlänge) der Strahlung beziehen.

Das **Wien'sche Verschiebungsgesetz** (Gleichung 3-26 in Kapitel 3.3.3) besagt, dass die Frequenz, bei der ein Schwarzer Körper das Maximum seiner Strahlungsleistung emittiert, linear mit der Temperatur verknüpft ist (d.h. die Wellenlänge umgekehrt proportional zur Temperatur). Zur Illustration: Die Sonne (ca.  $6000 \text{ K}$ ) emittiert ihr Intensitäts-Maximum bei ca.  $500 \text{ nm}$ , ein Glühdraht von  $3000 \text{ K}$  (so heiß wird ein Glühdraht im Allgemeinen nicht einmal) bei  $1000 \text{ nm} = 1 \mu\text{m}$ , das ist bereits im Infraroten.

### 5.1.4 Sehen und Lichtquellen

Ohne die Sinne ist unser Gehirn (die Schaltzentrale höherer Lebewesen) ohne Information, und wir sind nicht handlungsfähig. Also braucht unsere Schaltzentrale Informanten, die ihr zutragen, wie die Welt „draußen“ aussieht, die Sinne, die ihr dies (mehr oder weniger objektiv) „berichten“, und

zwar in ihren unterschiedlichen „Sprachen“, z.B. Gerüche, Schall oder auch Licht.

Unter den Sinnen des Menschen spielt das **Sehen** die wichtigste Rolle für die Fernorientierung. Sehen erlaubt zudem auch eine recht schnelle und ortsgenaue Orientierung. Autofahren ist z.B. ohne das Sehen bislang schlicht unmöglich. Es gibt freilich auch Lebewesen, die fast oder ganz ohne Licht auskommen. So orientieren sich manche Tiere (Fledermäuse) mit Hilfe von Ultraschall, wieder andere mit Hilfe von Gerüchen, von Geräuschen oder von Wärmeunterschieden.

Damit man sehen kann, muss Licht ins Auge treffen; Licht, das nicht (direkt!) ins Auge trifft, ist nicht sichtbar. Auf das Auge als optisches „Gerät“ wird z.B. in Kapitel 5.2.6 eingegangen.

Grundsätzlich muss man zwischen selbst leuchtenden und nicht selbst leuchtenden Lichtquellen unterscheiden. An **natürlichen Lichtquellen** gibt es nur wenige. Wenn man den Blitz (der ja nur sehr kurz leuchtet), das Feuer (das entfacht werden muss) oder phosphoreszierende Lebewesen (wie z.B. Glühwürmchen) weglässt, bleiben eigentlich nur die Sterne – auch die Sonne ist ein gewöhnlicher Stern, und das Band der Milchstraße besteht ebenso wie alle fernen Galaxien aus Milliarden von Sternen. Der Mond darf übrigens nicht als direkte natürliche Lichtquelle angesehen werden, da er sein Licht von der Sonne bezieht und es lediglich (teilweise) zu uns zurückstrahlt. Dasselbe gilt auch für die Planeten.

Bei den **künstlichen Lichtquellen** müssen zunächst diejenigen genannt werden, die über eine Verbrennung von Gasen arbeiten, also herkömmliches Feuer (hier wird Holz, Öl oder Kohle durch Hitze vergast, das Gas brennt dann), Kerzen, Öllampen oder Gaslaternen. Es ist jedoch meist nicht das verbrennende Gas selbst, das leuchtet, sondern in der Flamme zum Glühen gebrachte Partikel wie Ruß (Kerze) oder ein Glühstrumpf (klassische Gaslaterne); ein heiß eingestellter (bläulich brennender) Bunsenbrenner leuchtet z.B. kaum.

In moderneren Lichtquellen werden Stoffe durch Heizen zum Glühen gebracht, z.B. durch elektrischen Strom in einer Glühbirne. Diese Lampen sind allerdings wenig effektiv, da man sie ohne sie zu zerstören nur so stark heizen kann, dass die meiste (elektrische) Energie in Wärme und nur ca. 5% in Licht umgesetzt wird. Weitaus effektiver sind da die modernsten Lichtquellen, die Gase direkt zum Leuchten bringen wie z.B. Leuchtstoffröhren und Energiesparlampen.

Eine besondere Lichtquelle im Labor ist der **Laser**. Laserstrahlung ist nicht-thermisches Licht, d.h. Licht, bei dem die Energiebereitstellung für die emittierenden Elektronen nicht durch Prozesse im thermischen Gleichgewicht erfolgt. Beim Laser wird ein Elektroneniveau in den Atomen eines Stoffes (z.B. durch Einstrahlung) angeregt, von dem die Elektronen auf ein

Zwischenniveau springen, aus dem weitere spontane Sprünge abwärts (spontane Emission) sehr erschwert sind. Werden sehr viele solcher Atome angeregt, so reichen einige Photonen (die im statistischen Mittel doch auftreten), um in einer Lawine alle Elektronen in ein tieferes Niveau springen zu lassen und dabei nun Licht auszusenden (stimulierte oder erzwungene Emission). Dieses Licht hat dann eine sehr scharf begrenzte Wellenlänge und ist sehr kohärent (d.h. alle Elektronen senden ihr Licht fast gleichzeitig aus), was den Lichtstrahl sehr stark bündelt.

## 5.2 Geometrische Optik

Die geometrische Optik beschäftigt sich mit dem Weg, den das Licht unter dem Einfluss von Körpern zurücklegt. Hierbei werden Wellen- oder Teilcheneigenschaften außer Acht gelassen – man arbeitet mit dem Modell von geometrischen Lichtstrahlen.

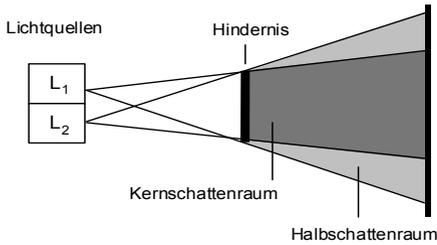
### 5.2.1 Geradlinige Ausbreitung des Lichts

Licht breitet sich von der Lichtquelle nach allen Richtungen stets geradlinig aus. Wäre das nicht so, hätte das fatale Folgen für die Orientierung mit Hilfe des Sehens. Bei jedem Anvisieren von Zielen (beim Gehen, Autofahren, bei der Landvermessung etc.) machen wir ausgiebig Gebrauch von dieser Eigenschaft.

Ein Lichtbündel kann zum Experimentieren durch Blenden sehr schmal, allerdings nicht beliebig schmal gemacht werden, es wird irgendwann infolge von Beugung wieder breiter (vgl. Kapitel 5.3.3). Somit ist es unmöglich, einen „Lichtstrahl“ real zu erzeugen. Trotzdem wird dieser Begriff oft verwendet. Zur Präzisierung wollen wir von einem **Lichtstrahl** als der geometrischen Achse eines schmalen Lichtbündels sprechen.

#### Licht und Schatten

Die geradlinige Ausbreitung des Lichts hat eine ganz wichtige Konsequenz: Trifft Licht auf einen undurchsichtigen Gegenstand, so entsteht dahinter ein dunkler Raum der **Schattenraum**. Dieses Phänomen trägt wesentlich zum kontrastreichen Sehen und damit zur Orientierung bei. Das sich geradlinig in alle Richtungen ausbreitende Licht einer nahezu punktförmigen Lichtquelle zeichnet von einem nicht transparenten „Hindernis“ ein präzises Abbild auf den dahinter aufgestellten Schirm, weil der Lichtkegel, der das Hindernis trifft, aus der beleuchteten Fläche des Schirmes präzise ausgeblendet wird (Abb. 5-1). Hat man zwei benachbarte



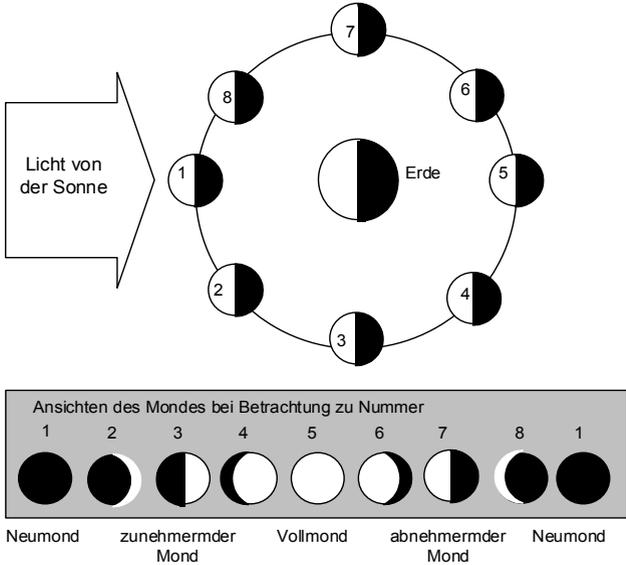
**Abb. 5-1.** Kernschatten und Halbschatten

Lichtquellen nebeneinander, so leuchtet die eine in den Schattenraum der anderen ein Stück hinein während der Schattenraum, den beide Lichtquellen gemeinsam haben, völlig dunkel bleibt. Man spricht von **Halbschatten** und **Kernschatten**. Ist eine Lichtquelle ausgedehnt, so sind Halb- und Kernschatten nicht scharf voneinander getrennt, der Halbschatten geht diffus langsam in den Kernschatten über. Stehen die beiden Lichtquellen weit voneinander entfernt, leuchtet die jeweils eine den Schattenraum der jeweils anderen vollständig aus, es gibt zwei getrennte Halbschatten und überhaupt keinen Kernschatten. Weil am Tag der Himmel rundum relativ hell ist, werden Gegenstände „im Schatten“ des direkten Sonnenlichts nicht völlig dunkel, der Sonnenschatten ist eigentlich nur ein Halbschatten. Auf dem Mond, der keine Atmosphäre hat, ist das anders: Schatten sind dort völlig dunkel.

### Mondphasen und Finsternisse

Auch die **Phasen des Mondes** und die **Sonnen- und Mondfinsternisse** gehen auf Schattenbildung zurück. Die Phasen des Mondes hängen von der jeweiligen Stellung der drei Körper Sonne-Mond-Erde ab. Ebenso wie bei der Erde ist immer nur eine Halbkugel des Mondes von der Sonne beleuchtet während die andere im Dunkel liegt. Je nach Konstellation der drei Körper sieht man auf der Erde als Mondphase mal die gesamte, mal einen Teil und mal überhaupt nichts von der beleuchteten Mondhalbkugel. Der Mond kreist in 29,530 Tagen um die Erde, bis er wieder die gleiche Phase erreicht (z.B. Neumond) (Abb.5-2).

Man sieht in Abb.5-2 deutlich, dass bei Neumond (Position 1) die der Erde zugewandte Mondseite im Schatten liegt. In Position 3 ist zunehmender Halbmond (rechte Mondseite beleuchtet), der am höchsten steht, wenn die Sonne gerade untergeht (die Erde dreht sich im gleichen Drehsinn wie der Mondumlauf). Bei 5 (Vollmond) sieht man die vollständig beleuchtete Mondhalbkugel, und der Mond ist die ganze Nacht über zu



**Abb. 5-2.** Die Mondphasen im Laufe eines Monats

sehen. Nun nimmt der beleuchtete sichtbare Teil wieder ab, bei 7 ist abnehmender Halbmond (linke Mondseite beleuchtet), der am höchsten bei Sonnenaufgang am Himmel steht. Bei 1 ist wieder Neumond, der am Taghimmel steht und nicht zu sehen ist. Man erkennt hieraus, dass die Mondphasen und die Tageszeiten, zu denen der Mond am Himmel sichtbar ist, eng zusammenhängen.

Nun könnte man auf den Gedanken kommen, dass bei jedem Vollmond der Mond in den Schatten der Erde eintritt, es also eine **Mondfinsternis** geben müsste, und ebenso der Mond bei Neumond vor die Sonne tritt, also eine **Sonnenfinsternis** erzeugt. Dies ist offenbar nicht so. Der Grund liegt darin, dass die Mondbahn gegen die Erdbahn um  $5^\circ$  geneigt ist, so dass in den allermeisten Fällen der Vollmond den Erdschatten verpasst und der Neumond über oder unter der Sonne vorbeiläuft. Nur in der Nähe der beiden Schnittpunkte von Erd- und Mondbahn stehen jeweils Sonne, Erde und Mond in genau einer Linie und es kommt zu Finsternissen. Mondfinsternisse sind dann auf der ganzen Nachtseite der Erde zu beobachten und dauern bis zu 100 Minuten, weil der Erdschatten in Mondentfernung deutlich größer ist als der Mond selbst. Andererseits ist der Schatten des Mondes auf der Erde bei einer Sonnenfinsternis sehr klein und saust auch noch durch die Mondbewegung sehr schnell über die Erde hinweg, so dass eine vollständige (totale) Sonnenfinsternis nur an wenigen Orten der Erde zu beobachten ist und auch für einen Ort jeweils nur wenige Minuten dauert.

### 5.2.2 Reflexion und Streuung

Steht ein Gegenstand einem Lichtbündel „im Wege“, so wird dieser das Licht irgendwie zurückwerfen, sofern er es nicht vollständig absorbiert.

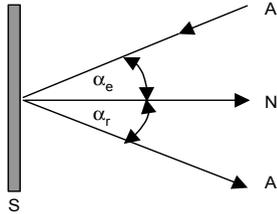


Abb. 5-3. Reflexion eines Lichtstrahls A an einem Spiegel S (N = Einfallslot)

#### Ebene Spiegel

Vor einem Spiegel stehend sehen wir ein genaues Abbild von uns selbst und je nach Standpunkt einen Teil des Hintergrundes (z.B. eines Zimmers) neben oder hinter uns. Der Spiegel reflektiert das in ihn einfallende Licht. Das Bild scheint in der doppelten Entfernung Person-Spiegel zu stehen, und es ist dort mit einem Blatt Papier als Schirm nicht aufzufangen – es ist, wie man sagt, **virtuell**.

Damit ein scharfes Bild entsteht, müssen offenbar klare und einfache Bedingungen bei einer solchen gerichteten Reflexion erfüllt sein. Gegen das Lot auf der Spiegeloberfläche im Auftreffpunkt des Strahls, das **Einfallslot**, werden die Winkel des einfallenden und des reflektierten Strahls gemessen als **Einfallswinkel**  $\alpha_e$  und **Reflexionswinkel**  $\alpha_r$  (Abb. 5-3). Das Reflexionsgesetz lautet einfach

$$\alpha_e = \alpha_r \quad [\text{Gl. 5-4}]$$

und einfallender, reflektierter Strahl und Einfallslot liegen in einer Ebene.

Dies gilt für jeden Strahl einzeln, und somit sind die Verhältnisse nach der Reflexion vollkommen symmetrisch zu denen vor der Reflexion und es entsteht ein scharfes Bild. Allerdings ist das Bild, das man von sich im Spiegel sieht, nicht das, das andere Personen von einem sehen würden: hebt man die linke Hand, so scheint das Spiegelbild die rechte zu heben, die Seiten des Spiegelbildes erscheinen vertauscht (so entsteht auch die Spiegelschrift!).

#### Diffuse Reflexion: Streuung

Ein vollkommen glattes Blatt Aluminiumfolie erzeugt Bilder wie ein Spiegel. Zerknüllt man es und streicht es hinterher wieder glatt, so wird man kein Bild mehr sehen. Die Größe der vielen kleinen verbleibenden Falten reicht aus, um an jeder Stelle der Folie ein jeweils anderes Einfallslot zu erzeugen, und die vielen Anteile des Bildes werden in ganz verschiedene

Richtungen reflektiert. Man erhält danach nur noch eine ungerichtete oder **diffuse Reflexion** bzw. **Streuung**, ebenso wie bei der Betrachtung eines Stückes weißen Papiers. Der Gegenstand erscheint zwar hell (er gibt also das empfangene Licht wieder ab), bleibt aber unstrukturiert gleich hell, gleichgültig unter welchem Winkel wir ihn betrachten. Die allermeisten Gegenstände streuen das Licht und reflektieren es nicht. Dass die Gegenstände dabei zusätzlich noch unterschiedlich hell und gegebenenfalls in unterschiedlicher Farbe erscheinen, wird durch die Absorption des Lichts hervorgerufen (s. Kapitel 5.3.6).

Übrigens ist auch der helle Taghimmel ein Ergebnis der Streuung: Sonnenlicht wird bei klarem Wetter an den Molekülen der Luft gestreut. Da die Moleküle erheblich kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts, wird blaues Licht bei der Streuung gegenüber den roten Anteilen des Lichts bevorzugt – der Himmel erscheint blau. Sind die streuenden Teilchen deutlich größer als die Lichtwellenlänge, so ist die Streuung wellenlängenunabhängig (weiße Wolken).

### 5.2.3 Regelmäßig gekrümmte Spiegel (Hohlspiegel)

Verbiegt man eine spiegelnde dünne Metallplatte leicht, so entsteht ein „Zerrbild“. Es gilt zwar immer noch das Reflexionsgesetz, aber über die spiegelnde Oberfläche hinweg ändert von einer Stelle zur anderen das Einfallslot seine Richtung im Raum. Somit erhält jeder einfallende Strahl einen etwas anderen Einfallswinkel als die benachbarten Strahlen und damit auch eine andere Reflexionsrichtung.

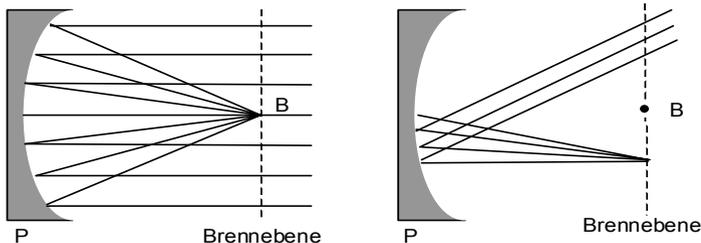


Abb. 5-4. Reflexion am Parabolspiegel (B = Brennpunkt)

Die wichtigsten dieser nicht-ebenen Spiegel sind die **Parabolspiegel** (Abb. 5-4). Diese haben die Eigenschaft, dass die Einfallslotte ihre Raumrichtung über die Spiegelfläche derart ändern, dass jeder Strahl eines parallel einfallenden Lichtbündels in ein und demselben Punkt „gesammelt“ wird. Für das Bündel, das entlang der Spiegel-Mittelachse, der **optischen Achse**, einfällt, liegt der Punkt natürlich auf der optischen Achse, es ist der **Brennpunkt** des Spiegels, bei schräg einfallenden Bündeln paralle-

len Lichts liegt der Punkt senkrecht oberhalb bzw. unterhalb des Brennpunktes; alle diese Punkte liegen in einer Ebene senkrecht zur optischen Achse, der **Brennebene**. Der Abstand vom Spiegel bis zum Brennpunkt ist die Brennweite. Sie hängt von der Krümmung des Paraboloids ab, stärkere Krümmung bedeutet kürzere Brennweite. Auf diese Weise wird also ein Gegenstand, der verglichen mit der Brennweite weit entfernt ist, in der Brennebene abgebildet, es entsteht ein reelles Bild, das man mit einem Schirm (weißen Blatt Papier) auffangen kann (freilich muss man das Papier seitlich neben den Spiegel halten und den Spiegel ein klein wenig kippen, sonst stünde das Papier ja dem einfallenden Licht im Weg). Das Bild, das der Spiegel entwirft, steht auf dem Kopf und ist seitenverkehrt. Die Abbildungsgesetze für Hohlspiegel sind identisch mit denen für Linsen und werden dort ausführlich erklärt.

Bei der Spiegelung ist der Strahlengang natürlich grundsätzlich umkehrbar. Setzt man eine kleine Lichtquelle in den Brennpunkt eines Hohlspiegels, so tritt das Licht nach der Reflexion als paralleles Bündel mit dem Durchmesser des Spiegels aus. Genauso funktioniert ein Scheinwerfer.

Für Gegenstände innerhalb der Brennweite entsteht kein reelles Bild, innerhalb der Brennweite einfallendes Licht wird als divergentes (sich aufweitendes) Bündel ausgesandt (Vergrößerungsspiegel, analog zur Lupe).

Einen Hohlspiegel kann man auch „umdrehen“ und die konvexe Seite als Spiegel verwenden. So erhält man einen **Wölbspiegel**, seine Brennweite ist der negative Wert des entsprechenden Hohlspiegels. Wölbspiegel (genau wie Zerstreungslinsen, s. Kapitel 5.2.5) können kein reelles Bild entwerfen, da die Strahlen eines einfallenden Bündels aufgeweitet werden und sich nicht mehr treffen. In einem Wölbspiegel erscheinen die Gegenstände verkleinert und man sieht einen größeren Blickfeld-Winkel als mit dem unbewaffneten Auge (Anwendung: Rückspiegel).

### 5.2.4 Brechung

Das Licht scheint bei schrägem Einfall in einem Medium, das zwar transparent aber dichter als Luft ist, einen anderen Weg zu nehmen als in der Luft (Luft und Vakuum unterscheiden sich diesbezüglich nicht sehr), die Richtung des Lichtstrahls ändert sich also an der Grenzfläche des dichteren Mediums, das Licht wird gebrochen.

Die Ursache für den anderen Lichtweg ist die Tatsache, dass das Licht im Medium eine deutlich langsamere Ausbreitungsgeschwindigkeit hat als in Luft/Vakuum. Da das Licht bestrebt ist, seinen Weg im betreffenden

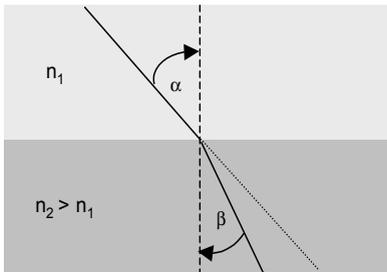
Medium in kürzestmöglicher Zeit zurückzulegen (was nicht immer der geometrisch kürzeste Weg ist, Fermat'sches Prinzip), muss sich im Medium mit einer andern Lichtgeschwindigkeit auch der eingeschlagene Weg des Lichts ändern. Das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten in Vakuum/Luft und im dichteren Medium ist der **Brechungsindex**.

### Einfache Brechung

Wir benutzen wieder das Einfallslot senkrecht auf der Grenzfläche zwischen den Medien, z.B. Luft und Glas und messen wie bei der Reflexion den **Einfallswinkel**  $\alpha$  des einfallenden Lichtstrahls gegen das Einfallslot, und den **Brechungswinkel**  $\beta$  zwischen dem Einfallslot und dem sich im anderen Medium ausbreitenden und gebrochenen Strahl. Wie bei der Reflexion liegen einfallender und gebrochener Strahl und das Einfallslot in einer Ebene. Beim Übergang vom optisch dünneren zum dichteren Medium wird ein Lichtstrahl zum Einfallslot hin gebrochen, der Brechungswinkel ist also kleiner als der Einfallswinkel (Abb. 5-5). Beim Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium ist es natürlich umgekehrt. Quantitativ lautet das von Snellius (Willibrord Snel van Royen, 1580–1626) gefundene **Brechungsgesetz**

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad [\text{Gl. 5-5}]$$

verbunden mit der Aussage: Der einfallende, gebrochene Strahl und das Einfallslot liegen in einer Ebene (Brechungsindices  $n_1$  – in Luft ist dieser fast gleich 1 – im ersten und  $n_2$  im zweiten Medium).



**Abb. 5-5.** Lichtbrechung am Übergang zweier Medien

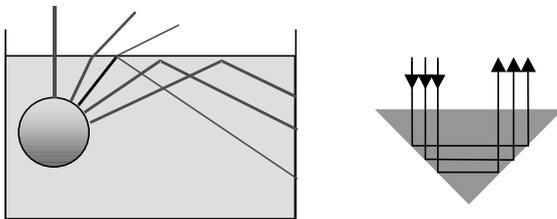
### Totalreflexion

Bei einem Einfallswinkel von  $0^\circ$  ist der Brechungswinkel ebenfalls  $0^\circ$ , es tritt zwar eine Verlangsamung des Lichts auf, sie führt jedoch in diesem Fall zu keiner Richtungsänderung. Vergrößert man den Eintrittswinkel, so nimmt auch der Brechungswinkel zu, freilich langsamer. Bei einem „Einfallswinkel“ nahe  $90^\circ$  hat der Brechungswinkel als Grenzwert einen deut-

lich kleineren Winkel als  $90^\circ$  erreicht. Lassen wir das Licht aus dem dichteren Medium ins dünnere treten, so gibt es offenbar bei dem eben erwähnten Grenzwinkel den Fall, dass der Austrittswinkel im dünneren Medium  $90^\circ$  erreicht. Vergrößern wir den Winkel über diesen **Grenzwinkel** hinaus im dichteren Medium weiter, so müsste der im dünneren Medium die  $90^\circ$  überschreiten, was nicht mehr zum Austritt aus dem dichteren Medium führen kann: das Licht wird also an der Oberfläche ins dichtere Medium zurückreflektiert (Abb. 5-6), es tritt **Totalreflexion** ein. Übrigens wird auch bereits vor Erreichen dieses Grenzwinkels ein immer weiter zunehmender Anteil des Lichts an der Grenzfläche wieder reflektiert, wie Abb. 5-6 zeigt.

### Umlenkprismen und Glasfasern

Totalreflexion in Glasprismen (Abb. 5-6) kann ebene Spiegel ersetzen. Eine weitere wichtige Anwendung ist der Lichtleiter, z.B. mit Hilfe von geeigneten Glasfasern. Ein Lichtbündel bleibt stets in einer solchen Glasfaser, solange der Grenzwinkel der Totalreflexion nicht unterschritten wird. Bündelt man sehr viele sehr dünne Glasfasern zu einem Lichtleiter, so erhält jede einzelne Glasfaser einen Teil des einfallenden Bildes und gibt diesen und nur diesen Teil bei ihrem Austreten an Ende auch wieder frei. Damit dies so funktioniert, darf freilich kein Lichtstrahl aus seiner Faser in eine andere treten – die Totalreflexion funktioniert ja nur, wenn um die einzelne Faser herum ein optisch dünneres Medium existiert. Jede einzelne Glasfaser besteht daher aus einem Glaskern mit hohem Brechungsindex, der eigentlichen Glasfaser, und einem dünnen Glasmantel mit erheblich niedrigerem Brechungsindex, der sie sozusagen gegen die Nachbarfasern optisch „isoliert“.



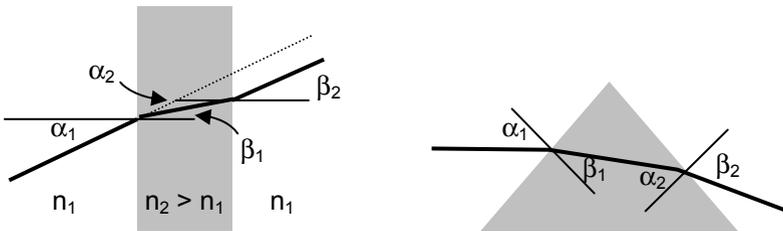
**Abb. 5-6.** Brechung und Totalreflexion an der Grenze Wasser/Luft (*links*) und Manipulation von Lichtstrahlen mit Hilfe der Totalreflexion an einem Prisma: Richtungsumkehrung

Lichtleiter finden z.B. in der Medizin als Endoskope vielfältige Anwendung. Aber auch zur Datenübertragung werden sie häufig genutzt (z.B. Telefonkabel).

### Brechung an mehreren Flächen

Lässt man Licht durch einen transparenten Körper hindurchtreten, so tritt Lichtbrechung zweimal auf, beim Eintritt und beim Austritt. Der einfachste Fall ist der einer planparallelen Platte (Abb. 5-7). Hier liegen die beiden Einfallslotte parallel, sie sind lediglich gegeneinander umso mehr versetzt, je größer der Einfallswinkel ist. Wegen dieser Parallelität ist der erste Einfallswinkel gleich dem letzten Ausfallswinkel,  $\alpha_1 = \beta_2$  und deshalb  $\beta_1 = \alpha_2$ , und es gibt lediglich einen Versatz des Lichtbündels, wie in Abb. 5-7 gezeigt, bei senkrechtem Einfall ( $0^\circ$  Einfallswinkel) ist auch der Versatz weg, da beide Einfallslotte zusammenfallen.

Sind die beiden Grenzflächen zwar noch eben, aber nicht mehr parallel, so haben wir ein Prisma vor uns (Abb. 5-7). Die Einfallslotte stehen nun in einem Winkel zueinander, und einfallender und austretender Strahl sind nun gegeneinander geneigt, weil nun  $\alpha_2$  und  $\beta_1$  sich nicht auf der jeweils entgegengesetzten Seite der Einfallslotte befinden, sondern auf derselben, und sich die erste Brechung nicht „kompensiert“ wie im Fall der planparallelen Platte, sondern sich der gesamte Winkel nach den beiden Brechungen verstärkt.



**Abb. 5-7.** Brechung in einer planparallelen Platte (*links*) und in einem Prisma (*rechts*)

### 5.2.5 Linsen und Abbildung

Die Lichtbrechung in transparenten Medien wird zur Erzeugung von Abbildungen und damit zur Konstruktion von optischen Geräten (Kapitel 5.4) genutzt.

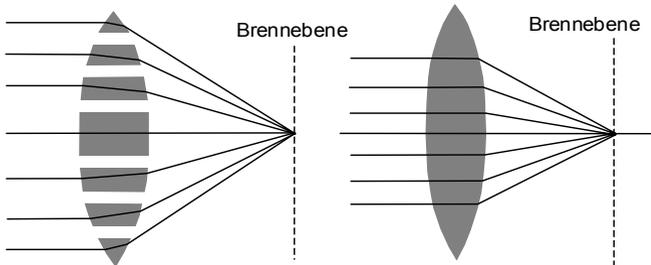
#### Sammellinsen

Wie in Abb. 5-8 ordnen wir eine Reihe von Glasprismen an: In der Mitte denken wir uns eine planparallele Platte, zu beiden Seiten symmetrisch jeweils Prismen mit langsam zunehmender Neigung der Lichtein- und -austrittskante. Für parallel einfallendes Licht ergeben sich durch die Lichtbrechung in den Prismen die gezeigten Strahlengänge. In Gedanken

unterteilen wir nun die Prismen in immer mehr Teilprismen mit immer geringerem Neigungsunterschied der Kanten. Beim gedanklichen Grenzübergang haben wir die eine kontinuierliche Rundung erreicht und damit eine Linse konstruiert, die paralleles Licht, das in der **optischen Achse** (das ist das Einfallslot auf die Mitte der Linsenfläche) einfällt, im **Brennpunkt** sammelt. Ähnlich wie beim Hohlspiegel wird ein paralleles Lichtbündel, das in einem Winkel schräg von unten/oben eintrifft, in einem Punkt senkrecht oberhalb/unterhalb des Brennpunkts gesammelt. Alle diese „Sammelpunkte“ bilden zusammen mit dem Brennpunkt die **Brennebene**. Der Abstand von der Linsenmitte zum Brennpunkt ist die **Brennweite**  $f$  (wegen der Umkehrbarkeit des Strahlengangs ist sie für beide Seiten der Linse gleich). Der Kehrwert der Brennweite ist die **Brechkraft**, gemessen in Dioptrien ( $1 \text{ dpt} = 1 \text{ m}^{-1}$ ).

### Abbildung

Ein – verglichen mit der Brennweite – „unendlich“ weit entfernter Gegenstand wird durch eine Linse in der Brennebene exakt abgebildet und das Bild ist seitenverkehrt auf dem Kopf stehend. Wie beim Hohlspiegel haben stark gekrümmte Linsen eine kurze, schwach gekrümmte Linsen eine lange Brennweite und die Bilder werden klein bzw. groß.



**Abb. 5-8.** Modell-Linse aus verschiedenen Prismen (*links*) und Strahlengang von senkrecht und parallel einfallendem Licht (*rechts*)

Verringert man den Abstand eines abzubildenden Gegenstandes zur Linse, die **Gegenstandsweite**  $g$ , vom Quasi-Unendlichen näher an die Linse heran, so entfernt sich das Bild von der Brennebene (Abb. 5-9), d.h. sein Abstand von der Linse, die **Bildweite**  $b$ , wird größer, ebenso wie auch das Bild größer wird, als es in der Brennebene war. Bei einer Gegenstandsweite von genau dem Doppelten der Brennweite ist auch die Bildweite genau 2 Brennweiten von der Linse entfernt, und das Bild ist genau so groß wie der Gegenstand, man spricht von der Abbildung  $1 : 1$ . Rückt der Gegenstand weiter zur Linse, so entfernt sich das Bild rasch auf der anderen Seite der Linse und wird rasch größer. Steht der Gegenstand genau in der Brennebene, so verlässt das Lichtbündel, das der Gegenstand aussen-

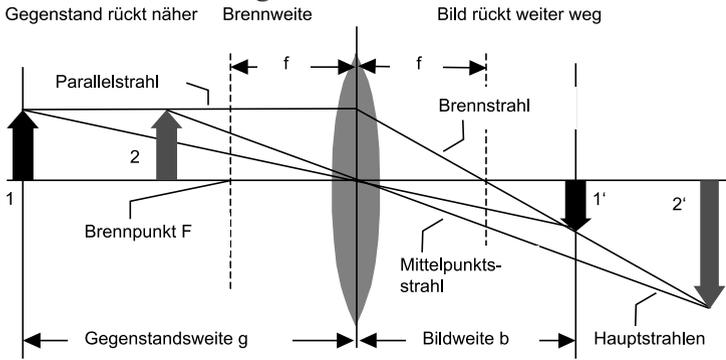
det, die Linse als paralleles Lichtbündel und es entsteht überhaupt kein reelles Bild mehr, es ist der umgekehrte Fall der Ausgangssituation entstanden. Rückt man den Gegenstand schließlich noch ein bisschen näher an die Linse heran, so entsteht dahinter ein virtuelles Bild, das man zwar mit dem Instrument „Auge“ betrachten, aber nicht auf einem Schirm auffangen kann: die Linse funktioniert als Lupe (s. Kapitel 5.4.1).

Quantitativ lauten die Abbildungsgleichungen mit der **Gegenstandsweite**  $g$ , der **Bildweite**  $b$ , der **Gegenstandsgröße**  $G$  und der **Bildgröße**  $B$

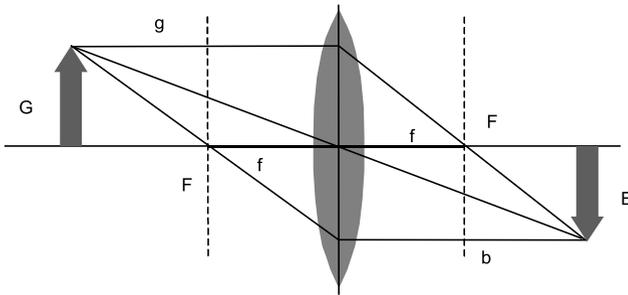
$$\frac{1}{f} = \frac{1}{g} + \frac{1}{b} \quad \text{[Gl. 5-6]}$$

und

$$\frac{B}{G} = \frac{b}{g} = \text{Abbildungsmaßstab } A \quad \text{[Gl. 5-7]}$$



**Abb. 5-9.** Abbildungsverhältnisse bei verschiedenen Gegenstandsweiten

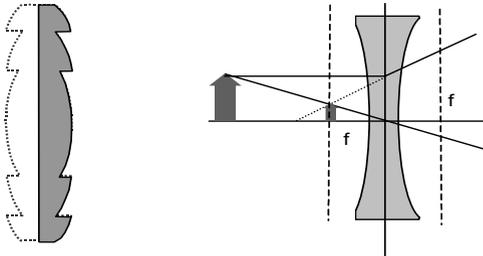


**Abb. 5-10.** Bildkonstruktion für eine Sammellinse

Zur Konstruktion des Bildes einer Linse auf dem Papier dienen die Regeln für die drei ausgezeichneten Strahlen Brennstrahl, Parallelstrahl und Strahlen Mittelpunktsstrahl (bzw. auch Hauptstrahl, Abb. 5-10): Der Brennstrahl wird hinter der Linse zum Parallelstrahl, der Parallelstrahl wird zum

Brennstrahl, Mittelpunktstrahl bleibt Mittelpunktstrahl. Wo sich zwei dieser ausgezeichneten von einem Gegenstandspunkt ausgesandten Strahlen schneiden, liegt auf der anderen Seite der Linse der Bildpunkt, wie Abb. 5-10 es zeigt. Der optische Strahlengang ist umkehrbar.

Neben Linsen, die an beiden Seiten konvex gewölbt sind (**bikonvexe Linsen**), gibt es auch solche, die nur eine gekrümmte Seite haben (**plankonvexe Linsen**). Eine besondere Form einer solchen plankonvexen Linse ist die **Fresnel-Linse**. Wie Abb. 5-11 (links) zeigt, kommt es für die Wirkung einer Linse nur auf die Anordnung der gekrümmten bzw. glatten Oberflächen an, den restlichen (für den Prozess der Brechung unwirksamen) inneren planparallelen Anteil des Linsenkörpers kann man auch „herausschneiden“ bzw. weglassen, z.B. die inneren Teile der Prismen in Abb. 5-8. In der Praxis wird der gepunktet dargestellte Teil weggelassen, und man erhält eine glatte Oberfläche. Damit erhält man eine Linse wie in Abb. 5-11. Auf diese Weise wird die Linse sehr flach, ist aber aus Glas nur sehr aufwändig herstellbar. Da aber auch transparentes Plastikmaterial gute brechende Eigenschaften hat, kann man sie aus solchem Material gießen. Solche Fresnel-Linsen werden beispielsweise bei Tageslichtprojektoren und in Leuchttürmen verwendet.



**Abb. 5-11.** Fresnel'sche Stufenlinse (*links*) und Ablenkung von Parallelstrahl, Mittelpunktstrahl sowie Brennstrahl durch eine defokussierende Linse (*rechts*)

Das bisher Gesagte gilt für **dünne Linsen**, bei denen man vereinfacht davon ausgeht, dass Richtungsänderungen von Strahlen sich an der Mittelebene der Linse vollziehen (eigentlich tritt ja wie beim Prisma an jeder brechenden Kante eine Richtungsänderung auf). Bei **dicken Linsen**, bei denen die Strecke im Glas einen deutlichen Anteil am Gesamt-Lichtweg hat, geht man von zwei Hauptebenen aus, von denen zu der jeweiligen Linsenseite hin die Größen wie Bildweite oder Brennweite gemessen werden. Wir gehen hier nicht weiter darauf ein.

### Zerstreulinsen

Neben den Konvexlinsen gibt es auch **Konkavlinsen** (Abb. 5-11 rechts), deren Flächen einwärts gewölbt sind (sie sind daher in der Mitte

dünnere als am Rand). Wegen ihrer Wirkung heißen sie auch **Zerstreuungslinsen** (defokussierende Linsen), da sie das Licht nicht bündeln, sondern divergieren lassen, also zerstreuen. Sie können (wie der Wölbspiegel) keine reellen Bilder erzeugen, aber natürlich virtuelle und haben negative Brennweiten. Sie finden in Mehrlinsen-Systemen reichlich Verwendung und sind im Alltag vor allem als Brillengläser in Gebrauch (s. Kapitel 5.2.6).

### Lochkamera

Wenn man nun nach allem, was oben zur Abbildung gesagt wurde, meint, dass zum Abbilden stets eine Linse oder ein Spiegel nötig sei, so ist dies nicht ganz richtig. Man kann auch lediglich die geradlinige Ausbreitung des Lichts ausnutzen, muss aber dafür sorgen, dass von jedem Punkt eines Gegenstandes nur ein schmales Lichtbündel auf dem Bild-Schirm abgebildet wird, damit das Bild nicht „verwaschen“ wird, so wie in Abb. 5-12 dargestellt. Dies ist das Prinzip der **Lochkamera**.

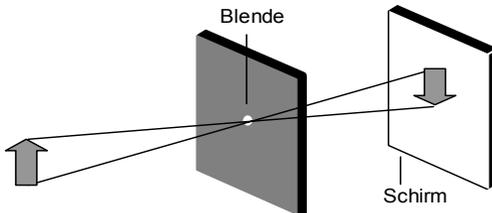


Abb. 5-12. Prinzip der Lochkamera

Entscheidend für die Abbildung ist das Loch (die Blende B). Freilich ist die Abbildung nicht „optimal“, denn je schärfer das Bild werden soll, desto kleiner muss jedes der Lichtbündel (d.h. die Lochblende) sein, was das Bild sehr lichtschwach werden lässt. Es gibt auch hier weder Brenn- noch Parallelstrahl, lediglich zu jedem Punkt des Gegenstandes den Mittelpunktstrahl. Die Bildgröße ergibt sich aus Gegenstandsweite und Bildweite, für ein großes Bild eines Gegenstandes benötigt man kleines  $g$  und/oder großes  $b$ .

### 5.2.6 Auge und Sehfehler

Das Auge ist unsere „Kamera“ zum Empfang des Lichts, und dass wir zwei davon besitzen, hat auch seinen Sinn. Sie bestehen aus einem optischen System zur Abbildung und dem eigentlichen Detektorsystem (analog zum Film) dahinter. Die äußere Hülle des Augapfels ist die weiße feste Lederhaut, die im vorderen Bereich zur durchsichtigen Hornhaut wird. In der Augenhöhle kann der Augapfel durch sechs Muskeln seitlich bewegt wer-

den. In der vorderen Augenkammer, die bis zur Linse reicht und mit einer wässrigen Flüssigkeit gefüllt ist, trifft das Licht zunächst auf die Iris, welche die Pupille freigibt. Je nach Lichtstärke wird die Iris ohne unseren Willen geöffnet bzw. geschlossen wird (Adaption) wie eine Blende an einer Kamera (ca. 2 mm, bei völliger Dunkelheit nach 20 bis 30 min Adaptionszeit bis maximal 9 mm). Dahinter liegt die Augenlinse, die für etwa ein Drittel der gesamten Lichtbrechung im Auge verantwortlich ist (den Rest besorgen die anderen durchsichtigen Bestandteile). Ein Ringmuskel umschließt sie, um sie verschieden stark zu krümmen und damit ihre Brennweite an die gewünschten Abbildungsverhältnisse anzupassen (Akkommodation), da ja die Bildweite (unabhängig von der Gegenstandsweite) im Augenkörper stets die gleiche bleiben muss. Beim Nah-Sehen wird sie stärker gekrümmt, was man beim plötzlichen Wechsel von Fern- auf Nah-Sehen auch selbst spüren kann, beim Fern-Sehen ist der Muskel entspannt.

Die hintere Augenkammer wird großteils vom gallertartigen Glaskörper ausgefüllt, hinter dem der eigentliche Detektor liegt: die Netzhaut. Auf dieser Netzhaut liegen die nur lichtempfindlichen Stäbchen und die farbempfindlichen Zapfen (zusammen etwa  $125 \cdot 10^6$ ), sowie die Nervenbahnen, welche die Signale einzeln (in der Nähe des Blickzentrums) bzw. mehrere Stäbchen/Zapfen verknüpfend (außen liegende Bildteile) schließlich gebündelt zum Sehnerv an das Gehirn (den „Computer“ unserer „Kamera“) weiterleiten. Die Stäbchen sind viel lichtempfindlicher und auch sehr viel zahlreicher als die Zapfen; das hat zur Folge, dass wir bei wenig Licht keine Farben mehr sehen – „nachts sind alle Katzen grau“.

Erst im Gehirn werden sowohl die beiden Augenbilder verarbeitet (z.B. Aufrichtung der auf dem Kopf stehenden Bilder) als auch die Augen gesteuert (Blickrichtung, Linsenkrümmung, Neigung beider Augen gegeneinander). Dort, wo der Sehnerv durch den Augenkörper tritt, sind natürlich keine Stäbchen/Zäpfchen, hier liegt der blinde Fleck des Auges.

### **Schwinkel und Parallaxe**

Wie groß ein Gegenstand gesehen wird, hängt allein vom **Schwinkel** ab; ein naher Gegenstand bildet sich unter einem größeren Winkel auf der Netzhaut ab als ein ferner. Mit Hilfe von optischen Geräten (z.B. einer Lupe, vgl. Kapitel 5.4.1) lässt sich der Schwinkel verändern. Damit steigt gleichzeitig das Auflösungsvermögen.

Mit nur einem Auge kann man nicht räumlich sehen. Und die beiden Augen schauen beim Betrachten desselben Gegenstands auch niemals in exakt dieselbe Richtung, denn sie liegen im Kopf an verschiedenen Stellen. Dies wird jedem sofort deutlich, wenn man den Daumen am ausgestreckten Arm mal mit dem linken, mal mit dem rechten Auge gegen einen entfernten Hintergrund anpeilt: der Daumen „hüpft“ hin und her um einen Win-

kel, den man **Parallaxe** nennt. Er ist um so größer, je näher der Gegenstand steht. Das Gehirn „misst“ diesen Winkel und schätzt danach mit Hilfe der Lebenserfahrung die Entfernung.

### Sehfehler

Die häufigsten Sehfehler sind Kurz- und Weitsichtigkeit. Bei der **Kurzsichtigkeit** kann die Augenlinse nicht völlig entspannt werden, sie bleibt stärker gekrümmt. Die Akkomodation für die Ferne gelingt nicht mehr und das Bild entsteht in einer Ebene vor der Netzhaut. Um Abhilfe zu schaffen, muss man lediglich die Brennweite der Augenlinse etwas verlängern, und das geht einfach mit Hilfe einer vor dem Auge befestigten Zerstreuungslinse, die man in einer Brille unterbringt.

**Weitsichtigkeit** ist der umgekehrte Fall: Die Augenlinse ist zu schwach gekrümmt und das Bild wäre erst hinter der Netzhaut scharf. Also erhöht man die Brechkraft durch eine normale Sammellinse in der Brille. Weitsichtigkeit tritt häufig als Altersweitsichtigkeit auf; der Muskel, der die Augenlinse zum Nahsehen krümmen soll, ist erschlafft, die Fähigkeit zur Akkomodation geht verloren (Lesebrille).

Ein weiterer Sehfehler ist der **Astigmatismus**. Die Augenlinse ist dabei etwas zu „zylindrisch“ geraten, der Brennpunkt der Strahlen, die z.B. in der horizontalen Ebene einfallen, liegt etwas entfernt vom Brennpunkt des in der vertikalen Ebene einfallenden Lichts. Auch dies kann leicht durch entsprechenden Schliff einer Brillenlinse korrigiert werden.

## 5.3 Wellenoptik

Einige Phänomene der Optik können mit dem einfachen Modell geometrischer Strahlenbündel nicht erklärt werden. Hier macht sich die Wellennatur des Lichtes bemerkbar. Die Phänomene lassen sich vielfach durch Wellen im Wasser in Modellexperimenten veranschaulichen.

### 5.3.1 Wellennatur des Lichts

Christiaan Huygens (1629–1695) fasste Licht als eine sich fortplanzende Welle auf. Jeder Licht aussendende Punkt soll Ausgang einer Kugelwelle (Elementarwelle) in den Raum sein (Modellversuch: zwei Steine werden ins Wasser geworfen), die Wellen überlagern sich im Ausbreitungsraum (Huygens'sches Prinzip). Damit diese Überlagerung geordnet vor sich geht, müssen die Wellen **kohärent** sein, d.h. in ihren Frequenzen übereinstimmen und bestenfalls eine konstante Phasendifferenz (vgl. Kapitel

2.8.2) haben. Gewöhnlich müssen sie dazu aus der gleichen Quelle stammen. Haben sie auch noch die gleiche Phase, so können viele solcher Elementarwellen-Züge sich zu einer ebenen Wellenfläche oder Wellenfront als Einhüllender überlagern. Solche Wellenfronten finden wir z.B. in einem homogenen Lichtbündel vor, die Wellenfronten verlaufen in Ebenen senkrecht zur Lichtbündelachse.

### 5.3.2 Interferenz

Unter Interferenz versteht man die Überlagerung von Wellen. Wirft man z.B. mehrere Steine gleichzeitig in einen Teich, so breiten sich kreisförmige Wellen von jeder Einschlagstelle aus, die sich dann gegenseitig durchdringen und je nach Phasenlage ein Wellenmuster erzeugen. An jedem Ort addieren sich die Amplitudenvektoren; trifft ein Wellenberg auf ein Wellental, so löschen sich an dieser Stelle die Wellenamplituden komplett aus, treffen Tal auf Tal oder Berg auf Berg, so verstärkt sich die resultierende Amplitude dort.

Das Licht verhält sich ebenso: Treffen Elementarwellen in Phase aufeinander, so ergibt sich eine **konstruktive Interferenz**, treffen sie gegenphasig aufeinander, so erhält man **destruktive Interferenz**, d.h. an dieser Stelle Dunkelheit. Beleuchtet man zwei Planspiegel, die minimal gegeneinander gekippt sind (Fresnel'scher Doppelspiegel), mit derselben Lichtquelle, so überlagern sich die reflektierten Bündel, die Lichtwellen interferieren und es gibt in regelmäßigen Abständen Zonen, in denen Wellenberg auf Wellental stößt (dort herrscht Dunkelheit) und solche, in denen die Wellenberge und -täler jeweils zusammenfallen (dort ist es hell).

### 5.3.3 Beugung

Tritt eine gleichsam unendlich ausgedehnte ebene Wellenfront (Breites kohärentes Lichtbündel) durch eine Blende, so wird sie durch deren Begrenzung abgeschnitten. An den Rändern der zunächst ebenen Wellenfront tritt wieder die Kugelform der Elementarwellen in Erscheinung, die zur Folge hat, dass ein Teil der Wellen am Rand auch in den Raum hinein tritt, der nach geometrischer Vorstellung dunkel sein sollte. Diese Wellen interferieren dann hier nicht mehr zu einer ebenen Wellenfront. Dies tritt insbesondere dann deutlich zutage, wenn durch die Blende nur noch wenige Wellenzüge nebeneinander hindurch passen und eine breite Wellenfront dahinter nicht mehr zu Stande kommt. Man sieht im Zentrum des Lichtbündels, das eine kleine Blende verlässt, Helligkeit und zum Rand hin hel-

le und dunkle Zonen (Ringe im Fall einer Kreisblende), das Lichtbündel wirkt aufgeweitet.

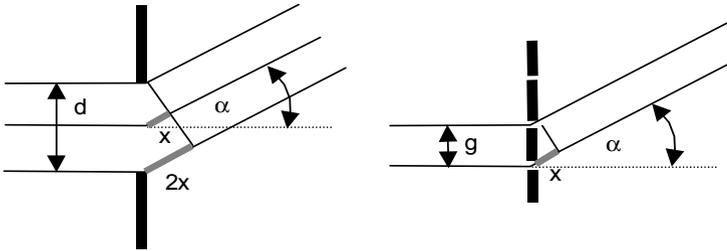


Abb. 15-13. Beugung am Spalt (*links*) und am Gitter (*rechts*)

### Beugung am Spalt

Wir denken uns den Spalt in Abb. 5-13 in viele schmale Streifen zerlegt, die jeder nach dem Durchtritt von Licht als Ausgang einer Elementarwelle angesehen werden. Nach dem Huygens'schen Prinzip breiten sich nun nicht nur in der ursprünglichen Richtung des Lichtbündels Lichtwellen aus, sondern auch in den übrigen Raum hinter dem Spalt mit der Breite  $d$ . Betrachten wir eine Richtung im Winkel  $\alpha$  zur geraden Durchtrittsrichtung (s. Abb. 5-13), so hat der Strahl in der Spaltmitte gegenüber dem am Rand eine Wegdifferenz (Gangunterschied  $x$  bzw.  $2x$ ) von  $d/2 \cdot \sin \alpha$ . Entspricht dieser Gangunterschied der halben Wellenlänge, so herrscht hier Dunkelheit:  $\lambda/2 = d/2 \cdot \sin \alpha$  oder  $\lambda = d \cdot \sin \alpha$ .

Dasselbe trifft aber auch für viele weitere Strahlenpaare entlang des Spalts und darüber hinaus nicht nur für Gangunterschiede  $\lambda$ , sondern auch für den Gangunterschied  $2\lambda$ ,  $3\lambda$  usw. zu, wir finden also für eine spezielle Wellenlänge stets Dunkelheit, wenn gilt:

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \alpha \quad [\text{Gl. 5-8}]$$

mit  $n = 1, 2, 3, 4$  etc. Dazwischen befindet sich jedes Mal ein heller Streifen dieser Wellenlänge.

### Beugung am Gitter

Ein optisches Gitter ist nichts anderes als die Anordnung vieler enger Spalte in gleichmäßigem Abstand dicht nebeneinander. Die Beugung an jedem einzelnen Spalt bleibt hier unberücksichtigt. Wir betrachten jeden Spalt insgesamt als Ausgang einer Elementarwelle. Der Gangunterschied der Wellen im geraden Durchtritt ist natürlich überall Null. Aber in einem Winkel  $\alpha$  betrachtet ergibt sich ein Gangunterschied  $x = g \cdot \sin \alpha$  (Abb. 5-13 rechts), wenn  $g$  der Abstand zweier Gitterspalte ist. Ist der Gangunterschied gleich einer oder mehrerer Wellenlängen, so interferieren

hier alle Elementarwellen jeweils konstruktiv miteinander, man sieht bei der speziellen Wellenlänge Helligkeit:

$$n \cdot \lambda = g \cdot \sin \alpha \quad [\text{Gl. 5-9}]$$

Für jede Wellenlänge ergibt sich natürlich ein anderer Winkel  $\alpha$ . Je mehr Spalte vom einfallenden Lichtbündel getroffen werden, desto weiter liegen die hellen Zonen der einzelnen Wellenlängen des Lichts auseinander, d.h. sind die einzelnen Wellenlängen besser getrennt (aufgelöst). Dies nutzt man zur Spektroskopie, die ja zur Aufgabe hat, die einzelnen Wellenlängen des Lichts räumlich zu trennen. Denselben Effekt hat man, wenn man schräg auf eine CD blickt. Dort wirken allerdings die Spalte auf reflektiertes und nicht auf durchtretendes Licht.

### Beugung an der Kreisblende

Wie zu Beginn dieses Kapitels dargestellt, tritt Beugung an jeder Licht-Eintrittsblende auf, also z.B. auch am Auge und am Fernrohr. Je kleiner die Öffnung, desto größer ist das Beugungsscheibchen einer punktförmigen Lichtquelle, das die Bildschärfe limitiert. Mit dem unbewaffneten (und nachtadaptierten) Auge kann man Details gerade noch erkennen, die ca.  $1/60$  Winkelgrad auseinanderliegen; mit einem Fernglas von 5 cm Objektivöffnung verbessert sich das Auflösungsvermögen um den Faktor 30.

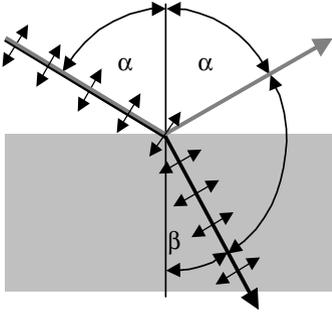
### 5.3.4 Polarisation

Licht ist eine transversale Welle, d.h. die Schwingungsrichtung der Wellenamplitude verläuft stets senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Wellen zu polarisieren, d.h. alle Wellen in einer einzigen Richtung schwingen zu lassen.

Polarisation kann gemessen werden, indem man eine optische Anordnung, die nur polarisiertes Licht hindurch treten lässt, in den Strahlengang einbringt und dreht, bis einmal maximale Helligkeit, einmal minimale Helligkeit gemessen wird. Aus dem Verhältnis der Helligkeiten ergibt sich der Grad der Polarisation, aus dem gemessenen Winkel des Maximums die Polarisationsrichtung.

Natürliches Licht (z.B. das der Sterne und der Sonne) ist unpolarisiert, alle Schwingungsrichtungen kommen mit gleicher Häufigkeit vor. Man kann alle vorkommenden Richtungen in der Ebene senkrecht zur Ausbreitung in zwei (gleich große) Komponenten eines Koordinatensystems zerlegen, eine in der Zeichenebene (Striche senkrecht zum Strahl in Abb. 5-14) und eine senkrecht zur Papierebene in Abb. 5-14 angedeutet durch den grauen Strahlanteil.

Polarisiertes Licht lässt sich auf verschiedene Weise herstellen: **Polarisationsfolien** können sowohl als Polarisator (Herstellung) als auch als Analysator (Prüfgerät der Schwingungsrichtung) verwendet werden. Durch gewisse Substanzen wird nur Licht einer Schwingungsrichtung hindurch gelassen, die andere absorbiert. Aus unpolarisiertem wird dadurch polarisiertes Licht, das eine Analysator-Folie nur dann mit maximaler Helligkeit durchtritt, wenn die Schwingungsrichtungen beider Folien übereinstimmen.



**Abb. 5-14.** Polarisiertes Licht durch Reflexion (Brewster'sches Gesetz): Die einfallenden Lichtwellen schwingen sowohl in der Zeichenebene (*Pfeile*) als auch senkrecht dazu (grauer Strahlanteil). Die reflektierten Wellen können nur noch die senkrecht schwingende Komponente besitzen

### Brechung

Licht tritt auf eine ebene Grenzfläche (z.B. Glas) und wird dort teilweise reflektiert, teilweise tritt es ein und wird gebrochen. Bei einem bestimmten Eintrittswinkel, dem Brewster-Winkel, der die Bedingung  $\tan \alpha = n$  ( $n$ : Brechungsindex) erfüllt, stehen reflektierter und gebrochener Strahl senkrecht aufeinander. Dann müsste (siehe unsere Komponentenzerlegung in Abb. 5-14) aber die Komponente, die in der Zeichenebene schwingt, auch gleichzeitig in ihrer neuen Ausbreitungsrichtung schwingen, was für eine Transversalwelle unmöglich ist. Also ist der reflektierte Strahl vollständig senkrecht zur Zeichenebene polarisiert.

### Doppelbrechung

Es gibt einige optisch durchsichtige Kristalle, die optisch anisotrop sind. Sie haben die Eigenschaft, Licht verschiedener Polarisationsrichtung verschieden schnell hindurchtreten zu lassen, wenn es sich nicht entlang der Vorzugsrichtung (der optischen Achse) des Kristalls bewegt. Dies muss sich (vgl. Kapitel 5.2.4) in einer unterschiedlich starken Brechung auswirken. Es treten also zwei versetzte Teilstrahlen aus solch einem Kristall (Doppelbild), die jeweils senkrecht zueinander polarisiert sind.

## Streuung

Die Streuung des Lichts kann aus dem gleichen Grund ebenfalls polarisieren, nämlich dann, wenn die eine Schwingungskomponente des (zuerst unpolarisierten) Lichts nach der Streuung in der Ausbreitungsrichtung läge. Das ist bei senkrechter Streuung der Fall. Auf diese Weise wird das Licht des (unbewölkten) Taghimmels polarisiert, am stärksten im Winkel von  $90^\circ$  zur Sonne.

Es gibt optisch aktive Substanzen, vor allem etliche organische (z.B. Zucker), welche die Richtung polarisierten Lichts verändern (d.h. den Polarisationswinkel drehen). Andere Stoffe werden doppelbrechend, wenn man sie in ein elektrisches Feld verbringt (**Kerr-Effekt**).

### 5.3.5 Absorption

Eine schwarze Fläche erscheint dunkel im Gegensatz zu einer weißen, weil die weiße Fläche das meiste Licht, das auf sie einfällt, zurückstretet (vgl. Kapitel 5.2.2), die schwarze hingegen das meiste verschluckt (absorbiert). Ebenso kann beim Durchtritt von Licht durch einen Stoff ein Teil absorbiert werden. Die **Absorption** trägt zusätzlich zur Schattenbildung ganz wesentlich zur Kontrastbildung in unserer Umwelt und damit zur Orientierung über das Sehen bei.

Die Lichtintensität beim Durchtritt durch eine Substanz lässt sich durch ein Exponentialgesetz, das **Beer'sche Gesetz**, beschreiben:

$$I(x) = I(0) \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad [\text{Gl. 5-9}]$$

für die durchlaufene Strecke  $x$  mit dem stoffabhängigen (und für Lösungen konzentrationsabhängigen) Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ .

Absorption ist genauso wie Durchsichtigkeit eine Stoffeigenschaft. Das Licht als Energieform ist natürlich nicht verschwunden, sondern seine Energie ist in den absorbierenden Körper eingetreten und macht sich in Form einer Temperaturerhöhung bemerkbar. Ein gut absorbierender Körper – ein so genannter „**Schwarzer Körper**“ – nimmt nun (fast) alles Licht auf und erhöht seine Temperatur so lange, bis die auf Grund seiner höheren Temperatur abgestrahlte Wärme (also Infrarot-Strahlung) genau der Energiemenge entspricht, die er als Licht aufnimmt (vgl. Kapitel 3.3.3). Dann herrscht wieder Gleichgewicht (Strahlungsgleichgewicht), nun auf einem höheren Temperaturniveau als vorher. Dieses Gleichgewicht wird für einen Schwarzen Körper mit Hilfe des **Planck'schen Strahlungsgesetzes** beschrieben. Es sagt u.a. aus, dass die bei jeder Wellenlänge abgegebene Strahlung dieses Körpers nur von seiner Temperatur und von der Größe seiner Oberfläche abhängt.

Das Phänomen ist auch im Alltag gut bekannt; z.B. wird ein schwarzes Auto, wenn es in der Sonne steht, innen sehr viel wärmer als ein helles. Umgekehrt ist eine Thermoskanne zusätzlich zu ihrer Isolierung durch ein Vakuum zwischen Außen- und Innenwand innen noch verspiegelt, damit von innen auf die Wand treffende Wärmestrahlung wieder nach innen und von außen auftreffende wieder nach außen zurückreflektiert wird.

Nun gibt es nicht nur weiße, graue und schwarze Gegenstände in unserer Welt, sondern auch z.B. rote und grüne. Warum dies so ist, obwohl sie doch kein eigenes Licht produzieren und weißes Licht (z.B. Sonnenlicht) auf sie einstrahlt, wird in Kapitel 5.3.6 behandelt.

### 5.3.6 Farben

Weiß ist keine Farbe, sondern eine Mischung aus allen Farben. Dies kann man nachprüfen, indem man weißes Licht (z.B. das der Sonne) in seine Farben zerlegt. „Farbe“ ist dabei eine durch das Auge vermittelte Sinnesempfindung, die von Licht bestimmter Wellenlänge ausgelöst wird. Sichtbares Licht reicht vom Violett (380 nm) bis zum Tieftrot (750 nm).

Um die Farben des Lichts einzeln sichtbar bzw. messbar zu machen, d.h. weißes Licht in seine Farben räumlich zu zerlegen, kann man Beugung und Interferenz am Gitter ausnutzen (s. Kapitel 5.3.3) Die zweite Möglichkeit nutzt die Lichtbrechung in einem Prisma aus. In Kapitel 5.3.4 wurde als (dort zulässige) Vereinfachung angenommen, dass auf Grund der in Glas geringeren Lichtgeschwindigkeit jedes Licht in gleicher Weise gebrochen wird. Genau betrachtet stellt man allerdings fest, dass diese geringere Geschwindigkeit des Lichts für jede Wellenlänge etwas unterschiedlich ist. Violette Licht ist geringfügig langsamer als das rote und erfährt deswegen auch eine etwas stärkere Brechung. Dieses Phänomen heißt **Dispersion** des Lichts. Die Folge davon ist die Aufspaltung des weißen Lichtbündels in seine verschiedenen Wellenlängen. Diese Farben sind elementar, d.h. man kann sie nicht noch weiter zerlegen. Die **Spektralanalyse** spielt in den Naturwissenschaften insgesamt eine große Rolle.

Vereinigt man ein kontinuierliches Spektrum hinterher wieder mit einer geeigneten Linse, so ist der weiße Ausgangszustand wieder hergestellt. Vereinigt man nur einen Teil des Spektrums, so ergibt sich eine Mischfarbe. Diese Farbmischung wird **additive Farbmischung** genannt, man addiert farbige Lichtbündel. Auch mit nur jeweils zwei (speziell auszuwählenden) Farben kann sich weiß ergeben. Dies sind jeweils **Komplementärfarben**.

Die Farbe von Gegenständen, die nicht selbst leuchten, hängt mit selektiver Absorption zusammen. Nimmt die Absorption vom angebotenen Licht

einen bei allen Wellenlängen gleichmäßigen Anteil heraus, so wird das Ergebnis grau sein. In vielen Fällen ist aber die Absorption stark wellenlängenabhängig. Nimmt man z.B. aus weißem Licht das Rot heraus (z.B. durch Farbfilter), so ergibt die Mischung der Restfarben die Komplementärfarbe Grün. Man spricht von **subtraktiver Farbmischung**. Auch das Zustandekommen der Malfarben geht wie jedes farbige Aussehen von nicht selbst leuchtenden Gegenständen auf subtraktive Farbmischung zurück, die Farben können nicht selbst leuchten. Im Gegenzug wirken Farben einer Abbildung überhaupt nicht mehr bunt, wenn man sie mit dem Licht nur einer einzigen Wellenlänge bestrahlt. In solchem Licht können bunte Gegenstände nun nicht selektiv verschiedene Farbanteile herausfiltern, weil sie ihnen gar nicht angeboten werden. Man sieht als Folge davon den bunten Gegenstand in diesem Licht nur noch in „Grautönen“.

Farben spielen in der belebten Natur eine herausragende Rolle. So absorbieren z.B. Pflanzen über die Chlorophylle in den Blättern große Teile des roten und blauen Lichtes (mit Absorptionsanteilen im UV-Bereich), der nicht absorbierte Rest summiert sich zum Farbeindruck grün. Grelle Farben von Blüten oder Früchten locken Tiere an, wieder andere Farbgebungen tarnen und schützen bestimmte Tiere.

### 5.3.7 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung von extrem kurzer Wellenlänge und daher hoher Energie (vgl. Tabelle 5-1). Dadurch besitzt sie ein hohes Durchdringungsvermögen von Substanzen und ist daher zur physikalischen Analyse von Stoffen geeignet.

Erzeugt wird Röntgenstrahlung in speziellen Röntgen-Röhren. Hier werden in einem evakuierten Glaskolben durch Emission aus einem Glühdraht (Glüh-Kathode) freie Elektronen erzeugt (vgl. Kapitel 4.3.4) und durch eine Hochspannung sehr stark beschleunigt. Sie treffen dann auf eine Metall-Anode und dringen in sie ein. Ein Teil der Elektronen wird nun im Feld der Elektronenhüllen des Anodenmaterials stark gebremst (vgl. Kapitel 4.5.4), wobei sie umso energiereichere Strahlung aussenden, je stärker der Bremsvorgang ist. Dieser Anteil wird **Bremsstrahlung** genannt, ihr Spektrum ist, weil der Bremsvorgang statistisch verläuft, kontinuierlich verteilt und in seiner Stärke und Lage seines Maximums von der Hochspannung und dem verwendeten Anoden-Material abhängig.

Der zweite Anteil, die **charakteristische Strahlung**, kommt zustande, weil einige Elektronen durch Stoß aus Atomen der Anode Elektronen heraus schlagen, die in den energiereichen untersten Elektronenschalen sitzen. Dann springen Elektronen aus darüber liegenden Schalen nach und füllen

die untersten wieder auf. Wegen der gequantelten Energieniveaus der Schalen (s. Kapitel 5.1.1 und 6.1.3) sind die Energiedifferenzen und damit die charakteristische Strahlung diskrete Energiebeträge, es entsteht ein Röntgen-Linienspektrum.

Gängige Anwendungen zur Analyse von Stoffen sind

- Röntgen-Aufnahmen, bei denen das verschiedene Durchdringungsvermögen zu verschiedener Schattenbildung auf dem Film führt (z.B. medizinische Röntgenaufnahmen),
- die Röntgenbeugung an regelmäßigen Strukturen wie z.B. Kristallen.

## 5.4 Optische Geräte

Mit Hilfe von optischen Geräten kann man dreierlei erreichen:

- Man verändert (meist vergrößert) den Sehwinkel,
- man fängt mehr Licht ein als mit dem unbewaffneten Auge (z.B. Nachtfernglas),
- man erhöht die Bildauflösung.

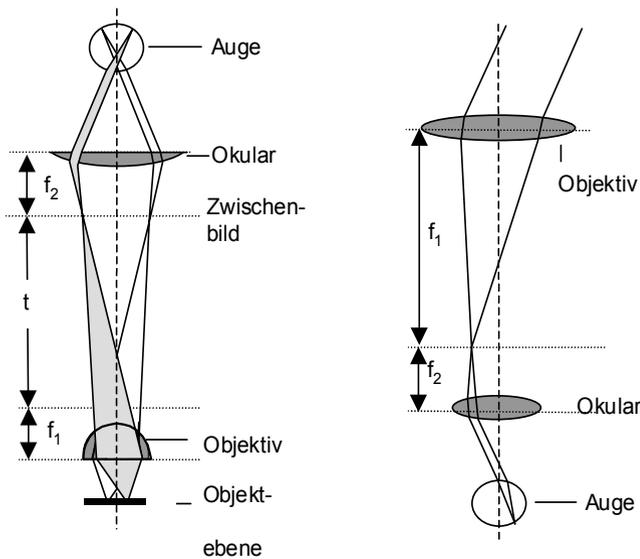
### 5.4.1 Lupe

Das einfachste optische Gerät ist eine Lupe, eine Sammellinse, die man zur Vergrößerung des Sehwinkels und damit zur Vergrößerung des Bildes vor das Auge hält. Man könnte natürlich zur Erhöhung des Sehwinkels einfach mit dem Auge näher an den Gegenstand herangehen, das hat aber bei weniger als 10 cm keinen Sinn mehr, weil die Augenlinse nicht weiter akkomodieren kann. Die Lupe bringt man nun in eine etwas geringere Entfernung zum Gegenstand als ihrer Brennweite entspricht. Dann treten die Lichtstrahlen fast parallel in das Auge. Nun sieht man mit der Lupe optimal bei deutlich vergrößertem Sehwinkel. Das Bild ist jedoch lediglich virtuell, und es steht aufrecht.

Die Vergrößerung einer Lupe hat man festgelegt als das Verhältnis der Sehwinkel, unter denen man den Gegenstand mit Lupe bzw. ohne Lupe und in 25 cm Entfernung (Bezugssehweite) sieht; dies entspricht dem Verhältnis von 25 cm zur Brennweite der Lupe (in cm). Die Vergrößerung wird also um so höher, je kleiner die Lupen-Brennweite ist. Mit Lupen erreicht man eine Vergrößerung von maximal etwa 30-fach.

### 5.4.2 Mikroskop

Reicht die Vergrößerung einer einfachen Lupe nicht aus bzw. ist der zu betrachtende Gegenstand sehr klein, so benutzt man ein Mikroskop. Es besteht prinzipiell aus zwei Sammellinsen (Abb. 5-15), die in einem Rohr (Tubus) montiert sind. Die erste – sie heißt Objektiv, weil sie dem Objekt zugewandt ist – hat eine extrem kurze Brennweite, damit man an das zu betrachtende Objekt zur Vergrößerung des Sehwinkel möglichst nahe an das Objektiv heranrücken kann, ohne dass die Gegenstandsweite geringer als die Brennweite wird und dann kein reelles Bild hinter der Linse entstünde. Ein solches braucht man hier aber, da sich ein virtuelles Bild ja nicht mehr mit weiterer Optik verarbeiten ließe.



**Abb. 5-15.** Strahlengang im Mikroskop (*links*) und im astronomischen Fernrohr (*rechts*)

Im Tubus des Mikroskops hinter dem Objektiv entsteht nun nach dem Abbildungsgesetz (Gleichungen 5-6 und 5-7)) ein vergrößertes reelles Bild des Objekts, das auf dem Kopf steht und seitenverkehrt ist, was beim Mikroskop nicht stört (man kann ja das Objekt entsprechend herumdrehen). Dieses wird nun mit einer zweiten Linse – sie heißt Okular, weil sie dem Auge zugewandt ist – wie mit einer Lupe betrachtet und dabei nochmals vergrößert. Die Vergrößerungen (abermals definiert über das Verhältnis der Sehwinkel) sind oft auf dem Objektiv (z.B. 25x) und dem Okular (z.B. 8x) angegeben, die Gesamtvergrößerung ist dann das Produkt der beiden Zahlen. Bei modernen Mikroskopen findet man meist mehrere Objektive

zur Wahl in einem drehbaren Objektivrevolver angeordnet, auch die Okulare sind austauschbar, um die Vergrößerung optimal wählen zu können. Sie haben außerdem noch eine Beleuchtungseinrichtung, denn mit steigender Vergrößerung wird das Bild immer lichtschwächer.

### 5.4.3 Fernrohr und Fernglas

Kann man einen Gegenstand, den man vergrößert betrachten will, nicht nahe heranholen, so muss die Abbildung, die auch hier prinzipiell mit zwei Linsen funktioniert, anders gewählt werden., z.B. wie in dem auf Johannes Kepler (1571–1630) zurückgehenden **astronomischen Fernrohr**. Das zu betrachtende Objekt stehe quasi unendlich weit entfernt, dann sind die vom Objekt ausgehenden Strahlen als parallel einfallend anzusehen. Wieder fungiert eine Sammellinse als Objektiv. Sie hat nun aber, da man den Sehwinkel nicht durch Herangehen vergrößern kann, eine große Brennweite, damit das vom Objektiv entworfene reelle Zwischenbild im Fernrohrrohr möglichst groß wird. Das – wiederum auf dem Kopf stehende und seitenverkehrte – Zwischenbild entsteht in der Brennebene des Objektivs, denn die einfallenden Parallelstrahlen werden zu Brennstrahlen (vgl. Kapitel 5.2.5). Dieses Zwischenbild wird nun wie beim Mikroskop mit einem Okular als „Lupe“ betrachtet, dessen Abstand vom Zwischenbild seiner Brennweite entspricht. Die Vergrößerung ist auch hier wieder das Verhältnis der Sehwinkel mit und ohne Gerät; sie ergibt sich schließlich als das Verhältnis von Objektiv- zu Okular-Brennweite; für eine hohe Vergrößerung braucht man also eine große Objektiv- und eine kleine Okularbrennweite. Dadurch werden Fernrohre besonders lang und unhandlich, und um beobachten zu können ohne zu „verwackeln“ (also ab etwa 10-facher Vergrößerung), muss ein solches Fernrohr auf eine solide Montierung gestellt werden.

Gerade bei Beobachtungen im Dunkeln und erst recht bei astronomischen Beobachtungen ist die einfallende Lichtmenge von größter Bedeutung. Man muss also das Objektiv möglichst groß machen. Dies hat noch den weiteren Vorteil, dass dadurch auch das dritte Ziel einer guten Abbildung erreicht wird: die Verbesserung der Auflösung (vgl. Kapitel 5.3.2, Beugung an der Kreisblende).

Große Objektive mit Glaslinsen kann man nur bis zu einem Durchmesser von 1 m herstellen, denn Glas ist eine (erstarrte) Flüssigkeit und bei größeren Durchmessern „fließt“ die Objektivlinse langsam aus ihrer Form. Für größere Teleskope verwendet man Parabolspiegel als Objektive.

Für astronomische Beobachtungen stören die große Baulänge und das umgekehrte Bild nicht sonderlich, aber für Beobachtungen auf der Erde.

Daher haben die meist für terrestrische Beobachtung hergestellten **Ferngläser** (Feldstecher) - neben der Bequemlichkeit je eines „Fernrohrs“ für beide Augen - in jedem Strahlengang zusätzliche Prismen, die so angeordnet sind, dass sie das Bild bei der mehrfachen Faltung des Strahlengangs aufrichten. Gleichzeitig ist dadurch die Baulänge erheblich reduziert und so nun ein bequemer Beobachten möglich.

#### 5.4.4 Spektrometer

Für die räumliche Aufspaltung des Lichts einer Lichtquelle nutzt man entweder die Dispersion bei der Lichtbrechung (Prisma, vgl. Kapitel 5.2.4) oder Beugung und Interferenz am Gitter (vgl. Kapitel 5.3.3). Beim Gitter ist paralleler Lichteinfall unabdingbar, beim Prisma nicht. Am Eintritt des Spektrometers befindet sich ein variabler schmaler Spalt, über eine Linse wird das schmale Gitter bzw. das Prisma ausgeleuchtet, über eine weitere Linse wird der Eintrittsspalt auf den Detektor abgebildet. Ist der Spalt zu breit, so können benachbarte Wellenlängen nicht getrennt detektiert (d.h. aufgelöst) werden. Die Spaltbreite beeinflusst also maßgeblich die spektrale Auflösung (neben der Breite des Prismas bzw. der Anzahl der beleuchteten Gitterspalte). Der Detektor kann das Auge oder ein Photometer bzw. eine Kamera sein. Ist die Auflösung hoch, so ist das Gesichtsfeld am Detektor zu klein, um das gesamte Spektrum zu erfassen, und der Detektorarm des Geräts wird zur Beobachtung des ganzen Bereichs drehbar gelagert (Drehwinkel-Skala kalibriert auf eine Wellenlängenskala).

### 5.5 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Wie entsteht Licht?
2. Besteht Licht aus Wellen oder Teilchen?
3. Wann ist der abnehmende Mond zu sehen?
4. Was unterscheidet Reflexion von Streuung?
5. Worauf ist das Phänomen der Lichtbrechung zurückzuführen?
6. Warum kann es in einem transparenten Medium zu Totalreflexion des Lichtes kommen?
7. Was unterscheidet reelle und virtuelle Bilder?
8. Warum entstehen hinter einer Lochkamera seitenverkehrte Bilder?
9. Wie bewerkstelligt man geometrisch die Konstruktion eines Bildes von einem Gegenstand durch eine Linse mit gegebener Brennweite?
10. Wodurch kommt das Phänomen der Lichtbeugung zustande?
11. Wie entstehen die Farben eines beleuchteten Gegenstandes?

## Atom- und Kernphysik

Atom- und Kernphysik befassen sich mit dem elementaren Aufbau der Materie, erstere mit dem Bau der Atomhülle und den Vorgängen darin, letztere mit den Atomkernen und den Elementarteilchen selbst. Hier werden die Denkweisen der klassischen Physik verlassen. Vielfach sind keine strikt kausalen Aussagen, sondern lediglich statistische Vorhersagen möglich, wie beispielsweise die Radioaktivität zeigt. Zudem ist die Kern- und Elementarteilchenphysik ein Gebiet intensiver Forschung, auf dem ein umfassendes Verständnis der Phänomene und vor allem deren Hintergründe auch im Zusammenhang mit der Entstehung des Kosmos noch völlig fehlt. Auf Gebieten wie Allgemeine Feldtheorie oder Struktur und Energieinhalt des Kosmos tapfen wir weitgehend im Dunkeln. Hier sind Revolutionen größten Ausmaßes zu erwarten.

### 6.1 Atome

Materie lässt sich nicht beliebig etwa durch fortgesetztes Halbieren – in endlos kleine Teilchen zerlegen. Bereits die Vorsokratiker Demokrit und Leukipp kamen auf Grund reiner Spekulation zu der Auffassung, dass man einen solchen Teilungsvorgang nicht unendlich wiederholen kann, und nannten die letzten nicht mehr teilbaren Teilchen **Atome** (von griechisch *átomos* = unteilbar). In vielen Fällen sind allerdings die kleinsten Teilchen bestimmter Stoffe nicht Atome, sondern viel häufiger Moleküle oder Ionen, also Verbindungen der Atome in abgeänderter Form.

#### 6.1.1 Bestandteile und Größenordnungen

Jedes Atom besitzt einen Kern, der sehr klein ist und die meiste Masse des Atoms in sich vereinigt. Er enthält die Kernbauteilchen (**Nukleonen**), zum einen die elektrisch positiv geladenen **Protonen** ( $p^+$ ), zum anderen die 1932 durch James Chadwick (1891–1974) erstmals nachgewiesenen ungeladenen **Neutronen** ( $n$ ). Um den Kern befindet sich eine fast leere Hülle,

welche die seit 1897 aus Versuchen von Joseph J. Thomson (1856–1940) bekannten **Elektronen** ( $e^-$ ) enthält, die man heute zur Teilchenfamilie **Leptonen** stellt. Sie sind 1836-mal masseärmer als die Protonen und Neutronen. Nukleonen und Elektronen sind **Elementarteilchen**, aus denen die Materie im Kosmos aufgebaut ist (vgl. Kapitel 2.1.1). Das einfachste Atom (Wasserstoff) ist ca.  $10^{-10}$  m groß, sein Kern ist dagegen 100 000-mal kleiner ( $10^{-15}$  m). Das Größenverhältnis Kern zu Schale ist damit etwa das gleiche wie das einer Stubenfliege zum Kölner Dom. Ein Atom ist wirklich „fast leer“.

Die ersten grundlegenden Erkenntnisse über den Aufbau von Atomen stammen von Ernest Rutherford (1871–1937, Nobelpreis 1908). In seinem als Streuversuch berühmt gewordenen Experiment bestrahlte er eine Goldfolie mit dem radioaktiven Element Radium. Lediglich ein kleiner Teil der radioaktiven Strahlung aus zweifach positiv geladenen Heliumkernen  ${}^4_2\text{He}$  der Atommasse 4 (=  $\alpha$ -Strahlen, vgl. Kapitel 6.3.3) wurde entweder reflektiert, wenn sie auf einen positiven Kern stießen, oder abgelenkt, wenn sie in die Nähe des Kerns gelangten. Über 99% der Strahlen hingegen traten ungehindert durch die aus vielen Gold-Atomen bestehende Folie. Daraus schloss Rutherford, dass die Atome **größtenteils leer** sind. Die starke Ablenkung einzelner  $\alpha$ -Strahlen erfolgt an den positiven Zentren (= Atomkernen) der schweren Goldatome, in denen die Masse auf engstem Raum zusammengedrängt ist.

**Tabelle 6-1.** Ladung und Masse von Elementarteilchen und Atomkernbausteinen

Elementarteilchen/ Kernbaustein	Ladung	relative Masse	Zeichen
Proton	+1	1	$p^+$
Neutron	0	1	n
Elektron	-1	1/1836	$e^-$

In diesen kleinen Dimensionen werden andere Maßeinheiten als in der Makrophysik (Kapitel 1) verwendet. Die **atomare Masseinheit**  $u$  ist definiert als 1/12 der Masse des Kohlenstoffatoms  ${}^{12}\text{C}$ , das man als Bezugselement gewählt hat:

$$u = \frac{m({}^{12}\text{C})}{12} = 1,6603 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad [\text{Gl. 6-1}]$$

Die Atommasse eines bestimmten Atoms gibt nun definitionsgemäß an, um wie viel das betreffende Atom schwerer ist als 1/12 des Kohlenstoff-Atoms mit der Masse 12. Diese Zahl ist ohne Dimension und wird im in-

ternationalen Sprachgebrauch **Dalton** genannt. Sie ist niemals ganzzahlig und verschieden von der **Massenzahl** bzw. Nukleonenzahl  $A$  eines Atoms, die – ganzzahlig und dimensionslos – die Anzahl der Kernbauteilchen im betreffenden Atom angibt.

$$\text{Massenzahl} = \text{Protonenzahl} + \text{Neutronenzahl} \quad [\text{Gl. 6-2}]$$

Die in Gleichung 6-2 benannte Protonenzahl nennt man auch **Ordnungszahl**  $Z$ , denn sie gibt nicht nur an, wie viele Protonen sich im Kern des betreffenden Atoms befinden, sondern legt auch fest, um welches Element im Periodensystem der Elemente (PSE) es sich handelt. Sie ist demnach gleichzeitig die Ladungszahl des Kerns (= Kernladungszahl), welche die Art des Elementes bestimmt. Ein jeweils durch seine Nukleonen festgelegtes Atom nennt man **Nuklid**. Die dafür übliche vollständige Schreibweise lautet:



Da ein chemisches Element bzw. Nuklid durch sein jeweiliges Elementsymbol absolut eindeutig gekennzeichnet ist, verzichtet man meist auf die Angabe der Ordnungszahl und gibt nur die Massenzahl an:



Die elektrischen Ladungen im Atom sind stets ein Vielfaches der Elementarladung von  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C (Coulomb). Genau diese Ladung mit negativem Vorzeichen besitzt das Elektron, mit positivem Vorzeichen das Proton. Da Atome im elementaren Zustand nach außen hin neutral sind, besitzt ein ungeladenes Atom in diesem Zustand gleich viele Elektronen in der Hülle wie Protonen im Kern.

Mit Hilfe der Elementarladung definiert man auch eine Energie-Einheit, das **Elektronvolt** (1 eV) als diejenige Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Spannung von 1 V erhält bzw. aufwenden muss (vgl. Gleichung 4-7):  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Wegen der oft vorkommenden geringen Energiebeträge ist diese Angabe handlicher als der Umgang mit der Einheit Joule.

### 6.1.2 Elemente und Isotope

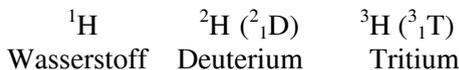
In der Natur auf der Erde kommen 91 verschiedene **Elemente** mit den Ordnungszahlen 1 bis 93 vor. Der größte stabile Kern ist  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ . Das Element  ${}^{209}_{83}\text{Bi}$  ist bereits instabil, allerdings mit einer extrem langen Halbwertszeit. Alle weiteren Elemente bis zum Uran (92) sind radioaktiv, Thorium (90) und Uran und eingeschränkt Neptunium, (93) haben sehr lange Zerfallszeiten und sind noch messbar vorhanden. Die Elemente mit der

Ordnungszahl 43 (Technetium Tc) und 61 (Promethium Pm) sind instabil (bei ziemlich kurzen Halbwertszeiten) und fehlen daher in der Natur. Technetium ist aber trotzdem nachgewiesen worden: Es entsteht wie alle Elemente jenseits des Eisens ( $Z = 26$ ) in Supernova-Explosionen, in denen es spektroskopisch beobachtet wurde. Die Elemente sind im **Periodensystem** (PSE) nach ihren chemischen Eigenschaften angeordnet, vor allem nach dem Bau ihrer Elektronenhülle. Näheres dazu erläutert Kapitel 6.4.

Die Anzahl der Protonen bestimmt ein Element eindeutig, während die Anzahl der Neutronen im Kern variieren kann. Unterscheiden sich die Atome eines Elementes bei gleicher Protonenzahl nur in der Anzahl an Neutronen und damit in ihrer Massenzahl, so spricht man von **Isotopen**, da sie am gleichen Platz im Periodensystem stehen (griech. *ísos* = gleich, *tópos* = Platz). Alle Isotope eines Elements zeichnen sich durch die gleichen chemischen Eigenschaften aus, zeigen jedoch wegen der unterschiedlichen Massen geringe Abweichungen in der Reaktionskinetik, die man als **Isotopieeffekte** zusammenfasst. Die Neutronenzahl liegt bei den leichten Elementen in der Nähe der Protonenzahl und steigt zu den schweren Elementen hin über deren Anzahl hinaus stärker an.

Die meisten Elemente kommen als Gemisch verschiedener Isotope vor (= **Mischelemente**), in dem im Allgemeinen eines hinsichtlich seiner Häufigkeit dominiert. Hierin liegt einer der Gründe für die nicht ganzzahligen Atommassen der Elemente. Nur 22 Elemente sind Reinelemente mit nur einem Isotop (darunter Be, Al, Na, F, Mn und Au). Mit 10 stabilen Isotopen besitzt Zinn (Sn) die meisten natürlich vorkommenden Isotope. In der Natur existieren etwa 500 natürliche Isotope. Künstlich hergestellt hat man etwa 1500.

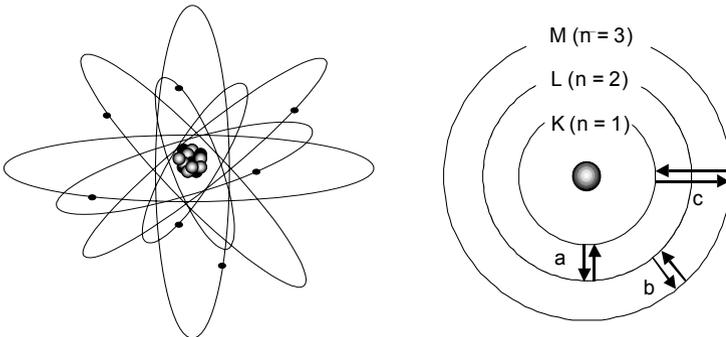
Bereits das einfachste Element Wasserstoff ist ein Gemisch verschiedener Isotope. Das normale und bei weitem häufigste Wasserstoff-Atom besitzt im Kern nur ein Proton. Der schwere Wasserstoff **Deuterium**, für den man ausnahmsweise auch ein eigenes Elementsymbol D benutzt, besitzt ein Proton und ein Neutron. Künstlich erzeugter radioaktiver Wasserstoff (= Tritium T) weist ein Proton und zwei Neutronen auf:



Ein anderes Beispiel ist das Element Chlor Cl, das zu 75% aus dem Isotop  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$  und zu 25% aus dem Isotop  ${}^{37}_{17}\text{Cl}$  besteht. Viele, aber längst nicht alle Isotope sind radioaktiv und heißen dann **Radioisotope**. Bedeutsam bei so genannten Tracermethoden in der biologischen Forschung ist unter anderem der Radiokohlenstoff (Radiocarbon)  ${}^{14}_6\text{C}$  (vgl. Tabelle 6-4). Daneben gibt es zahlreiche künstlich hergestellte Radioisotope. Ihre Kerne zerfallen unter Aussendung energiereicher Strahlen.

### 6.1.3 Bau der Atomhülle

Der dänische Physiker Niels Bohr (1885–1962; Nobelpreis 1922) erstellte 1913 als erster ein verständliches Modell für den Hüllenaufbau der Atome, in dem er von diskreten „Bahnen“ bzw. Schalen ausging, auf denen die Elektronen den Kern umkreisen (**Bohr'sches Atommodell**; Abb. 6-1). Sie werden einerseits von Zentrifugalkräften, andererseits von der Coulomb-Kraft (vgl. Kapitel 4.1.1) aufgrund ihrer elektrischen Ladungen auf ihrer Bahn gehalten. Wenn sich die Elektronen auf diesen Bahnen bewegen, verlieren sie keine Energie. Je größer die Energie eines Elektrons ist, desto weiter weg vom Atomkern liegt seine Bahn. Die Elektronen in der Atomhülle unterscheiden sich lediglich durch ihre Energie, nicht aber durch Masse, Größe und Ladung. Die energetisch unterschiedlichen Bahnen im Bohr'schen Modell (= Schalen) kennzeichnet man durch die Hauptquantenzahl  $n$  und ordnet den Werten  $n = 1, 2, 3, \dots$  die Buchstaben K, L, M etc. zu.



**Abb. 6-1.** Bohr'sches Atommodell mit kreisenden Elektronen auf planetenartigen Bahnen (*links*). *Rechts*: Elektronenschalen für die Hauptquantenzahlen  $n = 1$ ,  $n = 2$  und  $n = 3$  (K-, L-, M-Schale) und Elektronenübergänge a-c zwischen verschiedenen Energieniveaus

Bohr stieß jedoch bald auf die Schwierigkeit, dass die Bahnbewegung eine beschleunigte Bewegung ist, bei der das Elektron Energie abstrahlen (und somit verlieren) muss (vgl. Kapitel 2.8.4 und 4.5.4), was jedoch der Beobachtung widerspricht. Er konnte das Problem nicht lösen und half sich mit Postulaten:

- Elektronen bewegen sich strahlungsfrei auf festen Bahnen (diskreten Energiezuständen).
- Beim Springen von einer niedrigeren zu einer höheren Bahn muss eine bestimmte Energie  $E = h \cdot \nu$  (vgl. Kapitel 4.1.1) aufgewendet werden. Genau dieser Energiebetrag wird beim Zurückfallen von

der höheren zur niedrigeren Bahn in Form von Strahlung wieder frei.

- Der Bahndrehimpuls eines Elektrons beträgt  $L = n \cdot \hbar$  mit der Schalen-Nummer  $n$  und dem Planck'schen Wirkungsquantum geteilt durch  $2\pi$ .

In der von Arnold Sommerfeld (1868–1951) vorgenommenen Erweiterung des Bohr'schen Atommodells laufen die Elektronen nun nicht auf Kreisbahnen, sondern auf Ellipsen. Deren große Halbachse entspricht der bereits benannten Hauptquantenzahl  $n$ , die kleine Halbachse der neu eingeführten **Nebenquantenzahl** mit den Werten  $l = 0, 1, 2$  oder  $3$ . Dieses Atommodell hat sich wie das von Niels Bohr als falsch herausgestellt, aber die Einführung der Nebenquantenzahl in der Interpretation als Drehimpulsquantenzahl erwies sich als sehr nützlich. Nach dieser Nebenquantenzahl lassen sich die folgenden Elektronentypen unterscheiden:

$l = 0$	$s$ -Elektronen (von <i>sharp</i> )
$l = 1$	$p$ -Elektronen (von <i>principal</i> )
$l = 2$	$d$ -Elektronen (von <i>diffuse</i> )
$l = 3$	$f$ -Elektronen (von <i>fundamental</i> )

Die Bezeichnungen  $s$ ,  $p$ ,  $d$  und  $f$  sind vom Bild bestimmter Spektrallinien bei Energiesprüngen abgeleitet.

Da das im Prinzip so anschauliche Bohr'sche Atommodell sehr schnell an seine Grenzen stößt, war eine Lösung in anderer Richtung zu suchen. Sie kam durch Erwin Schrödinger 1887–1961, Nobelpreis 1933) und Werner Heisenberg (1901–1976, Nobelpreis 1932) mit dem Aufbau der Quantenmechanik. Sie geht das Problem nicht im Teilchen-Bild an, sondern schreibt den Teilchen Welleneigenschaften zu. Dass auch Licht gleichermaßen Teilchen- und Welleneigenschaften besitzt, wurde bereits in Kapitel 5.1.2 erläutert. Für Elektronen gibt es den gleichen **Dualismus**. Welleneigenschaften von Teilchen treten umso stärker hervor, je kleiner bzw. massärmer sie sind. Louis de Broglie (1892–1987, Nobelpreis 1929) hat die Wellenlänge für Teilchen durch Gleichsetzen von totaler Teilchenenergie ( $E = m \cdot c^2$ ) und Lichtwellenenergie ( $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$ ) berechnet zu

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c} \quad \text{bzw.} \quad \lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad [\text{Gl. 6-3}]$$

wenn das Teilchen die Geschwindigkeit  $v$  besitzt. Mit den als Welle dargestellten Elektronen lassen sich mit Hilfe einer Wellengleichung, der **Schrödinger-Gleichung**, die Elektronenzustände mathematisch vollständig beschreiben.

Nach der von Werner Heisenberg im Sommer 1927 auf Helgoland gefundenen **Unschärferelation** ist es aus grundsätzlichen Überlegungen

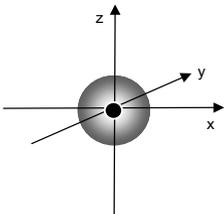
nicht möglich, für ein Elektron zu einem bestimmten Zeitpunkt auch gleichzeitig seinen Aufenthaltsort, die Bewegungsrichtung und die Geschwindigkeit anzugeben. Daher weist man jedem Elektron statt einer festen Kreis- oder Ellipsenbahn nunmehr einen als **Atomorbital** (AO) oder einfach als **Orbital** bezeichneten Raum zu, für den seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben werden kann und in dem es gleichsam zur „Elektronenwolke“ verschmiert. Jede der Hauptschalen  $n$  (= Zustand gleicher Hauptquantenzahl) unterteilt sich somit in  $n^2$  Orbitale (= Zustände gleicher Nebenquantenzahl, Neben- oder Unterschalen, s-, p-, d-Niveau etc.). Größe und Form des Raumes, in dem sich ein Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit befindet, hängen von der Hauptquantenzahl  $n$  und der Nebenquantenzahl  $l$  ab (Bahndrehimpuls-Quantenzahl). Die s-Elektronen haben quantenmechanisch keinen Bahndrehimpuls, ihr Orbital ist eine zentralsymmetrische Kugel ohne Achse. Rechnerisch sind die Orbitale übrigens Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Auf die genauere Ableitung verzichten wir hier.

Die Orbitale werden durch Magnetfelder beeinflusst. Zur Kennzeichnung dieses Sachverhaltes verwendet man die magnetische Quantenzahl  $m$ . Sie beschreibt die Neigung des Drehimpulsvektors gegen ein äußeres Magnetfeld. Die Zahl der Einstellmöglichkeiten beträgt

$$m = 2l + 1 \quad \text{[Gl. 6-4]}$$

wobei  $m$  für das d-Niveau die fünf Werte -2, -1, 0, +1 und +2 annehmen kann (Abb. 6-4).

Das einzige Elektron des Wasserstoffatoms weist die Nebenquantenzahl  $l = 0$  auf und lässt sich demnach als kugelförmige, stehende bzw. in sich selbst zurück laufende Welle im Raum um den Atomkern auffassen (Abb. 6-2). Weil es der K-Schale ( $n = 1$ ) angehört, bezeichnet man sein kugelsymmetrisches Orbital auch als 1s. Das s-Orbital der L-Schale ( $n = 2$ ) heißt demnach 2s, das der M-Schale 3s.



**Abb. 6-2.** Das s-Orbital, hier im Polarkoordinatensystem dargestellt, ist immer kugelsymmetrisch

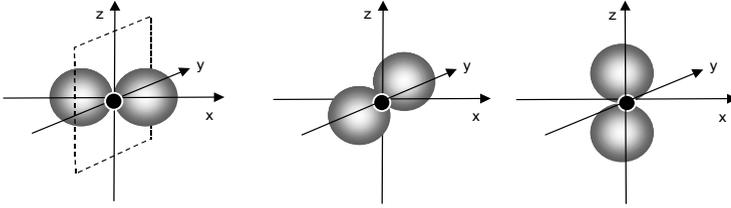


Abb. 6-3. Die drei möglichen p-Orbitale sind hantelförmig

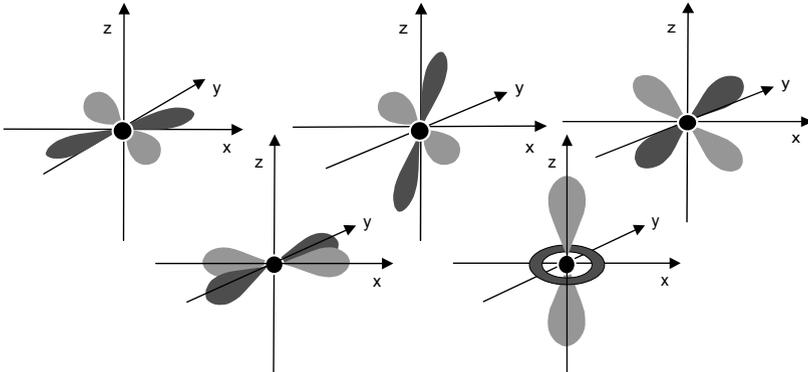


Abb. 6-4. Form und Orientierung der fünf d-Orbitale

Bei den p-Orbitalen mit der Nebenquantenzahl  $l = 1$  kann  $m$  die Werte  $-1$ ,  $0$  und  $+1$  annehmen, womit drei Stellungen im Raum möglich sind. Jedes der hantelförmigen p-Orbitale weist eine **Knotenebene** auf, in der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons null ist (Abb. 6-3). Bei den d-Orbitalen bestehen fünf verschiedene Möglichkeiten (Abb. 6-4).

Wie die meisten Elementarteilchen besitzen auch die Elektronen einen gequantelten Eigen-Drehimpuls, den **Spin** (Elektronenspin). Je nachdem ob die Spinstellung zum Bahndrehimpuls parallel oder antiparallel ist, nimmt die Spinquantenzahl  $s$  die Werte  $+1/2$  oder  $-1/2$  an. Die Spinrichtung gibt man auch mit Pfeilen an ( $\uparrow$  bzw.  $\downarrow$ ). Wegen der Quantelung sind auch hier Zwischenzustände verboten. Teilchen mit halbzahligem Spin werden auch **Fermionen** genannt. Sie haben die Eigenschaft, dass in einem abgeschlossenen System jedes einen wenigstens leicht unterschiedlichen Energiezustand aufweisen muss. Dies ist die Aussage des **Pauli-Verbots** (Pauli-Prinzip, nach Wolfgang Pauli 1900–1958). Das **Pauli-Prinzip** sagt also aus, dass in einem Atom keine zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen ( $n$ ,  $l$ ,  $s$ ,  $m$ ) übereinstimmen. Daher können sich auf einer Unterschale auch nicht beliebig viele Elektronen befinden, sondern wegen der möglichen unterschiedlichen Spin-Ausrichtung statt eines einzigen höchstens zwei. Für jede Hauptschale ergeben sich somit  $2n^2$  mögli-

che Elektronenplätze, für die unterste Schale (K-Schale)  $n = 1$  insgesamt 2, für die nächste (L-Schale) 8, die dritte (M-Schale) 18 usw.

Mit den vier benannten Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $s$ ,  $m$  und lässt sich der Zustand der Elektronen eindeutig und vollständig angeben. Tabelle 6-2 fasst die Charakterisierung der Atomhülle zusammen:

**Tabelle 6-2.** Orbitale und Elektronenbesetzung

Schale	Hauptquantenzahl $n$	Nebenquantenzahl $l$	Orbitalform	Magnetische Quantenzahl $m$	Zahl der Elektronen	Elektronen pro Schale	
K	1	0	1s	0	2	2	
L	2	0	2s	0	2	8	
		1	2p	-1, 0, +1			6
M	3	0	3s	0	2	18	
		1	3p	-1, 0, +1			6
		2	3d	-2, -1, 0, +1, +2			10
N	4	0	4s	0	2	32	
		1	4p	-1, 0, +1			6
		2	4d	-2, -1, 0, +1, +2			10
		3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3			14

Die Spinquantenzahl  $s$  beträgt in allen Fällen  $\pm \frac{1}{2}$ . Bei der Hauptschale  $n = 5$  werden nur die Orbitale  $l = 0$  bis  $l = 3$  mit Elektronen besetzt;  $l = 4$  wäre zwar theoretisch möglich, ist aber energetisch ungünstig. Bei  $n = 6$  reicht die Besetzung nur bis  $l = 2$ , bei  $n = 7$  werden nur  $s$ -Zustände ( $l = 0$ ) besetzt (Elemente mit  $Z \geq 87$ ).

Um experimentell Aufschluss über den Aufbau der Elektronenhülle zu erhalten, hat man Elektronen aus der Hülle durch Beschuss mit beschleunigten Elektronen in einer Vakuum-Röhre nach und nach einzeln abgetrennt, wobei geladene Atome (= **Ionen**) entstehen. Diesen Vorgang nennt man **Stoßionisation**, da das Atom nunmehr als Ion vorliegt. Waren die Atome zuvor gasförmig, spricht man nun von einem **Plasma** als weiterem Aggregatzustand (vgl. Kapitel 2.7.1). Der umgekehrte Vorgang, das Wiederherstellen des Zustandes mit der vollständigen Zahl an Elektronen, heißt **Rekombination**. Hierbei wird die Ionisationsenergie wieder abgegeben, meist in Form von Strahlung. Ionisation und Rekombination bestimmen die Vorgänge in einer Leuchtstoffröhre (vgl. Kapitel 5.1.1).

Je mehr Energie zum Herausstoßen eines Hüllenelektrons (Stoßionisation) benötigt wird, desto näher befindet es sich am Atomkern. Innere Scha-

len entsprechen deshalb höherer Ionisierungsenergie, äußere Schalen geringerer Ionisierungsenergie. Umgekehrt besitzen Elektronen auf den inneren Schalen weniger potenzielle Energie als auf den äußeren. Die für die Stoßionisation erforderliche Energie (Tabelle 6-3) gibt man in Elektronenvolt (eV) an.

**Tabelle 6-3.** Ionisierungsenergien (in eV) für die ersten sechs Elemente des Periodensystems

Element	abgespaltenes Elektron					
	1	2	3	4	5	6
H	13,6					
He	24,6	54,4				
Li	5,4	75,6	122,4			
Be	9,3	18,2	153,9	217,7		
B	8,3	25,1	37,9	259,3	340,1	
C	11,3	24,4	47,9	64,5	391,9	489,8

Sind bei Atomen die äußersten Nebenschalen mit jeweils  $l = 0$  und  $l = 1$  nicht abgeschlossen, d.h. noch nicht vollständig mit Elektronen besetzt, so können sich zwei oder mehrere Atome zusammenschließen und ihre äußeren Schalen sozusagen miteinander teilen, also eine **chemische Bindung** eingehen, um den Schalenabschluss zu erreichen, der energetisch besonders günstig ist. Es entsteht ein **Molekül** (vgl. Kapitel 6.5).

## 6.2 Atomkerne

Der Bau der Atomhülle wird ausschließlich durch die (quantisierte) elektromagnetische Kraft (Wechselwirkung) bestimmt – die Gravitation kann hier vernachlässigt werden, denn sie ist 38 Größenordnungen schwächer. Der Atomhüllen-Aufbau gilt als restlos bekannt. Der Aufbau der Atomkerne ist ungleich komplizierter. Hier treten zwei weitere Wechselwirkungen auf. Vieles ist noch unbekannt.

### 6.2.1 Kernkräfte

Außer dem normalen Wasserstoff, der nur ein einzelnes Proton enthält, besitzen alle übrigen Atomkerne mehrere Nukleonen in Form von Protonen und Neutronen. Sie liegen im Kern äußerst eng gepackt vor, so dass der

Kern eine enorm hohe und für alle Elemente gleiche Dichte besitzt (ca.  $10^{14} \text{ g cm}^{-3}$ ).

Protonen und Neutronen sind ihrerseits zusammengesetzt aus **Quarks**, die in den 1980er Jahren durch Experimente in Hochgeschwindigkeitsbeschleunigern entdeckt wurden. Sechs verschiedene Typen von Quarks sind bekannt. Sie tragen die Bezeichnungen **up** (u) und **down** (d) sowie *strange* (s), *charm* (c), *bottom* (b) und *top* (t). Protonen bestehen aus zwei *up*-Quarks und einem *down*-Quark:  $p = (uud)$ . Neutronen sind aus zwei *down*- und einem *up*-Quark zusammengesetzt:  $n = (ddu)$ . Die vier weiteren Quarks s, c, b und t sind instabil und können als höher energetische Zustände der beiden Grund-Quarks angesehen werden. Die gesamte stabile Materie besteht also nur aus den beiden Quarks u und d.

Bemerkenswert sind die elektrischen Ladungen: Das u-Quark trägt eine nicht ganzzahlige Ladung, nämlich  $+2/3$  der Protonen-Ladung. Die Ladung des d-Quarks ist dagegen  $1/3$  der Ladung eines Elektrons, nämlich  $-1/3$ . Entsprechend der Quarkzusammensetzung (uud) erhält man somit für die Protonen-Ladung  $2/3 + 2/3 - 1/3 = 1$  und für die Ladung eines Neutrons (ddu) entsprechend  $2/3 - 1/3 - 1/3 = 0$ .

Quarks besitzen zusätzlich eine **Starke Ladung** („Farbladung“), jedes der drei Quarks im Proton oder Neutron eine unterschiedliche. Man bezeichnet sie mit „rot“, „grün“ und „blau“. Diese Attribute sind natürlich nicht wörtlich zu nehmen, sondern lediglich in Analogie zur Farbenlehre zu sehen. Die drei Quarks werden durch die **Starke Wechselwirkung** zusammengehalten, eine der vier Grundkräfte im Kosmos (vgl. Kapitel 2.3.1). Die drei Farbladungen neutralisieren sich gegenseitig bezüglich der Starken Wechselwirkung; ein Nukleon ist daher bezüglich dieser Wechselwirkung nach außen hin neutral, also „weiß“ bzw. „farblos“. Sein direkter Nachbar im Kern bemerkt allerdings, dass das Nukleon intern eine asymmetrische Ladungsverteilung aufweist, es ist sozusagen an einer Seite „etwas blauer“ als an einer anderen. Dies gilt auch für den Nachbarn selbst, und so ziehen sich direkt benachbarte (an sich neutrale) Nukleonen doch durch die Starke Wechselwirkung an, wenn auch bei weitem nicht so stark wie die Quarks im Inneren der Nukleonen. Die Anziehung der Quarks untereinander ist so stark, dass diese niemals einzeln als freie Teilchen vorkommen. Quarks sind daher keine Elementarteilchen, sondern lediglich Urteilchen.

Die Kernkraft ist also eine Restkraft der Starken Wechselwirkung, aber immer noch stärker als die gegenseitige elektrische Abstoßung der Protonen. Freilich erfahren nur jeweils direkt benachbarte Nukleonen diese Kraft, ein übernächster Nachbar sieht ein Nukleon tatsächlich neutral bezüglich der Starken Wechselwirkung. Daher wirkt die Kernkraft nur zwi-

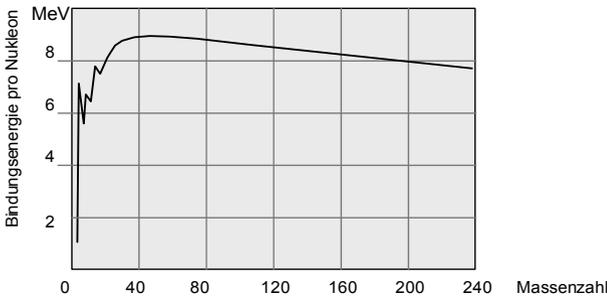
schen direkt benachbarten Nucleonen. Dies ist für die endliche Stabilität von Kernen wichtig.

Im Atomkern sind die Energien der Teilchen gequantelt – es gibt auch hier Energie-Niveaus wie in der Elektronenhülle. Da Nucleonen wie Elektronen einen halbzahligen Spin besitzen, gilt auch hier das Pauli-Verbot. Jedes Nucleon hat seinen eigenen Energiezustand (Schalenmodell des Kerns).

Da Leptonen wie die Elektronen (und Neutrinos, s. unten) keine Starke Ladung besitzen, kann auf sie die Starke Wechselwirkung nicht wirken, sie treten im Kern nicht auf.

### 6.2.2 Stabilität

Größere Kerne mit mehr Nucleonen besitzen mehr Teilchen im Kerninneren als kleine Kerne, die fast nur Außen-Nucleonen aufweisen. Damit haben die Nucleonen größerer Kerne im Durchschnitt mehr Nachbarn, an denen sie sich festhalten können. Also steigt die Bindungsenergie pro Nucleon mit steigender Nucleonenzahl zunächst an (Abb. 6-5).



**Abb. 6-5.** Bindungsenergie pro Nucleon für Kerne verschiedener Massenzahl

Die besonders am Anfang der Stabilitätskurve deutlichen Zacken resultieren aus der Schalenstruktur der Kerne; Kerne mit abgeschlossener Schalenstruktur sind besonders stabil. Mit steigender Protonenzahl nimmt nun allerdings auch die interne elektrische Abstoßung zu, die nicht auf den jeweils allernächsten Nachbarn begrenzt ist, sondern nur langsam mit  $1/r^2$  abnimmt (vgl. Gleichung 4-1 in Kapitel 4.1.1). Ab dem Eisen ( $Z = 26$ ) nimmt daher die Bindungsenergie pro Nucleon wieder ab; dies führt schließlich zur Instabilität von Kernen mit  $Z > 82$  ( $Z = 82$ : Blei). Darüber hinaus führt die Protonenabstoßung dazu, dass schwere Kerne mehr Neutronen als Protonen besitzen, welche die Protonen zum gewissen Teil abschirmen (z.B.  $^{238}\text{Uran}$ : 92 Protonen und 146 Neutronen).

Die Bindungsenergie wird, wie bei einer chemischen Bindung, beim Eingehen der Bindung frei, hierin liegt der Grund für Energiefreisetzung bei der Kernfusion (vgl. Kapitel 6.2.5). Diese Energie wird durch Umsetzung von ca. 0,7 % der Kernmasse gewonnen, was zur Folge hat, dass Kerne stets etwas weniger Masse besitzen als die Summe ihrer Nukleonen einzeln: Dieser **Massendefekt** wird nach der bekannten Einstein'schen Formel  $E = m \cdot c^2$  (vgl. Gleichung 2-1 in Kapitel 2.1.2) als Bindungsenergie frei.

### 6.2.3 Radioaktivität

Radioaktivität bedeutet die von selbst erfolgende Umwandlung eines instabilen Elementes in ein anderes durch Veränderung seines Kerns, in der überwiegenden Mehrzahl aller vorkommenden Zerfallsarten verbunden mit der Aussendung hochenergetischer Teilchen. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Arten von Zerfallsprozessen, den  $\alpha$ -Zerfall und den  $\beta$ -Zerfall.

#### $\alpha$ -Zerfall

Zu schwere Kerne müssen Protonen abgeben, um wieder in die Stabilitätszone zu gelangen. Der **Mutterkern** gibt allerdings nicht einzelne Protonen ab, sondern ein  **$\alpha$ -Teilchen**, eine in sich ganz besonders stabile Konfiguration aus zwei Protonen und zwei Neutronen, die also identisch mit einem Helium-Kern ist. Diese Art der Teilchenabgabe nennt man  **$\alpha$ -Zerfall**.

Die Massezahl des entstehenden **Tochterkerns** ist um 4, die Ordnungszahl um 2 vermindert (Abb. 6-6). Da die Energieniveaus im Kern gequantelt sind, tritt das  $\alpha$ -Teilchen mit einer für jeden Kern charakteristischen Energie aus, die umso größer ist, je instabiler der Kern war (d.h. je kürzer seine Halbwertszeit ist, s. unten).

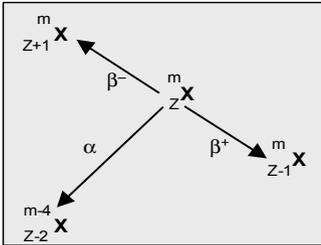
#### $\beta$ -Zerfall

Da große Kerne mehr Neutronen enthalten als kleine, besitzt der Tochterkern eventuell zu viele Neutronen, was ihn abermals instabil werden lässt. Hier kommt nun eine neue Wechselwirkung ins Spiel, die **Schwache Wechselwirkung**. Sie hat eine so kurze Reichweite, dass ihre anziehende oder abstoßende Wirkung nicht messbar ist, sondern lediglich ihre umwandelnde Wirkung (vgl. Kapitel 2.3.1), die sich als  **$\beta^-$ -Zerfall** äußert:



Ein Neutron wandelt sich dabei in ein Proton, und es entsteht gleichzeitig ein Elektron und ein (Anti-)Neutrino, also ein Teilchen-Antiteilchen-Paar. Die  **$\beta^-$ -Strahlen** sind nichts anderes als **Elektronen**. Beim  $\beta^-$ -Zerfall

bleibt also die Massenzahl  $A$  konstant, während sich die Ordnungszahl  $Z$  um 1 erhöht (Abb. 6-6). Das Neutrino ist ein elektrisch neutrales Elementarteilchen mit einer sehr geringen Masse, die erst in jüngster Vergangenheit abgeschätzt werden konnte (ca.  $10^{-5}$  Elektronenmassen). Es weist so gut wie gar keine Wechselwirkungen mit anderer Materie auf, so dass sein Nachweis extrem schwierig ist.



**Abb. 6-6.** Änderung der Kernladungszahl  $Z$  und der Neutronenzahl  $N$  beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zerfall

Auch der umgekehrte Fall, der  **$\beta^+$ -Zerfall**, kommt vor, wenn ein Kern zu viele Protonen besitzt, aber nicht  $\alpha$ -instabil ist:



Ein Proton wandelt sich in ein Neutron, und es entsteht ein Anti-Elektron (Positron) und ein Neutrino, also ebenfalls wieder ein Teilchen-Antiteilchen-Paar.  $A$  bleibt wiederum konstant,  $Z$  nimmt um 1 ab (vgl. Abb. 6-6). Das Positron ist allerdings nicht langlebig. Sobald es auf sein zugehöriges Antiteilchen Elektron trifft, wird es mit diesem zusammen paarweise zu  $\gamma$ -Strahlung vernichtet (vgl. Kapitel 2.1.2). Dieser  $\beta^+$ -Zerfall ist für unser Universum von fundamentaler Bedeutung, da dies der erste Teil-Prozess in der Wasserstoff-Fusion ist, der Hauptenergiequelle der Sterne und der Sonne (s. Kapitel 6.2.5). Zwei weitere Arten von  $\beta$ -Zerfall (Elektroneneinfang und Neutrinoabsorption) werden hier nicht behandelt.

Auch beim  $\beta$ -Zerfall ist die Energie der austretenden Teilchen gequantelt, da sie sich aber statistisch auf zwei emittierte Teilchen verteilt, besitzen beide eine kontinuierliche Energieverteilung. Diese Tatsache war zunächst nicht erwartet worden (man hatte anfangs nur das Elektron nachgewiesen) und führte dazu, das Neutrino zu postulieren, lange bevor sein Nachweis gelang.

### $\gamma$ -Emission

Der radioaktive Zerfall ist für einen Kern ein erheblicher Einschnitt in sein Gefüge, so dass er sich danach im Allgemeinen nicht mit allen seinen Nuk-

leonen im Grundzustand befindet, sondern in einem angeregten Zustand. Genau wie in der Elektronenhülle der Sprung eines Elektrons in seinen Grundzustand mit der Emission elektromagnetischer Strahlung verbunden ist, so ist dies auch hier der Fall. Allerdings liegt die Strahlung wegen der hier erheblich größeren Energieniveau-Differenzen im Bereich der  **$\gamma$ -Strahlen**. Wegen der Quantelung der Niveaus tritt auch diese Strahlung als Linienstrahlung auf, wobei jeder Kern sein spezifisches Linienspektrum besitzt.

### 6.2.4 Zerfallsgesetz

In der klassischen Physik ist man gewohnt, dass alle Teilchen einer stabilen Konfiguration (z.B. Wasser im Glas) im System verbleiben und dass das erste nicht mehr stabile weitere Teilchen sofort das System verlässt (der Wassertropfen, der ein Glas zum Überlaufen bringt). Dies ist in der Quantenphysik nicht der Fall, da hier alle Vorgänge statistische Prozesse sind, für die man nur Wahrscheinlichkeiten angeben kann. So ist es absolut unmöglich, für ein einzelnes Uran-Atom vorherzusagen, ob es in der nächsten Sekunde zerfällt oder noch  $10^{10}$  Jahre weiter bestehen wird. Über eine sehr große Zahl von Atomen gemittelt ist jedoch eine präzise Vorhersage möglich, in welcher Zeit z.B. die Hälfte einer radioaktiven Substanz zerfallen sein wird. Die Anzahl der Zerfälle  $dN$  ist verständlicherweise proportional zur ursprünglichen Anzahl vorhandener Atome  $N$  und der Zeitdauer der Beobachtung  $dt$ , die Proportionalitätskonstante (Zerfalls-konstante)  $\lambda$  ist materialabhängig:

$$dN = -\lambda \cdot N \cdot dt \quad \text{oder} \quad \frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt \quad [\text{Gl. 6-7}]$$

Das Minuszeichen zeigt an, dass die Substanz abnimmt. Durch Integration in den Grenzen von  $N_0$  bis  $N(t)$  bzw. von  $0$  bis  $t$  ergibt sich  $\ln N - \ln N_0 = -\lambda \cdot t$  oder (entlogarithmiert)

$$e^{\ln N - \ln N_0} = e^{-\lambda \cdot t} \quad \text{bzw.} \quad N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad [\text{Gl. 6-8}]$$

Dies ist das **Zerfallsgesetz der Radioaktivität**. Die Zerfallskonstante hat die Dimension einer inversen Zeit, ihr Inverses ist die **mittlere Lebensdauer**, die angibt, nach welcher Zeit noch  $1/e = 0,37$  der Ausgangssubstanz vorhanden ist. Gebräuchlicher ist allerdings die **Halbwertszeit  $T_{1/2}$** , nach der die Hälfte der Substanz zerfallen ist (Gleichungen 6-9/10; Tabelle 6-4).

$$\frac{N_0}{2} = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot T_{1/2}} \quad [\text{Gl. 6-9}]$$

woraus folgt:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad [\text{Gl. 6-10}]$$

**Tabelle 6-4.** Einige in der biologischen und medizinischen Forschung eingesetzte Radioisotope und ihre Halbwertszeiten (h = Stunden, d = Tage, a = Jahre)

Isotop	Symbol	Zerfallsart	Halbwertszeit $T_{1/2}$
Tritium	$^3\text{H}$	$\beta^-$	12,32 a
Radiocarbon	$^{14}\text{C}$	$\beta^-$	5730 a
Calcium-45	$^{45}\text{Ca}$	$\beta^-, \gamma$	163 d
Phosphor-32	$^{32}\text{P}$	$\beta^-$	14,26 d
Schwefel-35	$^{35}\text{S}$	$\beta^-$	87,5 d
Cobalt-60	$^{60}\text{Co}$	$\beta^-, \gamma$	6,2 a
Iod-123	$^{123}\text{I}$	$\gamma$	13,2 h

### 6.2.5 Kernenergie

Eine angemessen ausführliche Behandlung des Themas würde diesen Rahmen sprengen, deshalb soll hier nur ein sehr schematischer Überblick gegeben werden.

#### Kernspaltung

Seit der ersten künstlichen Kernspaltung (1939) durch Otto Hahn (1879–1968), Fritz Straßmann (1902–1980) und Lise Meitner (1878–1968) wissen wir, dass sich bestimmte schwere Atome dennoch teilen lassen. Wie aus Kapitel 6.2.1 hervorgeht, lässt sich Energie als Bindungsenergie der Kerne freisetzen, indem man sich dem Maximum der Stabilitätskurve (Abb. 6-5) von der einen oder der anderen Seite nähert. Demnach setzt man aus sehr großen Kernen Energie frei, wenn man sie in zwei ca. halb so große Kerne zerteilt (spaltet). Das hierfür geeignete und natürlich vorkommende Material ist das Uranisotop  $^{235}\text{U}$ , das aber nur zu weniger als 1% im natürlichen Uran (mit über 99% nicht spaltbarem  $^{238}\text{U}$ ) enthalten ist. Da sein geringer Anteil für das Aufrechterhalten einer Reaktion nicht ausreicht, muss man es für ein **Brennelement** anreichern und zwar auf 3%. Spontan ereignet sich die Kernspaltung nur äußerst selten. Der Spaltungsprozess muss durch **Aktivierung** des  $^{235}\text{U}$ -Kerns angestoßen werden, was durch das Beschießen mit Neutronen geschieht. Nach dem Eindringen ei-

nes Neutrons in den Kern zerplatzt er in 2 Bruchstücke, die jeweils etwas unterschiedlich sein können. Es entstehen also mehr als nur zwei Tochtersubstanzen. Bei einer solchen Spaltung entstehen auch zwei oder mehr weitere freie Neutronen, die nun ihrerseits den Aktivierungsprozess fortsetzen, und zwar lawinenartig (aus 2 werden 4, dann 8, 16 usw.). Um also nach dem Anfahren ein stabiles Gleichgewicht der Spaltung zu erzielen, braucht man deshalb ein **Steuerelement**, ein Material, das die zu vielen Neutronen absorbiert. Solche Steuerstäbe werden in den Reaktor mehr oder weniger tief zwischen die Brennelemente (die das Spaltmaterial enthalten) hineingefahren.

Da der Aktivierungsprozess besser mit langsamen als mit schnellen Neutronen abläuft, die bei der Spaltung entstehenden Neutronen aber schnell sind, muss man sie durch Stöße mit einem **Moderator** verlangsamen, z.B. mit Wasser. Schließlich muss man die freigesetzte Energie – zum Großteil in Form von kinetischer Energie der Reaktionspartner – auch abtransportieren mit einem **Kühlmittel**, z.B. mit Wasser. Das Wasser kann also hier gleich zwei Aufgaben übernehmen.

Die Spaltprodukte sind meist radioaktiv, weil die Tochterkerne zu viele Neutronen enthalten, um stabil zu sein, und weil diese Kerne sich in einem angeregten Zustand befinden (vgl. Kapitel 6.2.3). Die Halbwertszeiten können sehr unterschiedlich sein, was eine lange sichere Lagerung erfordert. Hier ergibt sich das bisher ungelöste Problem der Endlagerung.

### Kernfusion

Der Prozess der Kernfusion ist für uns in mehrfacher Hinsicht von fundamentaler Bedeutung. Zum einen ist dies die Energiequelle der Sterne und der Sonne; auf die Strahlungsenergie der Sonne sind wir zwingend angewiesen. Zum anderen gäbe es ohne Fusionsprozesse der Sterne im Kosmos keinerlei Elemente jenseits von Wasserstoff und Helium, denn nur diese beiden sind während der Entstehung des Kosmos im Urknall entstanden. Es gäbe keinerlei Moleküle außer dem Wasserstoff  $H_2$ .

Hier soll exemplarisch nur der Hauptstrang des Proton-Proton-Zyklus der Wasserstoff-Fusion angesprochen werden. Er gliedert sich in folgende Teilreaktionen:



Die erste Reaktion ist ein  $\beta^+$ -Zerfall (vgl. Gleichung 6-6), bei dem sich, bevor sich beide Protonen wieder abgestoßen haben, eines in ein Neutron verwandelt und somit der schwere Wasserstoff (Deuterium) entsteht. Dieser Prozess hat eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit, weshalb die Sonne

sehr sparsam mit ihrem „Brennstoff“ umgeht. Das ist wiederum für die Entwicklung von Leben auf der Erde von fundamentaler Wichtigkeit. Beim zweiten Prozess wird ein weiteres Proton stabil eingelagert. Der entstehende Kern ist somit kein Wasserstoff mehr, sondern (leichtes) Helium. Im dritten Schritt entsteht das bekannte  ${}^4\text{He}$ , 2 überschüssige Protonen gehen in den Prozess zurück. Im zweiten und dritten Schritt entsteht außerdem noch  $\gamma$ -Strahlung. Im Kern der Sonne, in dem Fusion möglich ist, werden aufgrund der hohen Temperatur der Teilchen zwei Protonen durch Stöße nahe zusammengebracht.

Kernfusion ist auf der Erde unkontrolliert in der Wasserstoffbombe zu erzielen, die zum Zünden eine explosive Kernspaltung benutzt. Kontrolliert ist sie in speziellen Fusionsreaktoren bislang nur für Sekundenbruchteile und unter gewaltigem Energieaufwand gelungen. Zur Erforschung der Fusion im europäischen Maßstab wird eine neue Anlage (ITER) in Südfrankreich gebaut. Um einen Fusions-Reaktor zu betreiben, geht man gleich vom Deuterium aus, das für diesen Zweck auf der Erde ausreichend zur Verfügung steht. Das Hauptproblem ist das (stabile!) Erreichen der nötigen Temperaturen durch Einschnüren (adiabatische Kompression, vgl Kapitel 3.1.3) des heißen Gases über enorme Magnetfelder. Da das Gas als Plasma vorliegt, ist es elektrisch geladen und lässt sich durch Magnetfelder beeinflussen. Die Spaltung von 1 kg reinem  ${}^{235}\text{U}$  ergibt das 2-Millionenfache der Verbrennung von 1 kg Kohle und die Fusion von 1 kg  ${}^4\text{He}$  das 20-Millionenfache.

## 6.3 Ionisierende Strahlung

Unter Ionisierender Strahlung versteht man hochenergetische Teilchen oder Photonen. Zu ersteren zählen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen, aber auch andere schnelle Teilchen wie Neutronen, kosmische Strahlung (vorwiegend Protonen) oder schnelle schwere Kerne. Zu den letzteren gehören Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen. Sie alle können dem Menschen und anderen Lebewesen gefährlich werden. Der Mensch hat zur Wahrnehmung dieser Strahlen kein Sinnesorgan und ist daher auf spezielle Messgeräte angewiesen.

### 6.3.1 Messgeräte

#### Geiger-Müller-Zähler

Das Messprinzip des **Geiger-Müller-Zählers** (GM-Zählrohr) beruht auf dem Phänomen, dass die radioaktive Strahlung in einem Gas gefüllten Kondensator mit hoher angelegter Spannung die Gasmoleküle ionisiert.

Die geladenen Ionen wandern zu den Kondensatorpolen und lassen sich als Spannungsstoß messen. Beim Geiger-Müller-Zähler ist der Kondensator als Röhre mit negativer (geerdeter) Außenwand und einem positiv geschalteten Draht in der Mitte angelegt, das Eintrittsfenster ist ein dünnes Glimmerplättchen. Das elektrische Feld in der Röhre ist nicht homogen, sondern nimmt zur Mitte radial stark zu. Das beschleunigt die bei der Ionisation entstehenden Elektronen stark zum Draht hin. Es kommt deshalb zusätzlich zu sekundären Ionisationen und letztlich zu einer Elektronenlawine, also einem starken Spannungsstoß, unabhängig von der Energie des einfallenden Teilchens. Man kann daher mit dem Zähler gut Strahlungsintensitäten messen, aber keine Energien der Teilchen.

Durch seine Bauweise mit Ohmschem Widerstand  $R$  und Kapazität des Kondensators  $C$  besitzt das Zählrohr eine Totzeit ( $\tau = R \cdot C$ , vgl. Kapitel 4.5.3), in der es keine Teilchen registrieren kann; es werden also bei weitem nicht alle Teilchen nachgewiesen.

### **Scintillationszähler**

In manchen Materialien (z.B. NaI-Kristallen) kann ionisierende Strahlung den Elektronen derart Energie zuführen, dass sie beim Zurückfallen in den Grundzustand mehrere Zwischenschritte durchlaufen, von denen mindestens einer mit Lichtemission im sichtbaren Bereich verbunden ist. So entsteht ein **Scintillations**-Lichtblitz, der mit einer Photozelle, direkt am Kristall montiert, registriert werden kann. Die Zahl der im Kristall entstehenden Photonen pro Ereignis ist abhängig von der Energie der einfallenden Strahlung. Der Zähler lässt sich also zur Energiebestimmung der ionisierenden Strahlung verwenden. Da der Kristall gegen Licht von außen abgedeckt ist, eignet er sich nicht zum Nachweis von  $\alpha$ -Strahlen (vgl. Kapitel 6.3.3). Die Scintillationsmesstechnik in der nicht-wässrigen Flüssigphase mit gelösten Scintillatoren ist ein wichtiges Verfahren der Radioaktivitätsbestimmung in der biochemisch-medizinischen Forschung.

### **Kernspurplatten und Filme**

Photographische Platten und Filme werden nicht nur durch optisches Licht, sondern auch durch ionisierende Strahlung geschwärzt. Kernspurplatten dienen der Rekonstruktion des Weges eines ionisierenden Teilchens, die Schwärzung eines einfachen Stücks Film, gegen Licht abgedeckt, kann als Maß für die Strahlenbelastung an einem Ort verwendet werden und dient somit als einfaches Dosimeter. Durch verschieden starke Abdeckung einzelner Filmabschnitte lässt sich eine grobe Energieabschätzung der Strahlung erzielen.

### 6.3.2 Dosimetrie

Die Dosimetrie dient dazu, ionisierende Strahlung quantitativ zu messen. Die **Aktivität** bezeichnet die Anzahl der Ereignisse pro Zeiteinheit, ohne dabei die Energie der Ereignisse zu berücksichtigen:

$$A = \frac{\Delta N}{\Delta t} \quad [\text{Gl. 6-12}]$$

Diese werden in Becquerel (1 Bq = 1 Zerfallsakt/s; nach Antoine Henri Becquerel, 1852–1908, dem Entdecker der Radioaktivität) gemessen. Die veraltete Einheit 1 Ci (1 Curie, nach Pierre Curie, 1859–1906, Mitentdecker des Radiums; 1 Ci =  $37 \cdot 10^9$  Bq) wird nicht mehr verwendet.

Die **Energiedosis** bezeichnet die von einem Objekt pro Masse aufgenommene Energie:

$$D = \frac{\Delta E}{\Delta m} \quad [\text{Gl. 6-13}]$$

mit der Maßeinheit 1 J/kg = 1 Gray (1 Gy). Diese Dosis ist wichtig, um z.B. die Stärke einer Strahlenbelastung zu messen. Die Energiedosisrate gibt darüber hinaus an, wie groß die Belastung pro Zeiteinheit ist.

Die für die **Strahlenbelastung** der Lebewesen wichtigste Messgröße ist die **Äquivalentdosis**, die sich von der Energiedosis durch einen Bewertungsfaktor unterscheidet, der berücksichtigt, wie schädlich gerade für Mensch oder Tier die eine oder andere Strahlenart ist:

$$D_{\dot{A}} = q \cdot D = q \cdot \frac{\Delta E}{\Delta m} \quad [\text{Gl. 6-14}]$$

mit der Maßeinheit 1 Sievert (1 Sv = 1 J/kg) und dem Bewertungsfaktor  $q = 1$  für Röntgen-,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung,  $q = 5$  für langsame Neutronen,  $q = 10$  für schnelle Neutronen und  $\alpha$ -Strahlen sowie  $q = 20$  für schwere Rückstoßkerne.

Frühere Bezeichnungen wie Rad (1 rad =  $10^{-2}$  Gy) für die Energiedosis und das Rem (1 rem =  $10^{-2}$  Sv) für die Äquivalentdosis sind nicht mehr in Gebrauch.

### 6.3.3 Strahlenwirkung

#### $\alpha$ -Strahlen

haben aufgrund ihrer Masse ein hohes spezifisches Ionisationsvermögen (Ionisationswirkung pro Wechselwirkungsereignis) und verlieren einen hohen Energieanteil auf kurzer Strecke; sie haben insgesamt eine kurze Reichweite: in Luft einige cm, in Wasser weniger als 0,1 mm. Sie gelan-

gen nicht durch die menschliche Haut, zur Abschirmung genügt ein Blatt Papier). Die Bremsung erfolgt ohne Richtungsänderung der Teilchen.

### **$\beta$ -Strahlen**

haben ein geringes spezifisches Ionisationsvermögen, bei Wechselwirkung mit Materie erleiden sie im Allgemeinen eine Richtungsstreuung. Ihre Reichweite ist größer und stärker energieabhängig: in Luft ca. 5 m/MeV, in Wasser ca. 1 cm/MeV, in Metall ca. 2 mm/MeV.

### **Neutronen**

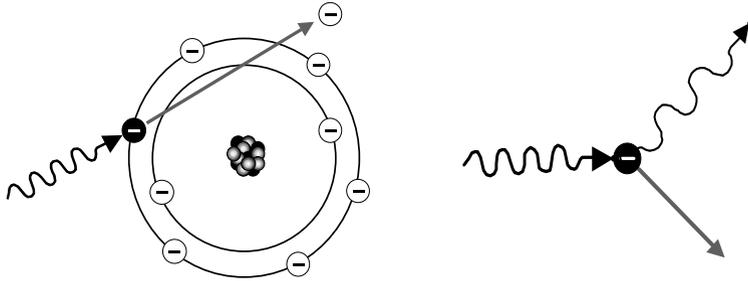
können nicht nur auf Elektronen der Atomhüllen wirken, sondern auch auf Atomkerne, da sie ungeladen sind und nicht von den Kernen abgestoßen werden. Der Energieübertrag ist dann umgekehrt proportional zur Ordnungszahl des Kerns, in wasserstoffreichen Materialien (z.B. organischen Stoffen) bilden sich schnelle Rückstoßkerne. Die Folge ist eine hohe Ionisationsdichte bei kurzer Reichweite. Sind Neutronen langsam genug geworden (Energien im thermischen Bereich), so können sie von größeren Kernen eingelagert werden, wobei ein radioaktiver Kern entstehen kann. Neutronenstrahlen richten in Organismen im Allgemeinen große und irreparable Schäden an.

### **$\gamma$ -Strahlen**

sind hochenergetische Photonen. Sie verlieren ihre Energie nicht in gleichen Portionen bei vielen Ereignissen (wie die Teilchenstrahlen), sondern in einem einzigen Absorptionsvorgang. Das Eindringen in ein Material bis zum Absorptionsvorgang ist ein statistischer Vorgang: Die anfängliche Strahlintensität in einem bestimmten Absorber nimmt nicht schlagartig, sondern exponentiell ab. Die Eindringtiefe ist hier also weit weniger scharf definiert als bei den Teilchenstrahlen. Dabei können  $\gamma$ -Strahlen drei verschiedene Wirkungen entfalten:

- Ein Elektron eines Atoms absorbiert das Photon, das dadurch aus der Hülle seines Atoms befreit wird (**Photoeffekt**, vgl. Abb. 6-7) und davonfliegt. Der Photoeffekt dominiert bei niedrigen Photonenenergien.
- Bei mittleren  $\gamma$ -Energien wird das Photon an einem Elektron gestreut und gibt einen Teil seiner Energie an das Elektron ab, wodurch das Photon nun eine geringere Energie (d.h. niedrigere Frequenz) besitzt (**Compton-Effekt**, vgl. Abb. 6-7).
- Bei hohen  $\gamma$ -Energien kommt es vermehrt zur **Paarbildung**, dem umgekehrten Prozess der Paarvernichtung (vgl. Kapitel 2.1.4): Nach der Einsteinschen Formel  $E = m \cdot c^2$  verwandelt sich das Photon in ein symmetrisches Teilchen-Antiteilchen-Paar, hier ein Elektron und ein

Positron um. Dazu muss das Photon natürlich mindestens die Ruhemasseenergie der beiden Teilchen ( $2 \cdot 511 \text{ keV}$ ) aufweisen.



**Abb. 6-7.** Links: Wechselwirkung von Photonenstrahlung mit Materie beim Photoeffekt. Rechts: Die Impulse von Photon und Elektron vor und nach der Compton-Streuung

$\gamma$ -Strahlen haben die größte Reichweite aller ionisierenden Strahlen, und zwar einige cm/MeV in Metallen (umgekehrt proportional zu deren Ordnungszahl) und einige m/MeV in Wasser. Ihre Abschirmung ist also schwieriger. Auch sie richten Schäden in Organismen an.

Eine besondere Gefährdung durch ionisierende Strahlung geht davon aus, dass emittierende Substanzen mit der Luft oder der Nahrung aufgenommen werden. Der tierische und menschliche Körper behandelt die Substanzen wie solche mit verwandten chemischen Eigenschaften (gleiche Spalte im Periodensystem PSE). So lagert er beispielsweise radioaktives Strontium (aus Kernwaffenversuchen) in Knochen oder Schwermetalle in die Leber ein. Bei längerem Verbleib können die Substanzen dann sehr gezielt schwere Schädigungen verursachen.

Die natürliche und künstliche Strahlenbelastung in Deutschland ist relativ gering (ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  Sv pro Jahr),  $5 \cdot 10^{-2}$  Sv pro Jahr ist der zulässige Grenzwert.

## 6.4 Das Periodische System der Elemente

Im Jahre 1869 stellten Dimitrij Mendelejew (1834–1907) und Julius Meyer (1830–1895) unabhängig voneinander fest, dass sich die Eigenschaften der Elemente periodisch ändern, wenn man sie nach steigender Atommasse anordnet: Acht Positionen hinter dem Natrium folgt das nächste typische Alkalimetall Kalium, und acht Positionen hinter dem Fluor folgt das diesem recht ähnliche Chlor. Dem heutigen Periodensystem der Elektronenkonfigurationen der Atomhülle zugrunde. Das PSE (vgl. hintere Um-

schlaginnenseiten) lässt sich also zwanglos aus dem Aufbau der Atome ableiten.

Die **Perioden** sind die waagerechten Zeilen des PSE – sie entsprechen der Hauptquantenzahl  $n$  (Schalen). Innerhalb der 7 Perioden (Schalen K bis Q) sind die Elemente nach steigender Ordnungszahl bzw. Elektronenzahl angeordnet. Die Zahl der Protonen ist bei allen Atomen eines Elements gleich. Sie erhöht sich regelmäßig von Element zu Element im PSE um jeweils ein Proton. Daher lassen sich Elemente nach ihrer Ordnungszahl anordnen. Das Wasserstoff-Atom als leichtestes Atom von (gerundet)  $1,7 \cdot 10^{-27}$  kg Masse) hat demnach eine Massenzahl und Ordnungszahl von 1. Helium besitzt dagegen die Massenzahl 4, die Ordnungszahl 2 und somit 2 Neutronen. Das Lithium-Atom Li mit der Massenzahl 7 und der Ordnungszahl 3 enthält folglich 3 Protonen und 4 Neutronen. Magnesium Mg besitzt ein Elektron mehr als Natrium Na.

Die in einer senkrechten Spalte untereinander stehenden Elemente bilden jeweils eine **Gruppe** mit ähnlichen chemischen Eigenschaften. Die Metalle der 1. Gruppe nennt man Alkalimetalle, die der 2. Gruppe Erdalkalimetalle und die der 3. Gruppe Erdmetalle. Die 4. Gruppe nennt man auch C-Gruppe, die 5. bildet die N-Gruppe. Die Elemente der 6. Gruppe heißen Chalkogene (Erzbildner), die der 7. Gruppe Halogene (Salzbildner). Die Elemente der 8. Gruppe bilden die Edelgase.

Man unterscheidet seit 1986 – ohne die Lanthanoide und Actinoide – **18 Gruppen** (früher eingeteilt in 8 Hauptgruppen IA bis VIIIA und 8 Nebengruppen IB bis VIIIB (Nebengruppe VIIIB = drei heutige Gruppen)).

Die Besetzung der **Energieniveaus** mit Elektronen betrachtet man vereinfachend am Schalenmodell von Bohr. Die innerste Schale (K-Schale) repräsentiert das Energieniveau, das in nächster Nähe zum Kern liegt. In dessen 1s-Orbital finden maximal zwei Elektronen mit zwei unterschiedlichen Elektronenspins Platz (vgl. Kapitel 6.1.3). Die K-Schale ist somit bereits beim Helium voll besetzt und stellt als Zweierschale einen stabilen **Edelgaszustand** (Edelgaskonfiguration) dar.

Ein weiteres Elektron kann nun nur ein weiter außen liegendes Energieniveau und damit eine neue Schale (L-Schale) besetzen, die maximal acht Elektronen aufnehmen kann. Wie Abb. 6-8 zeigt, werden die 2p-Orbitale der L-Schale vom Bor B bis zum Stickstoff N entsprechend der **Hund'schen Regel** zunächst nur einfach besetzt. Erst beim Sauerstoff O beginnt eine Spinpaarung, die beim Neon Ne abgeschlossen ist. Diese acht Elektronen auf der äußeren Schale kennzeichnen wiederum einen stabilen Edelgaszustand: Das Edelgas Neon besitzt insgesamt 10 Elektronen, davon zwei auf der ersten und acht auf der zweiten, äußeren Schale. Ein 11. Elektron findet beim Natrium auf der M-Schale Platz. Diese dritte Schale ist zwar beim Edelgas Argon noch nicht vollständig aufgefüllt, findet aber

	1s	2s			2p			3s			3p			3d		
H	↑															
He	↑↓															
Li	↑↓	↑														
Be	↑↓	↑↓														
B	↑↓	↑↓	↑													
C	↑↓	↑↓	↑	↑												
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑											
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑											
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑											
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓											
Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			↑								
Mg	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			↑↓								
Al	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			↑↓	↑							
Si	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			↑↓	↑	↑						
Ar	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
Sc	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				
Ti	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			

Abb. 6-8. Elektronenkonfigurationen einiger Elemente

dennoch einen vorläufigen Abschluss. Mit der Elektronenbesetzung der 3s- und 3p-Orbitale ist auch hier eine Edelgaskonfiguration erreicht.

Nach dem Auffüllen der 3p-Orbitale bei den Elementen Al, Si, P, Cl und Ar wird beginnend beim Kalium K, dem ersten Element der vierten Periode (N-Schale), das 4s-Niveau besetzt (K:  $4s^1$ , Ca:  $4s^2$ ). Erst beim Scandium Sc erfolgt der Einbau eines Elektrons in das 3d-Orbital.

Die **Elektronenkonfiguration** wird anstelle einer graphischen Darstellung wie in Abb. 6-8 mitunter auch **formelmäßig** angegeben, wobei die Anzahl der im gleichen Orbital platzierten Elektronen durch eine hochgestellte Zahl angegeben wird. Für Sauerstoff lautet sie demnach  $1s^2 2s^2 2p^4$ , für Neon  $1s^2 2s^2 2p^6$ , für Zink  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ .

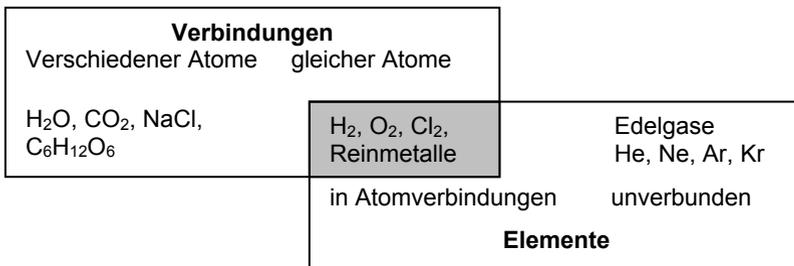
Die Elektronen auf der jeweils äußeren Schale bestimmen die chemischen Eigenschaften der Elemente. Weil die Elemente nur mit Hilfe dieser Außenelektronen verknüpft werden können und Bindungen eingehen (vgl. Kapitel 8), nennt man sie **Valenzelektronen**. Alle Elemente einer Gruppe weisen die gleiche Anzahl Valenzelektronen auf.

Wird einem elektrisch neutralen chemischen Element durch einen bestimmten Vorgang ein Valenzelektron entnommen, ist es anschließend wegen der nun bestehenden Überzahl der Protonen im Kern **einfach positiv** geladen und bildet ein **einwertiges Kation**. Das Element wird durch diesen Vorgang der Elektronenabgabe **oxidiert** – seine **Oxidationsstufe** (Oxidationszahl) ist nunmehr +1. Fügt man einem neutralen Element ein Valenzelektron hinzu, wird es **reduziert**, und entsteht ein einfach negativ geladenes **Anion** mit der Oxidationszahl -1 (vgl. Kapitel 8 und 11).

## 6.5 Stoffarten und Stoffgemische

Elemente bestehen aus gleichen Atomen. Die Atome des Kohlenstoffs (Graphit, Diamant), des Schwefels oder Sauerstoffes werden in charakteristischer Weise durch **Atombindungen** (vgl. Kapitel 8) zu **Molekülen** oder größeren **Molekülverbänden** zusammengehalten. Dagegen liegen die **Edelgase** Helium He, Neon Ne oder Argon Ar jeweils unverbunden als **Einzelatome** in der atomaren Form vor. Beim Stickstoff  $N_2$  und Sauerstoff  $O_2$  sind die Atome paarweise miteinander zu einem Molekül verbunden.

Bei **Molekülen** (Abb. 6-9) können die Atome gleich ( $N_2$ ,  $O_2$ ) oder verschieden ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) sein. Moleküle sind zugleich die kleinsten Teilchen einer Verbindung oder einer Reinstoffart. Die meisten Elemente kommen in der Natur nur in Form von **Verbindungen** vor. Diese können aus verschiedenen **Atomen** oder **Elementen** zusammengesetzt sein wie Wasser  $H_2O$ , Kohlenstoffdioxid  $CO_2$  und Glucose  $C_6H_{12}O_6$ , aber auch aus gleichen Atomen bestehen wie molekularer Stickstoff  $N_2$  und Sauerstoff  $O_2$  (Reinstoff).



**Abb. 6-9.** Elemente und Verbindungen

Luft, Wasser und Boden bestehen aus gasförmigen flüssigen oder festen Stoffen. Sie bestehen aus **anorganischer Grundsubstanz**, die in der Natur allerdings von Leben, Lebewesen und Biomasse durchsetzt ist. Die gasförmige Luft besteht im Wesentlichen aus Stickstoff  $N_2$  (78%) und Sauerstoff  $O_2$  (20%), das flüssige Wasser ( $H_2O$ ) aus dem reinen Wasser und den darin gelösten Substanzen (Ionen, Sauerstoff), der Boden aus mineralischen Bestandteilen wie Quarzsand (hauptsächlich  $SiO_2$ ), Ton (überwiegend  $Al_2O_3$ ) oder fallweise auch Kalk ( $CaCO_3$ ). Die unbelebte und belebte Natur besteht immer aus solchen **Stoffarten**. Die genannten Beispiele zeigen, dass Stoffe prinzipiell aus einer einzigen Stoffart oder mehreren Stoffarten aufgebaut sein können.

Die Stoffarten Kochsalz  $NaCl$ , Stickstoff  $N_2$ , Wasser  $H_2O$  oder Kalk  $CaCO_3$  weisen jeweils einheitliche physikalische und chemische Eigenschaften auf. Solche Stoffe nennt man daher **Reinstoffe**. Während Kochsalz nur aus der Stoffart Natriumchlorid  $NaCl$  besteht, setzt sich dagegen Granit aus den Stoffarten Feldspat (braun, undurchsichtig), Quarz (hart, glasartig) und Glimmer (metallisch glänzend) zusammen, ist also ein **Gemisch**.

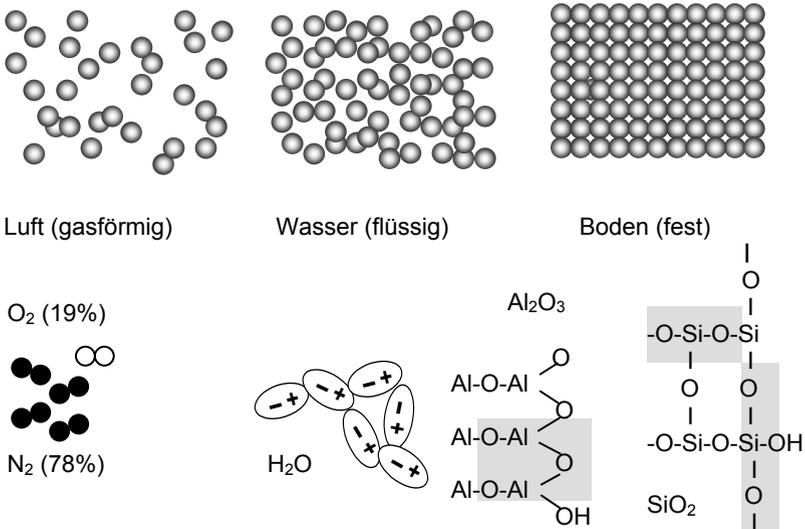
Die Luft ist ein Gemisch vor allem aus den **Reinstoffarten** Stickstoff  $N_2$ , Sauerstoff  $O_2$  und auch von Kohlenstoffdioxid  $CO_2$  (0,04%). Reine Stoffe lassen sich nur mit chemischen oder physikalischen Methoden in ihre Grundstoffe oder in die beteiligten chemischen Elemente zerlegen (**Analyse**).

## 6.6 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Welche Größe kennzeichnet ein Element?
2. Warum gibt es Isotope?
3. Welche Mängel weist das Bohr'sche Atommodell auf?
4. Warum ist die Elektronenhülle der Atome nur im Wellenmodell erklärbar?
5. Warum ist die Magnetquantenzahl für Elektronenzustände notwendig?
6. Wie ist die Kernkraft im Unterschied zur Starken Wechselwirkung zu verstehen?
7. Warum sind schwere Elemente (hohes  $Z$ ) radioaktiv?
8. Warum tritt zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen bei radioaktiven Elementen oft auch noch  $\gamma$ -Strahlung auf?
9. Wie stellt die Sonne ihre Energie bereit?
10. Welchem Prinzip folgt der Aufbau des PSE?

## Aggregatzustände und Lösungen

Luft (gasförmig), Wasser (flüssig) und Boden (fest) werden in ihren wesentlichen Eigenschaften durch ihre Aggregatzustände bestimmt. Bewegung und Anordnung der Moleküle und Atome zueinander kennzeichnen diese Aggregatzustände (Abb. 7-1). Diese sind wiederum durch die chemische Beschaffenheit der Stoffe und durch die **Bewegung** ihrer Teilchen erklärbar. Die Teilchen bewegen sich ständig nicht nur in Gasen, sondern auch in Flüssigkeiten (**Brown'sche Bewegung**). Die Bewegungen sind umso heftiger, je höher die Temperatur ist. Diese Sachverhalte beschreibt die **mechanische oder kinetische Wärmetheorie**. In Gasen berühren sich die Stoffe nur, wenn die Moleküle oder Atome aufeinanderstoßen. In Flüssigkeiten und in Feststoffen behalten sie den Kontakt miteinander und führen **Schwingungen** aus. In Flüssigkeiten können die Kontakte leicht gelöst und neu geknüpft werden. In Feststoffen liegen sie fest.



**Abb. 7-1.** Moleküle und Atome im gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand) als Hauptkomponenten von Luft, Wasser und Boden

Für den gasförmigen Zustand sind freie und ungeordnete Bewegungen der Moleküle und Atome charakteristisch. Im flüssigen Zustand berühren sich die Teilchen, jedoch ist der für den festen Zustand kennzeichnende Ordnungszustand aufgelöst und die Teilchen haben keinen festen Platz wie im Kristallgitter eines Feststoffes.

## 7.1 Aggregatzustände sind veränderbar

Aggregatzustände können sich in Abhängigkeit von Außenbedingungen, von Druck und Temperatur ändern (vgl. Kapitel 3). Gase können durch Druckerhöhung zu Flüssigkeiten verdichtet werden, und Flüssigkeiten können aufgrund einer Temperaturniedrigung gefrieren oder erstarren. Eine Wärmezufuhr bringt feste Stoffe zum Schmelzen, und Flüssigkeiten können durch Druckerniedrigung oder Temperaturerhöhung verdampfen. Beim Übergang von einem zum anderen Aggregatzustand erfolgt der Wechsel mit steigender Temperatur nicht allmählich und kontinuierlich, sondern plötzlich und sprunghaft.

Es gibt vier verschiedene Übergänge (Tabelle 7-1), wobei die Temperatur, bei der ein Aggregatzustand in einen anderen übergeht, für jeden Stoff anders und für jeden auch eine charakteristische Größe ist. Von diesen vier Übergängen entsprechen sich jeweils zwei – sie sind hinsichtlich des Temperaturfixpunktes identisch, werden aber aus entgegengesetzter Richtung durchlaufen (Tabelle 7-2):

**Tabelle 7-1.** Fixpunkte und Phasenübergänge

Fixpunkt	Übergang
Siedepunkt	flüssig → gasförmig
Kondensationspunkt	gasförmig → flüssig
Schmelzpunkt	fest → flüssig
Erstarrungspunkt (Gefrierpunkt)	flüssig → fest

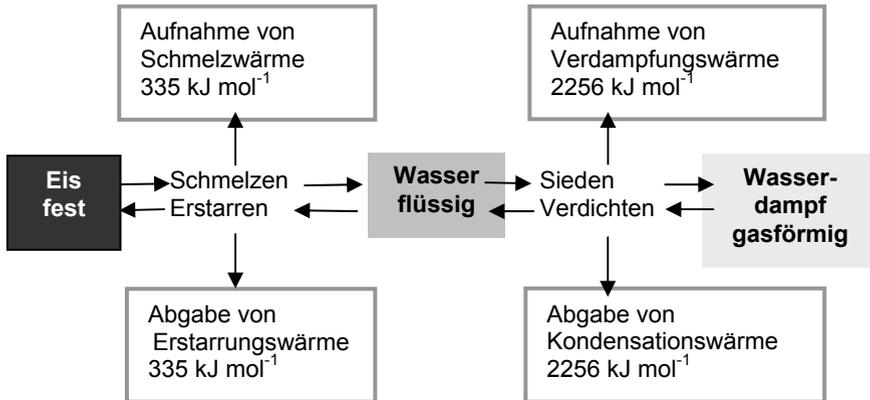
Die Umwandlung der Aggregatzustände ist immer mit Wärmezufuhr oder mit Wärmeentzug verbunden (Tabelle 7-2). Wärme wird abgegeben, wenn Gase zu Flüssigkeiten oder diese zu Feststoffen verdichtet werden. Umgekehrt wird Wärme aufgenommen, wenn Feststoffe zu Flüssigkeiten oder diese zu Gasen aufgelockert werden (vgl. Abb. 7-2).

**Tabelle 7-2.** Beispiele für Schmelz- und Siedepunkte

Stoff		Schmp. (°C)	Sdp. (°C)	Aggregatzustand
H <sub>2</sub>	Wasserstoff	-259	-253	gasförmig;
N <sub>2</sub>	Stickstoff	-210	-196	Schmelz- und Siedepunkt weit unter Normaltemperatur (18 °C)
O <sub>2</sub>	Sauerstoff	-219	-183	
Br <sub>2</sub>	Brom	-7	59	
Hg	Quecksilber	-39	183	flüssig
H <sub>2</sub> O	Wasser	0	100	
S	Schwefel	110	444	fest;
Pb	Blei	327	1750	Schmelz- und Siedepunkt weit über Normaltemperatur (18 °C)
Au	Gold	1063	2950	

Bereits unterhalb des Siedepunktes können Flüssigkeiten in den gasförmigen Zustand übergehen. Diesen Vorgang bezeichnet man generell als **Transpiration**. Beispiele hierfür sind das Trocknen von Wäsche an der Luft oder das Verdunsten von Wasser von der schweißnassen Haut beim Sport. Dabei verlassen zuerst die energiereichsten Teilchen die Flüssigkeitsoberfläche. Die hierbei verlorene Bewegungsenergie der Teilchen wird der Haut als Verdampfungswärme entzogen. Deshalb kommt es beim Schwitzen zur Abkühlung, die aus Sicht der biologischen Temperaturregulation sinnvoll ist.

Die Phasenübergänge stellen sich am Beispiel des Wassers folgendermaßen dar (Abb. 7-2):

**Abb. 7-2.** Änderungen der Aggregatzustände von Wasser

Die dabei beteiligten Wärmemengen werden in **Wärmeeinheiten** oder **Kalorien** angegeben. Sie sind auf die spezifische Wärmekapazität des Wassers bezogen. Bei normalem Atmosphärendruck gilt:

- 1 Kalorie (cal) erwärmt 1 g H<sub>2</sub>O von 14,5 auf 15,5 °C
- 1 Kilokalorie (kcal) erwärmt 1 kg H<sub>2</sub>O von 14,5 auf 15,5 °C

Seit 1978 ist die **Kalorie** allerdings keine gesetzliche Einheit (SI-Einheit) mehr. Stattdessen verwendet man konsistent die SI-Einheit **Joule** (J). Rechnerisch besteht die Beziehung

$$1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J} \quad [\text{Gl. 7-1}]$$

1 Joule ist diejenige Energie, die ein Körper der Masse 1 kg erhält, wenn er mit einer Beschleunigung von 1 m s<sup>-2</sup> genau 1 m weit bewegt wird. Die Arbeit, die man hierfür aufwenden muss, beträgt ebenfalls 1 J. Energie und Arbeit werden somit beide in derselben Einheit angegeben. Darin kommt zum Ausdruck, dass man **Arbeit in Energie** und Energie in Arbeit umwandeln kann (vgl. Kapitel 3).

Wenn man Wasser erhitzt, bleibt die Temperatur am Siedepunkt zunächst konstant. Erst muss die Wärme zur Umwandlung in den nachfolgenden Aggregatzustand (Wasserdampf) aufgebracht werden, bis die Temperatur erneut steigt. Der gleiche Wärmebetrag wird wiederum frei, wenn Wasserdampf zu Wasser kondensiert. Die Schmelz- bzw. Erstarungswärme des Wassers ist wesentlich niedriger als seine Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme. 1 kg Eis von 0 °C benötigt zum **Schmelzen** 80 kcal oder 334,8 J, 1 kg Wasser von 100 °C benötigt zum **Verdampfen** 539 kcal oder 2256 J (vgl. Abb. 7-2). Die Schmelz- und Verdampfungswärme des Wassers fallen allerdings beim Vergleich mit den entsprechenden Kenngrößen anderer Stoffe erheblich aus dem Rahmen (Tabelle 7-3):

**Tabelle 7-3.** Schmelz- und Verdampfungswärme verschiedener Stoffe

Prozess	Stoff	Temperatur (°C)	Wärmemenge (kJ)
Schmelzen	Wasser H <sub>2</sub> O	0	334,8
	Schwefel S	119	10,5
	Blei Pb	327	23,0
Verdampfen	Wasser H <sub>2</sub> O	100	2255,9
	Sauerstoff O <sub>2</sub>	-183	213,4

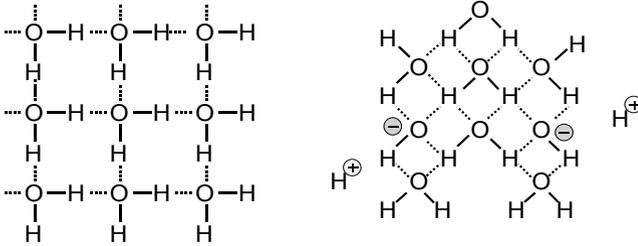
Die Tatsache, dass vergleichsweise viel Energie nötig ist, um Wasser in den gasförmigen Zustand zu überführen, und auch entsprechend viel Energie entzogen werden muss, um es in den festen Zustand (Eis) zu bringen, begünstigt den flüssigen Aggregatzustand. Dies schafft die Voraussetzung dafür, dass flüssiges Wasser in einem weiten Temperaturbereich als Basisstoff für sämtliche Lebewesen verfügbar ist.

## 7.2 Wässrige Lösungen sind besondere Flüssigkeiten

Lösungen sind stets ganz bestimmte homogene Mischungen im flüssigen Zustand. Verschiedene Flüssigkeiten können miteinander solche homogene Gemische bilden. Je nach der Beteiligung der Ausgangsmaterialien kann man drei Typen von Lösungen unterscheiden: Lösungen von Gasen (1), Flüssigkeiten (2) oder Feststoffen (3) in Flüssigkeiten. Die aufnehmenden Flüssigkeiten heißen **Lösemittel** (früher Lösungsmittel genannt).

Lebensprozesse sind immer an den flüssigen Aggregatzustand gebunden. Er ist dadurch gekennzeichnet, dass die Atome, Moleküle oder Ionen zwar noch miteinander oder mit dem Lösemittel Wasser im Kontakt bleiben und sich nicht wie bei Gasen voneinander entfernt haben. Auch liegt nicht der geordnete Kristallgitterzustand eines Feststoffes vor. Stoffwechselprozesse in Zellen sämtlicher Organismen vollziehen sich somit in der Zellflüssigkeit. Die Stoffe reagieren nur im gelösten Zustand. („*Corpora non agunt nisi soluta*“) in bestimmten Stoffwechsellräumen, den **Kompartimenten** der lebenden Zelle. Alle festen Zellbestandteile des Cytoplasmas wie die Organellen (Chloroplasten, Mitochondrien) sind in das Cytosol, die Grundflüssigkeit der Zelle, eingebettet. Die Organellen sind ihrerseits von einer Flüssigkeit erfüllt.

Wasser weist mehrere einzigartige **Besonderheiten** auf, darunter jene, im Zustand größter Dichte (bei ungefähr 4 °C, genau: 3,8 °C) flüssig zu sein. Diese ungewöhnliche Eigenschaft, im flüssigen Zustand eine höhere Dichte als im festen (Eis) aufzuweisen, bezeichnet man als die **Anomalie des Wassers**. Sie spielt für die Gewässerökologie eine enorm wichtige Rolle. Das spezifisch leichtere, weil weniger dichte Eis schwimmt im Winter auf der Oberfläche des etwas wärmeren, aber dichteren Wassers. Ein Durchfrieren von oben her wird dadurch verhindert. Der Grund für die Anomalie des Wassers ist in seinen Strukturveränderungen beim Schmelzen und Erstarren zu suchen. Das Wassermolekül ist tetraedrisch aufgebaut ( $sp^3$ -Hybrid, Kapitel 8) und kristallisiert als Eis in der Struktur des Tridymits, einer Modifikation von Siliciumdioxid  $SiO_2$  (Abb. 7-1), die viel **Leervolumen** enthält und durch Fixierung der Wasserstoffbrücken stabil gehalten wird. Beim Schmelzen lösen sich die Wasserstoffbrücken wieder zum Teil, der Halt geht verloren, und das Ganze nimmt im flüssigen Zustand eine kompaktere Form an. Genaue Kenntnisse über Struktur und Bindung des Wassers in kleinen supramolekularen Bereichen, den **Clustern**, sind eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis der Wassereigenschaften in der flüssigen Phase und im Eis sowie seiner Lösemitteleigenschaften (Abb. 7-3). Quantenmechanische und hoch auflösende spektroskopische Methoden konnten in jüngster Zeit einige be-



**Abb. 7-3.** Clustermodelle von Eis (*links*) und Wasser (*rechts*) zur Erklärung der Anomalie und der Ionenbildung

achtliche Erfolge bei der Aufklärung solcher Cluster bringen. Mit Clustermodellen versucht man, den Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand und umgekehrt vom flüssigen in den festen nachzuvollziehen.

**Tabelle 7-4.** Schmelz- und Siedepunkt von Wasser im Vergleich zu anderen Chalkogen-Wasserstoffverbindungen

Verbindung	Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
H <sub>2</sub> O	18	0	100
H <sub>2</sub> S	34	-85,6	-60,8
H <sub>2</sub> Se	81	-60,4	-41,5
H <sub>2</sub> Te	128	-51,0	-1,8

Bereits die Tatsache, dass Wasser unter Normalbedingungen überhaupt flüssig ist, stellt eine bemerkenswerte Besonderheit dar. Vergleicht man nämlich (Tabelle 7-4) die Schmelz- und Siedepunkte des Wassers mit den vom Wasser abgeleiteten Verbindungen der 6. Gruppe des PSE (Chalkogene; vgl. hintere Umschlaginnenseite), müsste man für Wasser noch tiefere Werte erwarten als für Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S. Erst die Assoziation der Wassermoleküle aufgrund der **Dipol-** oder **Wasserstoffbrückenbindung** (vgl. Kapitel 4) verhindert, dass Wasser bereits oberhalb 0 °C nur gasförmig bestehen kann – ein für die Existenz von Leben sicherlich außerordentlich folgenreicher Umstand.

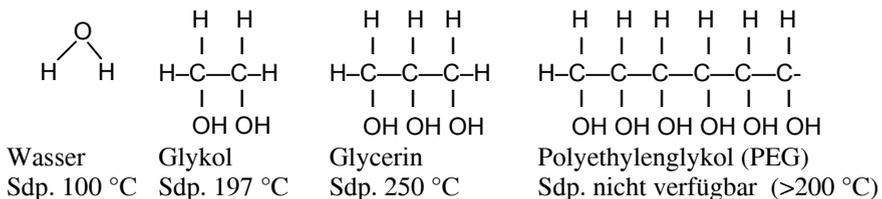
### 7.2.1 Sublimation

Der direkte Übergang vom festen Stoff in den gasförmigen Zustand heißt **Sublimation**. Sie tritt bei kleinen kompakten oder „rundlichen“ Molekülen

wie Iod (Beispiel aus der Anorganischen Chemie) oder Kampfer (Beispiel aus der Organischen Chemie) auf. Der flüssige Zustand wird gewissermaßen übersprungen, weil nach Auflösung des Kristallgitters beim Erwärmen nur **schwache zwischenmolekulare Kräfte** wirksam sind. Diese Kräfte sind für den flüssigen Aggregatzustand erforderlich.

### 7.2.2 Viskosität

Die Grundflüssigkeit lebender Zellen stellt eine viskose Flüssigkeit dar. Große, lang gestreckte Moleküle mit ausgeprägten **zwischenmolekularen Kräften** neigen dazu, im flüssigen Zustand oder in Lösungen zu verharren. Sie lassen sich schlecht kristallisieren (Frostschutzmittel), gehen aber auch nicht leicht in den gasförmigen Zustand über. Der Grund hierfür sind wiederum die zwischenmolekularen Kräfte, welche auf den **polaren** anziehenden Eigenschaften funktioneller Gruppen (z.B. OH-Gruppen), aber auch auf der Massenanziehung **unpolarer** Molekülteile (**Van-der-Waals-Kräfte**) etwa von schweren Ölen beruhen. Deshalb wird über einen weiten Temperaturbereich ein **zähflüssiger** oder **viskoser Zustand** begünstigt. Die Viskosität einer Flüssigkeit hängt demnach von der Beschaffenheit der bindenden Kräfte zwischen den Molekülen, von der Konzentration (Zuckerlösungen), aber auch von der **Molekülgröße** ab. Die Viskosität steigt in der Reihenfolge Wasser, Glykol, Glycerin und Polyethylenglykol (PEG) an. Die intermolekularen Bindungen, die Wasserstoffbrücken- oder Dipolbindungen, sind in allen Fällen gleich:



Viele wichtige biologisch-organische Feststoffe (Kohlenhydrate, Proteine, Nucleinsäuren) werden übrigens eher bei Erhitzung zerstört, als dass sie in den gasförmigen Aggregatzustand übergangen (**Hitzeinaktivierung**, **Hitzeesterilisation**).

Viskositätsbestimmungen lassen sich zur Ermittlung der **Molekülgrößen** von Polysacchariden, Proteinen oder Nucleinsäuren verwenden. Stoffe mit OH-Gruppen (Zucker, Alkohole) sind in der Regel gut wasserlöslich. Lösungen (Zuckerguss, Honig) umso viskoser, je höher die Konzentration der gelösten Feststoffe ist.

### 7.3 Gase

Gase werden zum Teil sehr leicht, jedoch in unterschiedlichen Mengen von Flüssigkeiten aufgenommen. In 1 L Wasser von 0 °C werden beispielsweise 1150 L Ammoniak  $\text{NH}_3$ , dagegen nur 80 L Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  und nur 20 mL Wasserstoff  $\text{H}_2$  gelöst.

Die Menge des gelösten Sauerstoffs  $\text{O}_2$  (Tabelle 7-5) ist für aquatisch lebende Tiere sehr wichtig. Bei einem Sauerstoffgehalt der Luft von 21 % sind bei atmosphärischem Druck bei 15 °C nur etwa 10 mL Sauerstoff  $\text{O}_2$  pro Liter Wasser löslich. In 1 L Luft sind bei einer Masse von  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  daher etwa 25-mal mehr Sauerstoff als in 1 L Wasser vorhanden. Zudem nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit für Sauerstoff in Wasser weiter ab. Bei 3 °C sind nur noch 7 mL, bei 37 °C 5 mL Sauerstoff gelöst. Für das Überleben von Tieren im Wasser muss die Konzentration von Sauerstoff mindestens  $4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  betragen. Weil das Sauerstoffmolekül  $\text{O}_2$  nicht polar ist, löst es sich nicht im eigentlichen Sinne in Wasser, sondern wird eher in dieses eingemischt. Das ist bei kaltem Wasser wegen der schwächeren Molekularbewegungen besser möglich. Im Gegensatz zu den „echten“ Lösungen (s. unten), wird das gelöste Gas mit steigender Temperatur ausgetrieben, und die Konzentration nimmt ab. Dies ist biologisch von großer Bedeutung, weil Wassertiere ausreichend mit Sauerstoff versorgt werden müssen. Erwärmung kann ihr Überleben erheblich gefährden.

**Tabelle 7-5.** Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70
Löslichkeit $\text{O}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	14,6	11,3	9,1	7,5	6,4	5,5	4,7	3,8

Mit steigendem Druck nehmen die Flüssigkeiten mehr Gas auf. Ein bekanntes Beispiel ist das Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$  in Sprudelwasser oder Sekt. Gasblasen in einer Flüssigkeit stellen keine Lösung dar.

Der englische Chemiker William Henry (1774–1836) stellte 1801 den Zusammenhang in Form des heute so benannten **Henry'schen Gesetzes** dar. Danach ist die Löslichkeit  $S$  eines Gases in einer Flüssigkeit proportional zum Partialdruck des Gases:

$$S = k_H \times P \quad [\text{Gl. 7-2}]$$

In dieser Gleichung steht  $k_H$  für die **Henry'sche Konstante** und  $P$  für den Partialdruck des Gases.

## 7.4 Flüssigkeiten

Manche Flüssigkeiten lassen sich sehr leicht vermischen (z.B. Aceton oder Ethanol mit Wasser). Andere Flüssigkeiten sind mit Wasser jedoch nur begrenzt bzw. überhaupt nicht mischbar, z.B. Paraffinöl, Benzin oder Chloroform  $\text{CHCl}_3$ . Wenn sich eine Flüssigkeit mit einer zweiten nicht mischt, kann sie dennoch in Form feinsten Tröpfchen darin verteilt werden. Diese scheiden sich nach ihrer Dichte allmählich wieder ab. Solche **Mischsysteme** (flüssig/flüssig) nennt man **Emulsionen**. Eine bekannte Emulsion ist die Milch.

## 7.5 Feststoffe

Wenn Feststoffe mit Flüssigkeiten in Verbindung kommen, sind je nach der Größe und den Lösungseigenschaften der beteiligten Teilchen verschiedene Fälle zu unterscheiden.

Enthält die aufnehmende Flüssigkeit die Feststoffe in Form feiner Körnchen (Partikeln), die oft noch mit bloßem Auge erkennbar sind, spricht man von Aufschwemmung oder **Suspension**. Sie kann etwa mit Hilfe von Filtrierpapier in ihre festen und flüssigen Ausgangsbestandteile getrennt werden. **Kolloidale Lösungen** enthalten den „gelösten“ Stoff dagegen in Form feiner schwebender Teilchen, die mit bloßem Auge und selbst unter dem Lichtmikroskop nicht wahrgenommen werden können. Die Teilchengröße dieser Makromoleküle liegt zwischen 1 und 100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) und damit unterhalb der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes. Die Kolloidnatur solcher Lösungen ist u.a. durch Lichtstreuung (**Faraday-Tyndall-Phänomen**) nachweisbar. Kolloide werden aus ihren Lösungen durch Fällung (**Präzipitation**) oder Ausflockung (**Koagulation**) abgetrennt. Kolloidale Lösungen sind beispielsweise Protein-Lösungen oder andere Lösungen von Makromolekülen wie Kaffee oder Tee. Auch die Grundflüssigkeit von lebenden Zellen, das Cytosol, stellt eine solche kolloidale Lösung dar. Die Trennung von kolloidalen und echten Lösungen erfolgt mit Hilfe der **Dialyse**, wobei die kolloidalen Teilchen (Makromoleküle) die Membran des Dialysators nicht durchdringen können, während kleinste Teilchen (Ionen, kleine Moleküle) diese passieren. Suspensionen und kolloidale Lösungen sind keine „echten Lösungen“.

Bei echten Lösungen wie Salz- oder Zucker-Lösungen sind die gelösten Teilchen sehr klein. Sie liegen in Form einzelner Ionen oder Moleküle vor. Flüssigkeiten, in denen sich bestimmte Stoffe „auflösen“, werden als **Lösungsmittel** bezeichnet. Man unterscheidet aus praktischen Gründen zwischen

anorganischen (Wasser, Säuren, Laugen) und organischen Lösemitteln (Aceton, Chloroform, Ethanol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol).

Die maximal in einem bestimmten Volumen Lösemittel lösliche Substanzmenge ist stoffabhängig verschieden. Bei Raumtemperatur lösen sich in 100 mL Wasser beispielsweise 0,26 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Gips), 16,8 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Natriumsulfat), 35,5 g NaCl (Kochsalz) oder 116,4 g NaOH (Natriumhydroxid). Die **Löslichkeitszahl** bezeichnet diejenige Menge eines zu lösenden Stoffes in Gramm, die mit 100 mL Wasser von 18 °C eine **gesättigte Lösung** ergibt. Bei einer gesättigten Lösung kann das Lösemittel nichts mehr von dem zu lösenden Stoff aufnehmen.

## 7.6 Mengen- und Konzentrationsangaben

Für den praktischen Umgang mit Lösungen sind in der Chemie und Physiologie verschiedene standardisierte Konzentrationsangaben festgelegt worden, die nebeneinander in Gebrauch sind. Fallweise finden sich in der Literatur auch noch die hier ebenfalls berücksichtigten älteren Maßangaben.

### Gewichtsprozent

Das Gewichtsprozent, abgekürzt Gew% und früher auch Masseprozent genannt, gibt die **Anzahl Gramm** eines gelösten Stoffes **in 100 g Lösung** an. Diese Beziehung wird zur Konzentrationsangabe von Lösungen fester Stoffe verwendet, im internationalen Sprachgebrauch mit der Angabe *weight/weight* bzw. w/w.

Beispiel: Eine 10%ige NaCl-Lösung enthält 10 g Kochsalz in 100 g Lösungsflüssigkeit.

Anstelle der Angabe Gewichtsprozent oder Masseprozent hat man den Begriff **Massenanteil** eingeführt. Eine Schwefelsäure hat den Massenanteil 10%, wenn sie 10 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 90 g  $\text{H}_2\text{O}$  in 100 g Lösung enthält.

### Volumenprozent

Mit Volumenprozent, abgekürzt Vol%, gibt man den Volumenanteil eines reinen Stoffes in 100 Volumenanteilen der jeweiligen Lösung an. Diese Bezeichnung wird oft zur Konzentrationsangabe von Lösungen flüssiger Stoffe verwendet (im internationalen Sprachgebrauch *volume/volume*, v/v).

Beispiel: 45 Vol%iges Ethanol enthält 45 mL reinen Alkohol in 100 mL Flüssigkeit, also in 100 mL Lösung.

Zu beachten ist: Wenn lediglich Prozentangaben vorliegen, ist immer das Masseprozent und damit der Massenanteil (Gewichtsprozent) gemeint!

### Stoffmengenkonzentration, Molare Lösungen, Molarität

Die gesetzlich vorgeschriebene SI-Einheit der Stoffmenge ist das **Mol** (Einheitszeichen: **mol**). Eine  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (früher 1 M) Lösung (sprich: "ein-molare Lösung") enthält in 1 L Lösung genau 1 mol des gelösten Stoffes. Ein Mol sind dabei so viele Gramm des aufzulösenden Stoffes, wie seine relative Molekülmasse angibt (Molekülmasse in g = molare Masse).

Die **Molekülmasse** (früher Molekulargewicht genannt) ergibt sich aus der Summe der im Molekül oder in der **Formeleinheit** (etwa beim NaCl) vorhandenen relativen Atommassen oder Ionenmassen. So ist z.B. die Molekülmasse von  $\text{CO}_2$  44, weil 12 (Kohlenstoff) und  $2 \cdot 16 = 32$  (Sauerstoff) 44 ergibt.

Die **Stoffmengenkonzentration** (früher Molarität) einer Lösung gibt an, wie viel Mal die Einheit der **Stoffmenge** 1 mol des gelösten Stoffes in 1 L Lösung enthalten ist. Sie ist demnach immer eine Konzentrationsangabe, während das Mol nur die Stoffmenge und damit die Masse angibt.

Beispiel: Eine  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (1 M) Glucose-Lösung enthält in 1 L Lösung 180 g (1 mol) Glucose, da die Molekülmasse der Glucose 180 beträgt.

Für eine 0,1 molare Kochsalz-Lösung gibt man die Konzentration wie folgt an:  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Sie enthält in 1 L Lösung 0,1 mol NaCl oder 5,846 g NaCl. Bei sehr kleinen Konzentrationen verwendet man für die mol-Angabe die üblichen dezimalen Bruchteile, also beispielsweise  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  (für  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) oder  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  für  $0,000\,001 \text{ mol} = 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ .

### Äquivalentkonzentration, Normale Lösungen, Normalität

Die Äquivalentkonzentration (früher Normalität) gibt an, wie viel Mal die **molare Masse eines Äquivalents** (früher 1 Grammäquivalent oder 1 Val) des gelösten Stoffes in 1 L Lösung enthalten sind. Diese Angaben sind für den unmittelbaren Vergleich von Säuren und Basen bzw. von Oxidations- und Reduktionsmitteln unterschiedlicher Wertigkeit besonders wichtig. Man erhält die molare Masse eines Äquivalents, einer Säure oder einer Base, indem man die molare Masse (also die Molekülmasse in Gramm) durch die Anzahl der ersetzbaren  $\text{H}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen dividiert. Bei Redox-Reaktionen dividiert man durch die Anzahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen.

Die Äquivalentkonzentration oder Normalität gibt somit immer äquivalente oder gleichwertige Konzentrationen in  $\text{mol L}^{-1}$  an, die molare Masse des Äquivalents hingegen nur die äquivalente Stoffmenge in Gramm. Es gilt: 1 Äquivalent (Grammäquivalent) Säure neutralisiert 1 Äquivalent (Grammäquivalent) Base (vgl. Kapitel 5); 1 Äquivalent (Grammäquivalent) Oxidationsmittel oxidiert 1 Äquivalent (Grammäquivalent) Reduktionsmittel (Kapitel 7).

**Tabelle 7-6.** Stoffmengenkonzentration und Äquivalentkonzentration

Stoffmengenkonzentration (mol L <sup>-1</sup> )		Äquivalentkonzentration c (mol L <sup>-1</sup> )	
c(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,1	c(1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,2
c(Ca(OH) <sub>2</sub> )	0,1	c(1/2 Ca(OH) <sub>2</sub> )	0,2
c(SO <sub>2</sub> )	0,1	c(1/2 SO <sub>2</sub> )	0,2
c(KMnO <sub>4</sub> )	0,1	c(1/5 KMnO <sub>4</sub> )	0,5

Die Beschränkung auf die heute übliche SI-Einheit mol für die Stoffmenge und mol L<sup>-1</sup> für die Stoffmengen- und Äquivalentkonzentration kann einiges vereinfachen und lässt einiges überflüssig erscheinen. Für dieselbe Lösung kann man sowohl die Stoffmengenkonzentration als auch die Äquivalentkonzentration angeben. Tabelle 7-6 gibt einige Beispiele für Säuren, Basen, Reduktionsmittel und Oxidationsmittel.

Verzichtet man jedoch auf die Begriffe Molarität und Normalität sowie die kurzen Schreibweisen 1 M und 1 N, muss man stets angeben, ob man mit mol L<sup>-1</sup> die Stoffmengenkonzentration oder die Äquivalentkonzentration angibt. Die traditionellen Begriffe, Schreibweisen und Bezeichnungen (Molarität, Normalität) sind nicht nur von historischer, sondern wegen der Kürze, Klarheit und Eindeutigkeit auch von didaktischer und praktischer Bedeutung. Sie sollen deshalb hier ebenfalls mit eingebracht werden (Tabelle 7-7).

### Molalität

Die Molalität gibt die **Stoffmenge in mol in 1 kg Lösemittel** an. Die übliche SI-Einheit ist mol kg<sup>-1</sup>. Bei verdünnten wässrigen Lösungen kann man Molarität und Molalität praktisch gleichsetzen. Diesem Konzentrationsmaß kommt jedoch viel geringere Bedeutung zu als der Stoffmengenkonzentration (Molarität). Allerdings hat die Molalität gegenüber der Stoffmengenkonzentration (Molarität) den Vorteil, dass sie unabhängig von thermisch bedingten Volumenänderungen ist.

Beispiel: Eine Schwefelsäure der Molalität 0,1 mol kg<sup>-1</sup> enthält 0,1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 1 kg Wasser gelöst.

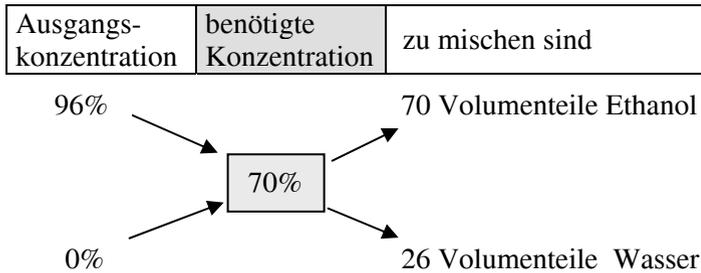
### Mischungskreuz

Die Verwendung des Mischungskreuzes gestattet es, auf besonders einfache Weise die Mengenanteile von Ausgangsstoffen zu berechnen, die man zum Erreichen einer gesuchten Konzentration mischen muss.

Beispiel 1: Aus 96 Vol%igem Ethanol soll durch Verdünnen mit Wasser 70 Vol%iger Ethanol hergestellt werden.

Zur Lösung schreibt man auf die linke Seite untereinander die Ausgangskonzentrationen (96 und 0), rechts daneben die gesuchte Konzentra-

tion. In Pfeilrichtung werden die Differenzen gebildet. Die erhaltenen Zahlen geben die Mengen an, die miteinander zu mischen sind:



70 Volumenanteile 96%iger Ethanol müssen also mit 26 Volumenanteilen Wasser gemischt werden, damit ein 70%iger Alkohol entsteht, also 70 mL 96%iges Ethanol werden mit 26 mL Wasser gemischt und ergeben 96 mL 70% Alkohol.

**Tabelle 7-7.** Vergleich aktueller und früherer Konzentrationsangaben

Angabe	Abkürzung/ Einheit	Definition	Frühere Bezeichnung
Gewichtsprozent	Gew%	g gelöster Stoff in 100 g Lösung	Masseprozent
Volumenprozent	Vol%	mL gelöste Flüssigkeit in 100 mL Lösung	
Stoffmengenkonzentration	mol L <sup>-1</sup>	Molekülmasse in g in 1 L Lösung	Molarität 1 M
Äquivalentkonzentration	c (mol L <sup>-1</sup> )	molare Masse in 1 L Lösung	Normalität 1 N = 1 Val L <sup>-1</sup>
Molalität	mol kg <sup>-1</sup>	Stoffmenge in mol in 1 kg Lösemittel	

## 7.7 Das Avogadro'sche Gesetz

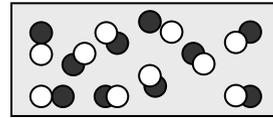
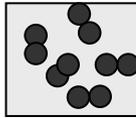
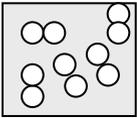
Bei Versuchen mit biologischen Systemen (Bestimmung von Atmungs- bzw. Photosyntheseraten) müssen häufig Konzentrationsberechnungen der beteiligten Gase (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) durchgeführt werden. Dabei ist das **Gesetz von Avogadro** von Bedeutung (nach dem italienischen Physikochemiker Lorenzo Avogadro, 1776–1856). Es besagt, dass 1 mol eines beliebigen Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur immer das **gleiche Vo-**

**lumen** einnimmt. Unter Normalbedingungen nimmt 1 mol eines Gases immer das gleiche **Mol-Volumen** von 22,425 L ein.

Gleiche Volumen aller Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur auch immer die **gleiche Anzahl von Molekülen**. In einem Liter Gas sind  $1 \text{ mol} / 22,425 \text{ L} = 0,0446 \text{ mol L}^{-1} = 44,6 \text{ mmol L}^{-1}$  Gasmoleküle enthalten.

In 1 L Wasser (= 1000 mL, in etwa = 1000 g) sind bei einer relativen Molekülmasse von 18 für Wasser und bei einer molaren Masse  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}$  (1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  hat die Masse 18 g) immer  $1000 \text{ g} / 18 \text{ g} = 55,5 \text{ mol}$  Wasser enthalten.

Das Avogadro'sche Gesetz hat große Bedeutung für die Naturwissenschaften. Bereits durch einen einfachen Volumenvergleich kann man mit Hilfe dieses Gesetzes beweisen, dass eine Reihe bedeutsamer Gase ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) als Verbindungen zweier gleichartiger Atome vorliegen (biatomarer Charakter):



1 Volumen Wasserstoff + 1 Volumen Chlor  $\rightarrow$  2 Volumen Chlorwasserstoff  
 n Moleküle                                      n Moleküle                                      2 n Moleküle

**Abb. 7-4.** Nachweis der Zweiatomigkeit einiger Gase durch Volumenvergleich

Da der Gesamtraum, den die Gase einnehmen, sich bei entsprechenden Experimenten nicht ändert, muss auch die Zahl der Moleküle vor und nach dem Versuch dieselbe sein. Das ist nur möglich, wenn die Chlor- und die Wasserstoffmoleküle sich bei der Reaktion in zwei Hälften teilen und jede Hälfte eines Wasserstoffmoleküls sich mit einer Hälfte eines Chlormoleküls zu Chlorwasserstoffmolekülen verbindet. Wären die Gase dagegen einatomig, müsste sich das Volumen bei der Vereinigung von jeweils zwei Atomen halbieren, weil hierdurch auch die Teilchenzahl nur halb so groß wäre wie vor der Reaktion (Abb. 7-4).

## 7.8 Diffusion und Osmose

Die Konzentration an gelösten Stoffen in Zellen oder Organismen, etwa im Blut, aber auch in Gewässern (Süßwasser, Meerwasser) oder in Böden sowie in der Trinkflüssigkeit ist lebenswichtig. Die richtige Konzentration, der **osmotische Wert**, bewirkt den richtigen zellulären Druck. Wäre die

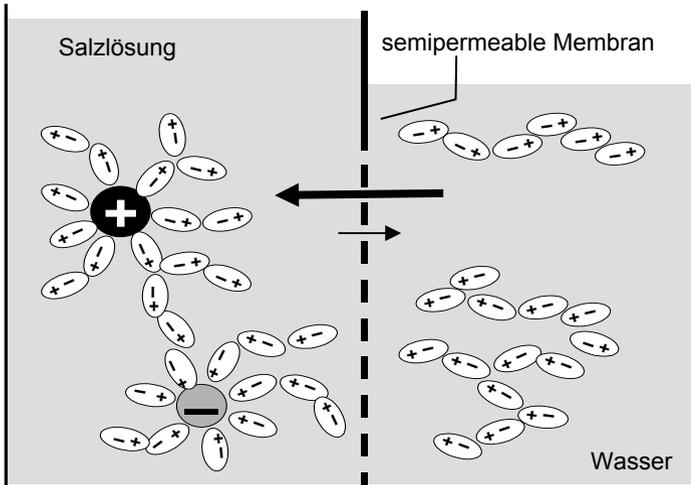


Abb. 7-5. Modellvorstellung zur Erklärung der Osmose

Konzentration von gelösten Stoffen in den Zellen zu hoch, könnten diese platzen, weil sie dann zuviel Wasser aus der Umgebung aufnahmen. Ist die Konzentration dagegen zu niedrig, besteht beispielsweise für Pflanzenzellen die Gefahr, dass sie aus der Luft oder dem Boden zu wenig Wasser aufnehmen und bei Trockenheit sogar Wasser verlieren, daher unter Umständen welken und eingehen. Im Übrigen bietet die Einhaltung einer richtigen Lösungskonzentration für viele Pflanzen auch einen Schutz vor dem Erfrieren. Das ist mit Hilfe jener physikalischer Gesetze zu erklären, die den Einfluss von gelösten Stoffen auf Gefrier- und Siedepunkt beschreiben.

**Diffusion** und **Osmose** lassen wichtige Transportprozesse in Zellen verstehen. Wasser diffundiert stets in die konzentriertere Lösung. Den Transport des Wassers und seiner gelösten Stoffe in Richtung zur konzentrierten Lösung durch eine Membran nennt man **Osmose**. Durch die Diffusion des Wassers nähern sich die Konzentrationen auf beiden Seiten der Membran an (Abb. 7-5). Biologische Membranen (Cytomembranen) haben oft die Eigenschaft, große Moleküle nicht oder weniger gut passieren zu lassen, während Wasser frei durch die Mikroporen der Membran treten kann. Solche Membranen, die nur kleine Moleküle wie Wasser durchlassen, größere aber nicht, heißen **semipermeabel** oder **semiselektiv**.

Bringt man Zellen in eine konzentriertere Lösung als die ihrer eigenen Zellflüssigkeit – man nennt dies ein **hypertonisches Medium** – dann geben sie Wasser ab. Bringt man sie umgekehrt in eine weniger konzentrierte Lösung, ein **hypotonisches Medium**, dann nehmen sie Wasser auf.

Es ist unzulässig zu sagen, das Wasser habe bei der Osmose das „Bestreben“, in die konzentrierte Lösung zu fließen, **um** einen Ausgleich zu erreichen. Korrekter ist die Osmose dadurch **kausal** zu erklären, dass das Ausströmen von Wasser aus der konzentrierten Lösung behindert ist, und zwar aufgrund der anziehenden Kräfte (**Dipolkräfte**) zwischen den Wassermolekülen und den gelösten Teilchen („**Rückhaltekräfte**“) gegenüber dem weitgehend ungehinderten Einströmen aus der verdünnten Lösung (Abb. 7-5).

Ist in der Umgebung der Zellen eine höher konzentrierte Lösung als in den Zellen vorhanden, verliert die Zelle Wasser. Bei Pflanzenzellen löst sich dann das Protoplasma von der Zellwand ab. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Plasmolyse**. Meist enthält die Zelle jedoch mehr gelöste Stoffe (Salze, Zucker) als die Außenlösung und nimmt dadurch Wasser auf. Dadurch steigt der Innendruck der Zelle, der **Turgor**, an. Der Turgor bestimmt die Form und das Aussehen von Pflanzen und Pilzen ganz entscheidend. Nimmt der Turgordruck auf die Zellwand stark ab, dann „welken“ sie.

Tiere oder Einzeller, die keine Zellwand und keine große Zellsaftvakuole wie die Pflanzen besitzen, können nicht welken. Wenn sie aufgrund der Osmose zu viel Wasser aufnehmen, müssen sie es aktiv wieder abgeben (**Osmoregulation**).

**Tabelle 7-8.** Relative Wasserdampfkonzentration der Luft im Gleichgewicht mit einer Lösung bei 20 °C

% rel. Luftfeuchte	Osmotischer Wert (bar)
100	0
99	13,5
97	41,0
95	69,1
90	141,0
70	481,0
50	933,0

Im „Kampf um das Wasser“ ist für Pflanzen der trocken-heißen Standorte (Xerophyten) die Einhaltung einer angemessenen Konzentration der Lösungen in den Pflanzenzellen entscheidend. Dies betrifft auch die Arten, die Standorte mit hohen Salzkonzentrationen besiedeln (Halophyten). Trocken-heiße Luft weist ein ungleich höheres Wasserpotenzial auf als kalte und entzieht den Pflanzen daher viel mehr Wasser als mit Wasserdampf weitgehend gesättigte Luft. Dem „Bestreben“ der Luft, der Pflanze Wasser

zu entziehen (**negative Dampfspannung der Luft**), kann sich diese durch einen geeigneten Verdunstungsschutz und mit der Einstellung einer höheren eigenen Zellsaftkonzentration widersetzen.

Tabelle 7-8 zeigt, wie der von der Konzentration abhängige osmotische Wert oder osmotische Druck mit abnehmender Luftfeuchtigkeit ansteigen müsste, dass die Zelle oder Pflanze kein Wasser verliert.

Für Lebewesen ist die Aufrechterhaltung des flüssigen Aggregatzustandes von entscheidender Bedeutung. Vor allem das Erstarren des Wassers zu Eis wird in vielen Fällen durch gelöste Stoffe vermieden. Gelöste Stoffe erhöhen den Siedepunkt, senken aber den Gefrierpunkt. Dadurch wird die Flüssigphase des Wassers unter 0 °C und über 100 °C nicht unwesentlich ausgedehnt. Der französische Forscher François Marie Raoult (1830–1901) stellte fest, dass die **Siedepunktserhöhung** und die **Gefrierpunktserniedrigung** einer Lösung der Anzahl der gelösten Teilchen proportional sind. Die Veränderungen des Siede- und Gefrierpunktes, die 1 mol eines gelösten Stoffes in 1000 g Lösemittel bedingt, nennt man die **molare Gefrierpunktserniedrigung**  $E_G$  bzw. **molare Siedepunktserhöhung**  $E_S$ .

Verdünnte **nicht leitende** Lösungen, die im gleichen Volumen die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, zeigen die gleiche Siedepunktserhöhung und die gleiche Gefrierpunktserniedrigung. Die Siedepunktserhöhung kann dadurch erklärt werden, dass die gelösten Teilchen den Siedeprozess behindern, die Gefrierpunktserniedrigung dadurch, dass die gelösten Teilchen den Kristallisationsvorgang behindern. Hierdurch wird der weite Temperaturbereich (0–100 °C), in dem Wasser als Flüssigkeit vorliegt, noch erweitert.

Wie verhält es sich jedoch mit Salzlösungen, welche den elektrischen Strom leiten? Wegen der Dissoziation ist hier die Siedepunktserniedrigung wesentlich höher bezogen auf 1 mol Salz im Vergleich zu 1 mol Zucker. Sie ist aber auch hier der Teilchenzahl, der Anzahl der gelösten Ionen, proportional. Diese Gesetze gelten ebenso wie die osmotischen nicht nur für Wasser, sondern auch für andere Lösemittel.

Die mathematische Fassung des **Raoult'schen Gesetzes** lautet:

$$\Delta t = E \cdot n = E \cdot m/M, \text{ weil } n = m/M \quad [\text{Gl. 7-3}]$$

Sie erlaubt, aus der Fixpunktverschiebung  $\Delta t$  die Molekülmasse des gelösten Stoffes zu bestimmen (Molekülmassenbestimmung durch **Kryoskopie** bzw. **Ebullioskopie**). Dabei ist  $m$  die Masse des in 1000 g Lösemittel gelösten Stoffes,  $M$  die molare Masse,  $n$  die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes und  $\Delta T$  die Fixpunktverschiebung.

Der Quotient  $n = m/M$  bringt zum Ausdruck, wie viele Mole Stoff gelöst wurden. Da ein Mol immer gleich viele Teilchen nämlich  $6,02 \cdot 10^{23}$

enthält, ist dies ein Maß für die Anzahl der gelösten Teilchen. Löst man z.B.  $m = 20$  g eines Stoffes in 1000 g Wasser und misst eine Gefrierpunktserniedrigung von  $\Delta T = 0,62$  °C oder K, so ist bei  $E_G = 1,86$  K die Molekülmasse des gelösten Stoffes 60 und 1 mol des Stoffes hat die molare Masse von  $60$  g mol<sup>-1</sup>.

## 7.9 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Warum welken Pflanzen, aber nicht Tiere?
2. Mit welchen anorganischen und organischen Stoffen können sich Pflanzen vor dem Erfrieren schützen? Nennen Sie Beispiele. Vergleichen Sie den Einfluss auf die Gefrierpunktserniedrigung bei organischen und anorganischen Stoffen in einer Lösung.
3. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Lufttemperatur und relativer Luftfeuchtigkeit?
4. Warum kann man eine bestimmte Konzentration einer Lösung auch durch ihren osmotischen Wert angeben? Wie kann man den Druck bestimmen?
5. Wie kann man prüfen, ob das Mischungsverfahren mit Hilfe des Mischungskreuzes richtig ist?
6. Warum diffundiert Wasser durch eine semipermeable Membran immer in die konzentrierte Lösung?
7. Wie ändert sich der Druck in einer konzentrierten Zucker-Lösung, wenn die Membran nicht streng semipermeabel ist und mit der Zeit langsam auch Zucker nach außen in das Medium gelangen kann?
8. In den heißen (hydrothermalen) Quellen der ozeanischen Riftgebiete lebende hyperthermophile Bakterien können ihr Wachstumsoptimum bei  $> 100$  °C haben. Wie ist dies möglich, da Wasser doch bei 100 °C siedet?
9. Wie viel Mal mehr Wasserteilchen sind in einem Liter Wasser im Vergleich mit Luftteilchen in einem Liter Luft?

## Chemische Bindung

In der Natur kommen die weitaus meisten Elemente nicht atomar, sondern als Verbindungen vor. So sind die gasförmigen Hauptkomponenten der Atmosphäre  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  zweiatomige Moleküle. In den Gesteinen der Lithosphäre liegen die Metalle als Oxide, Sulfide oder Silikate und somit molekular vor. Nur die Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe und Rn treten atomar auf.

Was die Welt der Verbindungen „im Innersten zusammenhält“ (Goethe, Faust I), ist abgesehen vom Atomkern eine Angelegenheit der Atomhülle (vgl. Kapitel 6), genauer der Valenzelektronen auf der äußeren Schale. Während bei den Edelgasen deren s- und p-Orbitale komplett aufgefüllt sind (Elektronenkonfiguration  $1s^2$  beim Helium und  $2s^2 2p^6$  beim Neon), ist bei allen anderen Elementen die äußere Schale nur teilweise mit Elektronen besetzt. Da diese Konfigurationen jedoch relativ instabil bzw. „energetisch ungünstig“ sind, bevorzugen die Atome die Besetzungsverhältnisse des nächst erreichbaren Edelgases ihrer Nachbarschaft im PSE. Diesen Sachverhalt bezeichnet man (im Fall der L- und M-Schale) als **Oktettprinzip** – so erstmals 1916 von Walter Kossel (1888–1956) in seiner Oktettregel formuliert.

Zwei oder mehr Atome fügen sich nun so zu einer Verbindung zusammen, dass jeder der beteiligten Bindungspartner ein stabiles, weil energetisch günstigeres Elektronenoktett erreicht. Grundsätzlich bestehen dafür zwei Möglichkeiten:

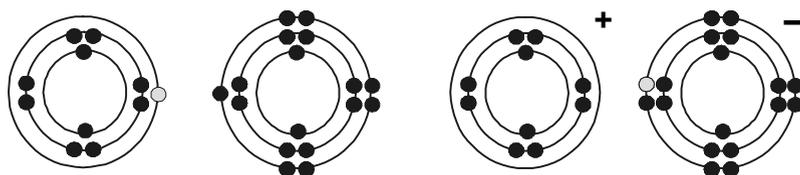
- Von einem Bindungspartner findet ein Elektronenübergang auf den anderen statt.
- Die an einer Verbindung beteiligten Atome bilden gemeinsame Elektronenpaare.

Daraus ergeben sich die beiden hauptsächlichen Bindungstypen, die Ionenbindung und die kovalente Bindung (Elektronenpaarbindung).

Um das Verhalten der Elemente in Verbindungen zu kennzeichnen, verwendet man neben den Atom- und Ionenradien weitere Größen wie die Ionisierungsenergie, die Elektronenaffinität und die Elektronegativität. Eine ausführliche Diskussion dieser stofflichen Parameter ist jedoch im Kontext dieses Buches vorerst entbehrlich.

## 8.1 Ionenbindung

Nach Kossels Theorie kann man sich die Ionen dadurch entstanden denken, dass Elemente, die links im PSE stehen (Metalle), Elektronen an solche Elemente abgegeben haben, die rechts im PSE stehen (Nichtmetalle). Kommen nun ein Natrium-Atom mit 11 Elektronen (1 Valenzelektron auf der M-Schale) und ein Chlor-Atom mit 17 Elektronen (7 Valenzelektronen auf der M-Schale) zusammen, so lassen sich leicht Achteraußenschalen (**Edelgaskonfigurationen**) bilden (Abb. 8-1):



Natrium-Atom + Chlor-Atom  $\rightarrow$  Natrium-Kation + Chlorid-Anion

**Abb. 8-1.** Bildung von Ionen aus ungeladenen Atomen

Beim  $\text{Na}^+$ -Ion liegt nunmehr die Elektronenkonfiguration des Neons vor ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ), beim  $\text{Cl}^-$ -Ion dagegen diejenige von Argon ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ). Das einzige Außenelektron der äußeren Schale des Natrium-Atoms geht auf die Elektronenschale des Chlors über und füllt diese damit gerade bis zur Edelgasschale auf. Dann stimmt die Anzahl der Ladungen im Atomkern und auf der Schale beim Natrium und Chlor nicht mehr überein. Es sind daher geladene Teilchen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  (**Ionen**) entstanden. Die Anzahl der aufgenommenen oder abgegebenen Elektronen legt die Ionen-Ladung oder **Ionen-Wertigkeit** fest.

Es ist nicht immer eindeutig vorherzusagen, welche Ladung oder Ionenwertigkeit bestimmte Ionen aufweisen. So gibt es für ein Element durchaus mehrere Möglichkeiten: Kupfer-Ionen können ein- oder zweifach, Eisen-Ionen zwei- oder dreifach positiv geladen sein (Tabelle 8-1). Für Stickstoff- und Schwefelverbindungen kommen in der belebten und unbelebten Natur mehrere Möglichkeiten in Betracht. Diese werden ihrem Ladungszustand entsprechend als **Oxidationsstufen** bezeichnet (vgl. Kapitel 6). Eindeutig sind die Ionenladungen oder Oxidationsstufen für die Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle und des Aluminiums aus ihrer Stellung im PSE abzuleiten.

Ionen sind wesentlich stabiler als ihre Ausgangsatome. Man beachte, wie heftig Natrium-Metall (Natrium-Atome) mit Wasser reagiert und wie aggressiv und giftig Chlor ist (Desinfektionsmittel, Chlorierung von Wasser). Dagegen sind die Ionen des Kochsalzes, Natrium-Ion und Chlorid-

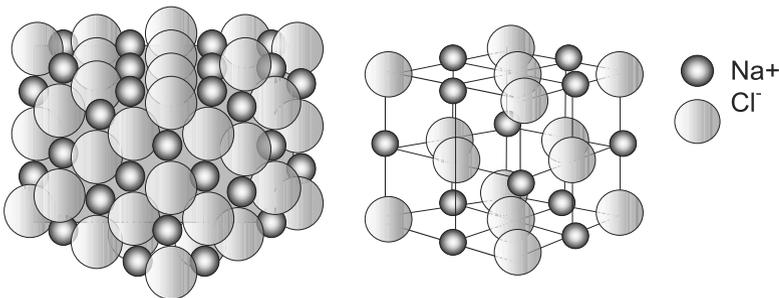
Ion, ungefährlich und harmlos (vgl. Blut, Meerwasser, gesalzene Speisen), wenn sie nicht in zu hoher Konzentration vorliegen.

Die Bindung zwischen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zum Natriumchlorid  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  (Kochsalz) kommt nun durch **elektrostatische Anziehung** zwischen den entgegengesetzt geladenen Teilchen zustande. Wegen der Ladungsverhältnisse spricht man bei der Ionenbindung auch von **polarer** bzw. **heteropolarer** Bindung. Da die ionischen Bindungskräfte nicht gerichtet sind, sondern in alle Raumrichtungen wirken, lagern sich die Ionen zu regelmäßigen Gittern zusammen und bilden makroskopische Ionenkristalle. Ionen können nicht getrennt nur als positive oder negative Ionenformen technisch gewonnen oder isoliert werden. Sie liegen grundsätzlich als **Salze, Säuren** oder **Basen** vor (vgl. Kapitel 9). Stets sind in solchen Ionenverbindungen anteilig gleich viele Kationen- und Anionen-Ladungen vorhanden. Positive und negative Ladungen gleichen sich immer aus – ein Kochsalzkristall ist nach außen elektrisch neutral.

### 8.1.1 Ionen und Kristallbildung

Ionenpaare bilden keine Einzelmoleküle wie bei kovalent gebundenen Partnern. Vielmehr wird die Molekülgröße von den makroskopischen Abmessungen des Kristalls bestimmt. Wenn man bei Ionenverbindungen dennoch, aber nicht korrekt, von Molekülmassen bzw. Mol spricht, ist immer die **Formeleinheit** (im vorliegenden Fall  $\text{NaCl}$ ) gemeint

Ionenverbindungen entstehen bevorzugt aus den Elementen am äußersten linken Rand (Alkalimetalle: niedrige Elektronenaffinität, niedrige Ionisierungsenergie: leichte  $e^-$ -Abgabe) und am äußersten rechten Rand des PSE (Halogene: hohe Elektronenaffinität, hohe Ionisierungsenergie: leichte  $e^-$ -Aufnahme).



**Abb. 8-2.** Struktur eines Kochsalzkristalls (*links*) aus einem  $\text{NaCl}$ -Gitter (*rechts*)

Im Kochsalzkristall (Abb. 8-2) umgibt sich jedes  $\text{Na}^+$ -Ion mit sechs  $\text{Cl}^-$ -Ionen, und umgekehrt ist jedes  $\text{Cl}^-$ -Teilchen von sechs  $\text{Na}^+$  umstellt: Die

Koordinationszahl beträgt also = 6. Neben Ionen, die aus einzelnen Elementen entstehen, gibt es auch Molekül-Ionen wie das Hydroxid-Ion ( $\text{OH}^-$ ) oder **Komplex-Ionen** wie Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) und Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Auch sie können Bestandteile eines Ionengitters bzw. Kristalls sein. Beispiele sind NaOH (Natriumhydroxid),  $\text{CaSO}_4$  (Calciumsulfat),  $\text{CaCO}_3$  (Calciumcarbonat = Kalk) und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Natriumsulfat = Glaubersalz) (vgl. Kapitel 8.3).

Bei vielen Salzen wie Kochsalz ist die Ionenbindung in Wasser gut löslich. Sie kann von den ständig in Bewegung befindlichen **Dipolmolekülen** des Wassers (**Brown'sche Bewegung**) leicht **getrennt** werden. Manchmal ist die Bindung jedoch so fest, dass dies – etwa bei schwerlöslichen Salzen wie Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder Silberchlorid – nur sehr wenig möglich ist.

Eine **Ionenbildung** aus den Atomen gibt es unter natürlichen Bedingungen kaum, weil die energiereichen elementaren Ausgangsformen, die Atome, erst durch energieaufwändige technische Verfahren (z.B. **Elektrolyse**) aus ihren Ionenformen dargestellt werden müssen.

Die meisten Elemente kommen schon mindestens so lange auf der Erde in der Ionenform vor, wie es Leben gibt. Es bedarf demnach nicht der Organismen, um die Ionen aus ihren Elementen entstehen zu lassen. Umgekehrt ist menschliche Technik erforderlich, um aus den in der Natur vorkommenden Ionenformen die Elemente herstellen – z.B. von Eisen aus Eisenerzen oder Aluminium aus Bauxit.

Unter der **Ionenwertigkeit** oder **Ionenladung** versteht man die Anzahl positiver oder negativer Ladungen, die ein Ion besitzt, nachdem ein Atom durch Veränderung seiner Valenzelektronenzahl in den Ionenzustand gelangt ist. Bedeutsam für Umwelt und Organismen sind vor allem die mehrwertigen **Komplex-Ionen** wie Carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$ , Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$ , Nitrat  $\text{NO}_3^-$  und Phosphat  $\text{PO}_4^{3-}$ . Man kann sie sich so zusammengesetzt denken, dass zweifach negativ geladene Sauerstoff-Ionen mit den positiv geladenen **Zentral-Ionen** des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Schwefels und Phosphors einen Komplex bilden (vgl. auch koordinative Bindung, Kapitel 8.3). Beispiele gibt die Tabelle 8-1.

### 8.2.2 Elektrolyse

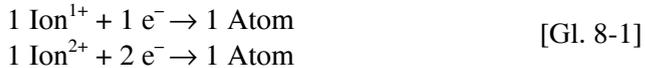
Legt man einen Gleichstrom an Metall- oder Graphit-Elektroden, die in eine Elektrolyt-Lösung (mit Ionen) tauchen, so werden die Ionen von den entgegengesetzt geladenen Polen angezogen und in ihre ungeladene elementare (atomare) Form umgewandelt. Dieses Verfahren, bei welchem aus

den Ionen die Elemente unter Aufwand elektrischer Energie mit Hilfe einer elektrischen Gleichspannung gebildet werden, nennt man **Elektrolyse**.

**Tabelle 8-1.** Wichtige Ionen und ihre Wertigkeit

einwertig	zweiwertig	dreiwertig
H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

Wie viel Ladung zur Abscheidung der Ionen benötigt wird, hängt von deren Ionenladung ab. Ist z.B. das Kupfer-Ion zweiwertig, so wird für die Abscheidung eines einzigen Kupfer-Ions Cu<sup>2+</sup>, die Ladung 2e<sup>-</sup> und damit das Doppelte der Elementarladung benötigt. Für das einwertige Kupfer-Ion (Cu<sup>1+</sup>), benötigt man nur die Hälfte der Ladung, also nur ein Elektron 1e<sup>-</sup>, zur Bildung und Abscheidung eines einzigen Kupfer-Atoms. Aus der Anzahl oder Menge der zur Abscheidung einer bestimmten Gas- oder Metallmenge erforderlichen Ladung lässt sich somit auf die Ladung oder Wertigkeit der Ionen schließen:



Die Ladung wird mit dem Großbuchstaben F (= **Faraday-Konstante**, nach dem englischen Chemiker und Physiker Michael Faraday, 1791–1867) benannt. Mit dieser Ladung F lässt sich bei der Elektrolyse aus Lösungen einfach geladener Ionen tatsächlich stets ein Mol, aus Lösungen zweifach geladener Ionen entsprechend die Hälfte davon, aus Lösungen dreifach geladener Ionen jeweils ein Drittel erhalten. Aus Säuren scheidet die Ladung F gerade 1 g Wasserstoff, aus Cu<sup>1+</sup>-Salz-Lösungen etwa 64 g Kupfer, aus Cu<sup>2+</sup>-Salz-Lösungen 64 g : 2 = 32 g Kupfer und damit gerade die **Äquivalentmasse** in Gramm ab.

Diese in Gramm angegebenen, von der Ladung F abgeschiedenen Stoffmengen sind die **molaren Massen des Äquivalents** eines Ions. Der Begriff des Äquivalents wurde bereits im Zusammenhang mit Konzentrationsangaben (Äquivalentkonzentration) von Lösungen (Kapitel 7) eingeführt. Ein Äquivalent ist auch hier der Bruchteil der Masse eines Atoms. Die Atommasse muss jeweils durch die Wertigkeit geteilt werden, um die Masse des Äquivalents zu erhalten. Früher hat man die molare Masse des Äquivalents als **Grammäquivalent** oder als **Val** bezeichnet. Heute spricht man vereinfachend nur noch von der molekularen Masse M des Äquivalents, angegeben in g mol<sup>-1</sup>, z.B.:

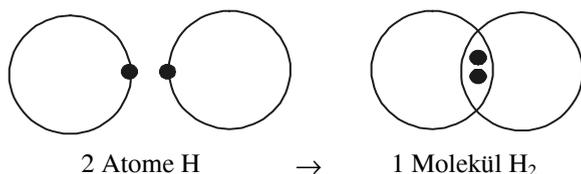
$$M(1/3 \text{ Al}^{3+}) = 9 \text{ g mol}^{-1} \quad [\text{Gl. 8-2}]$$

Bei der Ladungsmenge  $F$  handelt es sich um eine **Naturkonstante**, denn sie scheidet unabhängig von der Art des Salzes und seiner Ionen immer genau die molare Masse des Äquivalents eines Ions ab. Außerdem scheidet die Ladung  $F$  immer gleich viele einfach geladene Ionen ab. In 1 g H sind daher genauso viele Atome wie in 23 g Na, weil in einem Mol immer gleich viele Teilchen sind (vgl. Kapitel 1). Handelt es sich um zweiwertige Ionen, werden deshalb genau halb so viele Ionen abgeschieden.

Um die unbekannte Ladung oder Wertigkeit von Ionen in der Lösung eines Salzes zu ermitteln, ist theoretisch die Ladung von 96 500 A·s aufzubringen. Man muss z.B. einen Strom von 1 A genau 96 500 s lang (das sind  $96\,500 : 3600 = 26,8$  h) fließen lassen und messen, ob die auf diese Weise erhaltene molare Masse des Äquivalents gleich der Atommasse in Gramm ist oder nur die Hälfte oder ein Drittel beträgt, um die Ladung oder Wertigkeit der Ionen zu ermitteln. Praktisch genügt es jedoch, nur einen Bruchteil der Zeit aufzuwenden, um beispielsweise die molare Masse eines Milliäquivalents (= 1/1000 eines Äquivalents zu erhalten).

## 8.2 Kovalente Bindung: Atom- oder Elektronenpaarbindung

Die Verbindung gleichartiger Atome untereinander, etwa im Wasserstoff ( $H_2$ ), im Sauerstoff ( $O_2$ ), Schwefel oder Eisen und auch die Verbindung gleichartiger Atome, wie sie zwischen den Kohlenstoff-Atomen in Ethanol und Glucose besteht, nennt man **Atombindung**, **Elektronenpaarbindung** oder auch **homöopolare Bindung**. Man spricht auch von **kovalenter Bindung**, wenn beide Bindungspartner einen gleichen oder annähernd gleichen Anteil an der Bindung haben. Sie kommt vor allem zwischen Nichtmetallen vor. Statt eines Elektronenübergangs, wie er bei der Ionenbindung vorliegt, liegt bei der kovalenten Bindung die Bildung gemeinsamer Elektronenpaare vor.



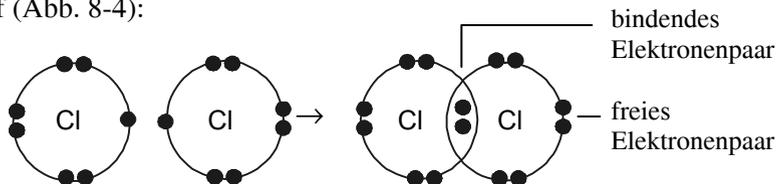
**Abb. 8-3.** Stabile Zweierschale des Wasserstoffmoleküls

Sehr einfach lassen sich die jeweiligen Elektronen- und Bindungsverhältnisse an der Bildung eines Wasserstoffmoleküls aus zwei Wasserstoff-Atomen nach  $2 H \rightarrow H_2$  darstellen (Abb. 8-3). Das von jedem H-Atom eingebrachte Elektron „gehört“ nun beiden Atomen gemeinsam. Auf

diese Weise erreicht jeder der beiden Bindungspartner die Edelgaskonfiguration des Heliums ( $1s^2$ ). Die Elektronen des Elektronenpaares sind in diesem Bindungstyp gleichmäßig zwischen beiden Atomen verteilt.

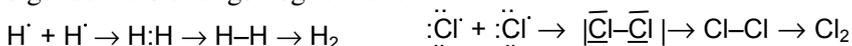
Diesen Bindungstyp erklärte der amerikanische Physikochemiker Gilbert Lewis (1875–1946) im Jahre 1916 und ging dabei von der Tatsache aus, dass die Elektronenanordnung der Edelgaskonfiguration energetisch begünstigt und stabil ist (vgl. Kapitel 8.1). Auf dieser Basis entwickelte er eine Theorie, wie sich Atome desselben Elements miteinander verbinden können (**Lewis-Theorie**). Die Bildung solcher Elektronenpaare kann man auch damit erklären, dass ein Elektron eine bewegte elektrische Ladung ist und deshalb wie ein Elektromagnet wirkt. Nach den **Maxwell'schen Gesetzen** (James Clerk Maxwell, 1831–1879) des **Elektromagnetismus** ist ein sich änderndes elektrisches Feld die Ursache für ein Magnetfeld (Elektromagnet) und umgekehrt ein sich änderndes Magnetfeld die Ursache für ein elektrisches Feld oder eine elektrische Spannung (Dynamo-Prinzip).

Analog liegen die Verhältnisse zum Beispiel beim Chlor. Nach Ausweis des Periodensystems besitzt das Chlor-Atom sieben Valenzelektronen. Bis zum Oktett fehlt ihm demnach nur noch ein Elektron. Wenn die Valenzsphären von zwei Chlor-Atomen sich gegenseitig durchdringen und ein gemeinsames Elektronenpaar bilden, ist für beide Chlor-Atome die Edelgaskonfiguration erreicht: Beide Atome weisen nun acht Außenelektronen auf (Abb. 8-4):

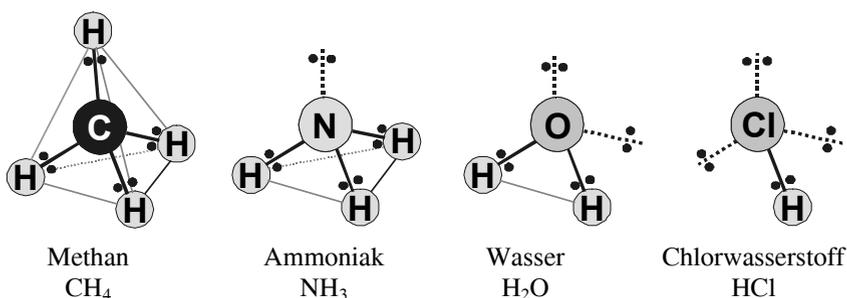


**Abb. 8-4.** Elektronenpaarbindung beim Chlor

Nach einem weiteren Vorschlag von Gilbert Lewis stellt man in Strukturformeln die Atome durch das jeweilige Elementsymbol dar und zusätzlich die Elektronen der äußeren, noch nicht komplettierten Schale – entweder als Punkte oder als Punktpaar bzw. Strich, die je ein Elektronenpaar darstellen (**Lewis-Formeln**). In der Praxis vereinfacht man allerdings die Schreibweise von Verbindungen auf das die betreffenden Atome verbindende Elektronenpaar (Bindungselektronenpaar) und lässt die freien Elektronenpaare weg. Für Wasserstoff und Chlor-Gas ergeben sich somit folgende Darstellungsmöglichkeiten:



Bei der Aichterschale sind an allen vier Ecken eines Tetraeders Elektronenpaare vorhanden (Abb. 8-5). Man spricht deshalb anstelle von Edelgaskonfiguration auch vom **Oktettsystem**. Dies bedeutet eine besonders stabile räumliche Anordnung oder Konfiguration. So besteht ein Molekül **Methangas** aus einem Kohlenstoff-Atom und vier Wasserstoff-Atomen. Dafür schreibt man die Formel  $\text{CH}_4$  (C = Symbol für 1 Atom Kohlenstoff, H = Symbol für 1 Wasserstoff-Atom). Das Kohlenstoff-Atom besitzt vier **Valenzelektronen** (vgl. Kapitel 6). Bis zum stabilen Oktett fehlen ihm vier Elektronen. Der Wasserstoff besitzt ein Valenzelektron. Bis zur stabilen Edelgaskonfiguration fehlt ihm ein Elektron. Wenn sich nun die Valenzsphären von vier Wasserstoff-Atomen mit den vier Valenzsphären der Kohlenstoffelektronen überlappen, entstehen durch die Ausbildung von insgesamt vier **gemeinsamen Elektronenpaaren** für alle Wasserstoff-Atome und auch für das Kohlenstoff-Atom Edelgaskonfigurationen.

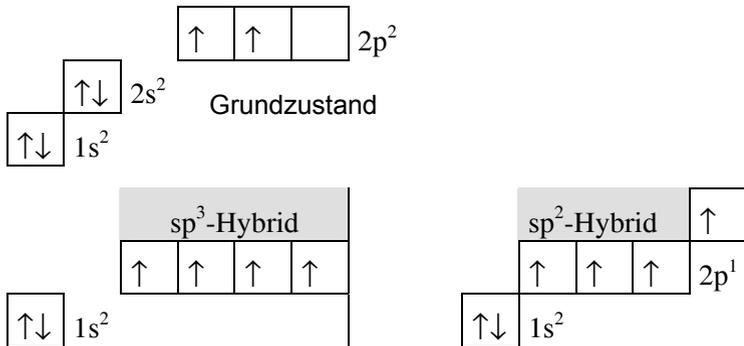


**Abb. 8-5.** Oktettsystem: Anordnung der Elektronenpaare auf der Aichterschale an den Ecken eines Tetraeders

Verbindet sich ein Kohlenstoffatom mit mehreren anderen Atomen, so kommt es durch die Verschiebung der Energieniveaus der Valenzelektronen bzw. durch Überlappen der **Valenzsphären** zu charakteristischen **Hybrid-Orbitalen**. Das  $2s$ -Orbital (vgl. Kapitel 6) ist im energiearmen Grundzustand doppelt und die  $p$ -Orbitale einfach durch zwei ungepaarte Elektronen ( $s^2p^2$ ) besetzt (Abb. 8-6). Im angeregten energiereicheren Zwischenzustand befindet sich im  $2s$ -Orbital und den drei  $2p$ -Orbitalen jeweils nur ein Elektron.

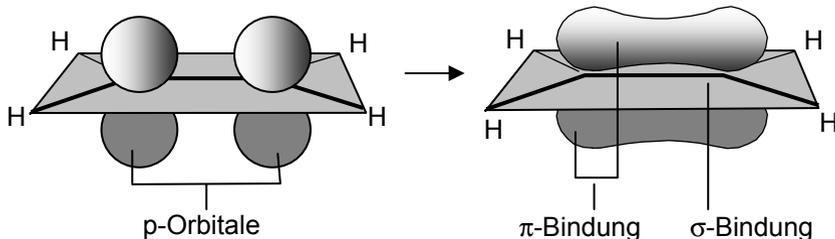
Kommt es nun zur Hybridisierung, wird die Energie des  $s$ -Orbitals erhöht und die Energie der  $p$ -Orbitale gesenkt, so dass nun vier energetisch gleichwertige, aber nur einfach besetzte Orbitale entstehen (Abb. 8-6): Man spricht dann von  **$sp^3$ -Hybridisierung**, wie sie z.B. im Methan  $\text{CH}_4$  vorliegt. Die Orbitale weisen in die Ecken eines Tetraeders (vgl. Abb. 8-5). Kohlenstoff kann aber auch aus dem  $2s$ -Orbital und zwei  $2p$ -Orbitalen ein  **$sp^2$ -Hybrid** mit drei gleichwertigen  $sp^2$ -Orbitalen bilden, wie sie im Ethen

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  vorliegen: Zwei der drei  $\text{sp}^2$ -Orbitale eines C-Atoms gehen jeweils eine Bindung mit dem s-Elektron eines H-Atoms ein. Das dritte  $\text{sp}^2$ -Orbital des Kohlenstoffs überlappt dagegen mit dem entsprechenden Orbital des benachbarten C-Atoms.



**Abb. 8-6.** Energieverhältnisse des C-Atoms im Grundzustand (*oben*) und nach  $\text{sp}$ -Hybridisierung

In Bezug auf die Verbindungsachse der beiden C-Atomkerne ist die Elektronendichteverteilung rotationssymmetrisch. Solche Bindungen nennt man  $\sigma$ -Bindungen. Neben den drei  $\text{sp}^2$ -Orbitalen in der Molekülebene haben beide C-Atome jedoch noch je ein senkrecht dazu orientiertes und einfach besetztes p-Orbital. Auch diese beiden Orbitale können überlappen und eine  $\pi$ -Bindung ausbilden (Abb. 8-7).



**Abb. 8-7.** Doppelbindung im Ethen ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ):  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen

Auch im Fall des Wasserstoffgases  $\text{H}_2$  vereinigen sich zwei einfach besetzte s-Orbitale zu einem mit zwei Elektronen besetzten  $\sigma$ -Molekülorbital. Die Bindung zwischen den Wasserstoffatomen H-H ist deshalb eine  $\sigma$ -Bindung.

Obwohl jedes Chlor-Atom im Chlormolekül  $\text{Cl}_2$  formal die Achterschale besitzt, hat das Molekül nach wie vor ein starkes „Bestreben“, Elektronen aufzunehmen und in die Chlorid  $\text{Cl}^-$ -Form überzugehen. Allerdings ist

auch hier **atomares** viel reaktionsfähiger als **molekulares** Chlor, weil es ein einzelnes ungepaartes Elektron auf der äußeren Schale besitzt. Chlor-Atome mit sieben Außenelektronen schließen sich deshalb zu den chemisch gesehen weniger reaktiven, aber immer noch im Kontakt mit lebenden Zellen ziemlich aggressiven und reaktionsbereiten Chlor-Molekülen zusammen. Ein solches sehr aggressives und reaktives Atom oder Molekül mit einem ungepaarten Außenelektron nennt man **Radikal**:



Der Vergleich der Atom- mit der Ionenbindung zeigt eine Reihe von grundsätzlichen Verschiedenheiten (Tabelle 8-2):

**Tabelle 8-2.** Atombindung und Ionenbindung im Vergleich

Atombindung	Ionenbindung
Ausbildung eines oder mehrerer gemeinsamer Elektronenpaare	elektrostatische Anziehung entgegengesetzt geladener Teilchen
in Wasser nicht oder wenig löslich, dissoziiert kaum in Wasser	meist gut in Wasser löslich; dissoziiert beim Lösen in Wasser
oft vergleichsweise niedriger Siede- und Schmelzpunkt; kommt vor z.B. in den Gasen der Luft $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , in Fetten, Ölen, Kohlenwasserstoffen	vergleichsweise hoher Siede- und Schmelzpunkt; kommt vor in Salzen, Säuren und Basen:
Bei niedermolekularen Verbindungen ist der gasförmige Aggregatzustand bevorzugt	Der feste Aggregatzustand ist bevorzugt

**Tabelle 8-3.** Anzahl von Bindungen in Molekülen

Verbindung	Formel	Bindigkeit
Wasserstoff	$\text{H-H}$	1-bindig
Sauerstoff	$\text{O=O}$	2-bindig
Stickstoff	$\text{N}\equiv\text{N}$	3-bindig
Kohlenstoffmonoxid	$\text{C}\equiv\text{O}$	3-bindig
Kohlenstoffdioxid	$\text{O=C=O}$	4-bindig

Während man mit **Ionenwertigkeit** immer die Ionenladung bezeichnet (vgl. Kapitel 8.1), versteht man unter **Bindigkeit** immer die Anzahl der vorliegenden bzw. von einem Atom eingegangenen Elektronenpaarbindungen, über die ein Atom mit einem anderen verbunden ist (Tabelle 8-3). Die Bindigkeit hat man früher jedoch als Wertigkeit bezeichnet. Der Be-

griff der Wertigkeit ist also nicht eindeutig. Bei entsprechenden Angaben muss also jeweils eindeutig erkennbar sein, ob man Bindigkeit, Ionenladung, die Säure/Base- oder die Redox-Wertigkeit meint.

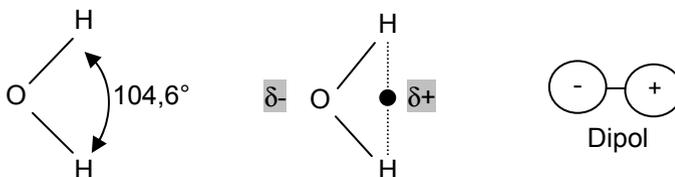
### 8.2.1 Polarisierte Atombindung

Die beiden bisher vorgestellten Bindungsarten stellen sozusagen Idealfälle dar. Vielfach bestehen aber zwischen diesen beiden Verknüpfungsmöglichkeiten Übergänge: In einigen Fällen ist auch bei Elektronenpaarbindungen ein gewisser Anteil von Ionenbindungscharakter vorhanden. Man spricht in solchen Fällen von **polarisierten Atombindungen** (polarisierte Elektronenpaarbindungen, polarisierte kovalente Bindung). Hierbei werden Elektronen aufgenommen und abgegeben, jedoch keineswegs vollständig.

**Tabelle 8-4.** Elektronegativität einiger Elemente

			H 2,1				
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	

Die Fähigkeit der Elemente, Elektronen in kovalenter Bindung an sich zu ziehen, kann man in Zahlen zum Ausdruck bringen. Die Anziehungskraft bezeichnet nach Linus Pauling (1901–1994, Nobelpreise 1954 und 1962) als **Elektronegativität**. Der elektronegativere Partner (vgl. Tabelle 8-4) erhält dadurch eine Teilladung, die man in Schemata mit dem Symbol  $\delta^-$  darstellt. Der elektropositivere Partner, der Elektronen bevorzugt abgibt, erhält folglich die Zusatzbezeichnung  $\delta^+$  (Abb. 8-8):



**Abb. 8-8.** Polarisierte Elektronenpaarbindung im Dipol Wassermolekül

So hat im Wasser der Sauerstoff zwei Elektronen, wenn auch nicht vollständig, auf seine Seite gezogen, die von je einem der beiden Wasserstoff-

Atome stammen. Wasserstoff und Sauerstoff haben nun Anteil am gemeinsamen Bindungselektronenpaar, jedoch keinen gleichen. Über das Molekül ist eine Teilladung nicht symmetrisch verteilt – es ist **polar** und weist ein **Dipolmoment** auf.

Die Bandbreite der Möglichkeiten lässt sich folgendermaßen darstellen:

A : B	Reine Elektronenpaarbindung A und B ohne Unterschiede in der Elektronegativität (meist nur bei Atomen des gleichen Elements)
$A\delta^+ : B\delta^-$	Polarisierte Elektronenpaarbindung A und B mit größerem Unterschied in der Elektronegativität (Differenz <2)
$A^+ : B^-$	Reine Ionenbindung A und B mit großem Unterschied in der Elektronegativität (Differenz >2)

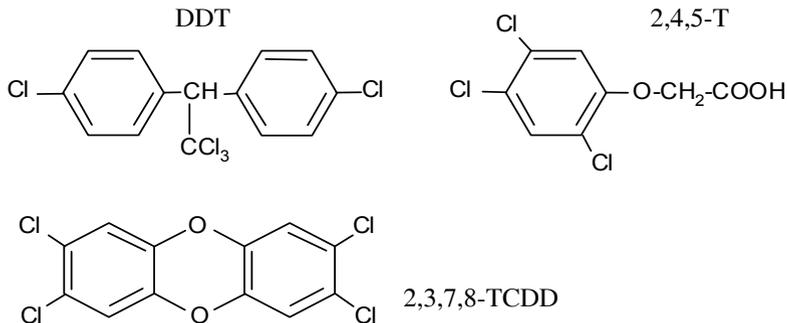
Eine polarisierte Atombindung mit Ionenbindungscharakter kann man gedanklich in Ionen aufteilen. Die dann bei jedem Bindungspartner vorliegende Ladung bezeichnet man als **Oxidationszahl** oder **Oxidationsstufe**. Die Oxidationsstufe ist im atomaren Zustand immer 0. Bei reinen Ionenbindungen ist sie identisch mit der Ionenladung (vgl. Kapitel 11). Tabelle 8-5 listet die möglichen Oxidationsstufen für den Kohlenstoff auf:

**Tabelle 8-5.** Beispiel Kohlenstoff: Oxidationszahl (Oxidationsstufe) und Bindigkeit

Kohlenstoff in	Oxidationszahl	Bindigkeit
Diamant	0	4
Methan CH <sub>4</sub>	-4	4
Kohlenstoffmonoxid CO	+2	3
Kohlenstoffdioxid CO <sub>2</sub>	+4	4
Formaldehyd CH <sub>2</sub> O	0	4
Methanol CH <sub>3</sub> OH	-2	4
Oxalsäure C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+3	4

Auch am Beispiel Chlor kann man die verschiedenen Ausprägungen der Atom- bzw. Ionenbindung aufzeigen (Tabelle 8-6). Wesentlich für die Art der Bindung ist jeweils der Bindungspartner. Angesichts der großen Bedeutung von synthetischen Verbindungen, die nicht natürlich vorkommen, ist es wichtig einschätzen zu können, inwieweit die Art der Bindung ein Umweltrisiko darstellen kann. So reichern sich beispielsweise Halogen-

wasserstoffe in den Endgliedern von Nahrungsketten an (Vögel, Säugetiere, Mensch) und können deren Gesundheit oder sogar Existenz gefährden. Verbindungen wie die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) zerstören die Ozonschutzschicht in der Stratosphäre (Ozonloch!) und sind klimawirksam, indem sie zum Treibhauseffekt beitragen. Weitere Beispiele für organische Chlorkohlenwasserstoffe sind DDT = 4,4'-Dichlor-diphenyl-trichlorethan; 2,4,5-T = Trichlor-Phenoxy-Essigsäure; 2,3,7,8-TCDD = Tetrachordibenzo-p-dioxin.



**Tabelle 8-6.** Chlor in verschiedenen Verbindungen

Verbindung	Formel	Bindungstyp	Aggregatzustand
Chlor	$\text{Cl}_2$ $\text{Cl}-\text{Cl}$	reine Atombindung	Gas
Methylchlorid	$\text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{CH}_3-\text{Cl}$	Atombindung, nur schwach polarisiert	Gas
Chlorwasserstoff	$\text{HCl}$ $\text{H}-\text{Cl}$	Atombindung mit starkem Ionenbindungsanteil	Gas
Kochsalz	$\text{NaCl}$ $\text{Na}^+\text{Cl}^-$	Ionenbindung	Feststoff

### 8.2.2 Wasser als Lösemittel und Brückenbildner

Im Unterschied zum Wasserstoff  $\text{H}_2$  oder Methan  $\text{CH}_4$  befindet sich das gemeinsame Elektronenpaar beim Wasser nicht genau ( $\text{H}_2$ ) oder fast genau ( $\text{CH}_4$ ) in der Mitte zwischen den beiden Bindungspartnern, sondern wird deutlich mehr auf die Seite des Sauerstoffs verlagert (Abb. 8-9). Das begründet den **Dipolcharakter** des Wassers. Aufgrund seines ausgeprägten Dipolcharakters ist Wasser ein wirksames **polares Lösemittel**, das polare Verbindungen wie Salze, Säuren und Basen, aber auch organische

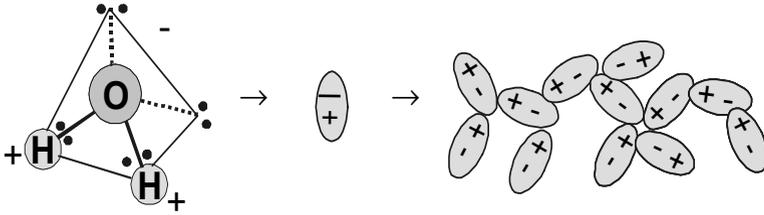


Abb. 8-9. Dipolcharakter und Wasserstoffbrücken

Substanzen mit polaren funktionellen Gruppen (einige Alkohole, Aldehyde, Ketone, Zucker, Amine sowie viele organische Säuren) hervorragend löst. Solche Verbindungen nennt man auch hydrophil. Unpolare und damit hydrophobe Verbindungen wie Fette, Öle, Wachs, Methan, Chloroform, Benzin sowie Kohlenwasserstoffe mit **lipophilen Gruppen** sind hingegen in Wasser nicht löslich. Polare Verbindungen sind damit immer hydrophil und lipophob, unpolare (apolare) dagegen hydrophob und lipophil. Man kann somit bereits aus der Strukturformel erkennen, ob eine Verbindung gut oder schlecht wasserlöslich ist (Tabelle 8-7).

Die lebende Zelle macht sich die verschiedene Löslichkeit bzw. die Nichtmischbarkeit von polaren (hydrophilen) und unpolaren (lipophilen) Substanzen zunutze. Durch den Einbau fettähnlicher Stoffe (Lipoide) in Membranen lassen sich nämlich in der Zelle einzelne Reaktionsräume wirksam voneinander trennen. Hierdurch entsteht eine besondere **räumliche Ordnung** (Kompartimentierung).

Tabelle 8-7. Lipophile und hydrophile Gruppen

lipophil		hydrophil	
-CH <sub>3</sub>	Methyl-	-OH	Hydroxyl-
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ethyl-	-SH	Sulfhydryl-
-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Alkyl-Rest	-NH <sub>2</sub>	Amino-
	Aryl-	>C=O	Carbonyl-

Kovalent an einen elektronegativen Partner gebundene Wasserstoffatome sind stark positiv polarisiert, wie das Beispiel Wasser H<sub>2</sub>O zeigt. Wassermoleküle können sogar – wenn auch in geringem Maße – in ihre Ionen H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> dissoziieren (Kapitel 11). Die Wasserstoff-Ionen H<sup>+</sup> lagern

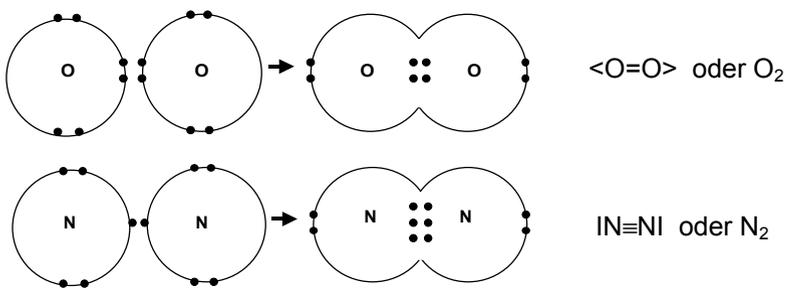
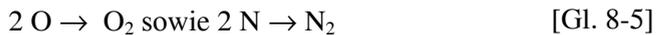
sich unter Bildung eines **Hydronium-Ions** (= **Oxonium-Ion**)  $\text{H}_3\text{O}^+$  an ein anderes Wasserteilchen an:



Mit Atomen, die einsame Elektronenpaare aufweisen, können die Wassermoleküle bzw. die Hydronium-Ionen daher eine elektrostatische Wechselwirkung eingehen. Man spricht dann von einer **Wasserstoffbrücken-Bindung**. Das eindrucksvollste Beispiel dafür ist das Wasser selbst (Abb. 8-8).

Durch die intermolekularen Wasserstoffbrücken bzw. Dipolmomente entstehen große, dreidimensionale Molekülnetze. Makroskopisch zeigen sie sich in der bemerkenswerten **Kohäsionskraft** der einzelnen Wasserteilchen untereinander. Wasserstoffbrücken sind der Grund dafür, dass Wasser trotz seines kleinen Molekulargewichts eine **Flüssigkeit** ist. (Kapitel 7). Butan hingegen, das mehr als dreimal so schwer ist wie Wasser, ist noch ein Gas. Der hohe Siedepunkt von Wasser (im Vergleich zu Ethanol oder Ether) und die große **Oberflächenspannung** können durch die enge räumliche Vernetzung der Wasserteilchen untereinander sowohl mit der Wasserstoffbrücken-Bindung als auch mit dem **Dipolmodell** erklärt werden. Beide verdeutlichen den Zusammenhalt der Wasserteilchen untereinander (Abb. 8-9).

Wasserstoffbrücken und andere polare Anziehungskräfte spielen auch in den Biomolekülen eine beträchtliche Rolle. Sie stabilisieren die Raumstruktur der Proteine (Kapitel 14) und die helicale Aufwicklung der Nucleinsäuren (Kapitel 17).



**Abb. 8-10.** Doppel- bzw. Dreifachbindung bei Sauerstoff und Stickstoff

### 8.2.3 Mehrfachbindungen in Gasmolekülen

Der Sauerstoff hat sechs, der Stickstoff fünf Elektronen auf der äußeren Schale. Es müssen demnach je zwei und drei Elektronen für die gemeinsame Elektronenpaarbindung bereitgestellt werden, um die ideale Achterschale zu erreichen (Abb. 8-10).

Die Dreifachbindung im Stickstoffmolekül  $N_2$  ist durch chemische Mittel jedoch weit weniger leicht aufzubrechen als die Zweifachbindung des Sauerstoffs. Wäre der molekulare Stickstoff der Luft  $N_2$  ähnlich reaktionsfähig wie der Sauerstoff  $O_2$ , wäre Leben in der bekannten Form nicht möglich. Die Lösung der  $N\equiv N$ -Dreifachbindung ist nur prokaryotischen Organismen (N-fixierenden Bakterien) möglich.

Sauerstoff kommt nicht nur in der für Lebewesen unschädlichen Modifikation  $O_2$ , sondern auch als reaktionsfähigeres und aggressiveres **Ozon**  $O_3$  vor. In diesem Molekül ist ein weiteres Sauerstoffatom über eine Elektronenpaarbindung mit dem  $O_2$ -Molekül verknüpft. Zu den noch aggressiveren Sauerstoff-Spezies gehört das Radikal **Superoxid**  $O_2^{\cdot -}$ . Dieses wirkt in der Zelle auf verschiedene, biologisch wichtige Moleküle zerstörend und muss enzymatisch (durch **Superoxid-Dismutase**) sehr schnell unschädlich gemacht werden. Es entsteht, wenn bei gestörten Elektronentransportprozessen (Photosynthese, Atmung) der Sauerstoff als Akzeptor einzelner Elektronen dient.

### 8.3 Koordinative Bindung

Ionen mit mehr als drei positiven Ladungen liegen meist als Komplexionen vor. Beispiele sind:

+7	+6	+5	+5	+4
$MnO_4^-$	$SO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	$NO_3^-$	$CO_3^{2-}$
Permanganat	Sulfat	Phosphat	Nitrat	Carbonat

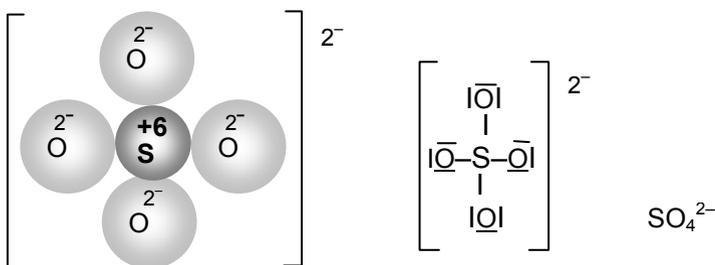
Die Oxidationsstufen ergeben sich im Sulfat  $SO_4^{2-}$  für den Schwefel ( $S^{+6}$ ) sechsfach und im Permanganat  $MnO_4^-$  für das Mangan ( $Mn^{+7}$ ) siebenfach positiv (Zahlen über den Formeln). Bei dieser Betrachtung ist die **Ionenladung** des **Zentral-Ions** gleichbedeutend mit der **Oxidationsstufe**. Diese kann man leicht ausrechnen, wenn man auch die Ladungen der übrigen beteiligten Ionen in den Salzen kennt. Sauerstoff ist in diesen Verbindungen meistens zweifach negativ geladen, und Kalium kommt nur als einfach positiv geladenes Ion vor (Kapitel 6).

Die feste, durch Wasser nicht trennbare Bindung der geladenen Teilchen innerhalb der Komplex-Ionen heißt **koordinative Bindung** (vgl. Abb. 8-11). Sie kann im Prinzip als eine stark polarisierte kovalente Bin-

ung angesehen werden, doch stammen hier beide Bindungselektronen von nur einem Partner wie bei der Bindung von Ionen. Man kann sich ein Komplex-Ion aber auch aus Zentral-Ion und Sauerstoff-Ionen zusammengesetzt denken. Die Bindungspartner, welche die Bindungselektronen beisteuern, nennt man **Liganden**. Meist sind es Atome oder Atomgruppen mit freien Elektronenpaaren. Ein Zentralatom (besser ein Zentral-Kation) ist jeweils von mehreren Liganden umgeben. Deren genaue Anzahl bezeichnet die **Koordinationszahl**. Das Schwefel-Ion zieht im Sulfat-Ion von jedem Sauerstoff-Ion je ein Elektron zu sich herüber und erniedrigt dadurch seine eigene Ladung. Die **formale Ladung** lässt sich errechnen, dass man von der durch die Oxidationsstufe vorgegebenen Ladung (+6) die Hälfte der Ladungen der Bindungselektronen (-8) subtrahiert:  $+6 - (8:2) = +6 - 4 = +2$  (Tabelle 8-8).

**Tabelle 8-8.** Bestimmung von Oxidationsstufen am Beispiel von S und Mn

Verbindung	positive Ladungen:	negative Ladungen:	Kommentar
Kaliumsulfat $K_2SO_4$	K: $2 \times (+1)$ = 2	O: $4 \times (-2)$ = -8	bis zum Ausgleich fehlen +6 Ladungen, die nur der Schwefel beitragen kann. S ist in $K_2SO_4$ also 6fach positiv geladen
Kaliumpermanganat $KMnO_4$	K: $1 \times (+1)$ = 1	O: $4 \times (-2)$ = -8	bis zum Ausgleich fehlen +7 Ladungen, die nur das Mangan beitragen kann. Mn ist in $KMnO_4$ also 7fach positiv geladen



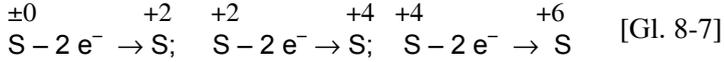
**Abb. 8-11.** Sulfat-Ion: koordinative Bindung in einem Komplex-Ion

Bei der koordinativen Bindung sind demnach die Bindungselektronenpaare nicht gleichmäßig zwischen Schwefel und Sauerstoff verteilt, sondern mehr zum Sauerstoff hin verlagert. Die Bindung ist folglich **stark polarisiert**. In den genannten Fällen ist das positive zentrale Ion an den

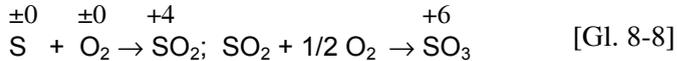
zweifach negativ geladenen Sauerstoff gebunden, der in Wasser nicht frei als Ion vorkommt, denn er verbindet sich mit Wasser sofort zu OH<sup>-</sup>-Ionen:



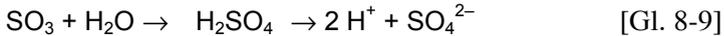
Die Bildung des 6fach positiv geladenen **Schwefelzentralions** aus dem ungeladenen Atom kann man sich durch schrittweise **Elektronenabgabe** vorstellen. Auf diese Weise wird der Schwefel oxidiert (vgl. Kapitel 11).



Das könnte chemisch auf folgende Weise geschehen:



Schwefel verbrennt mit Sauerstoff zu Schwefeldioxid SO<sub>2</sub>, dieses wird mit Luftsauerstoff zu SO<sub>3</sub> oxidiert und das Sulfat-Ion könnte schließlich durch die Verbindung von Wasser mit Schwefeltrioxid SO<sub>3</sub> entstehen (exotherme Reaktion!):



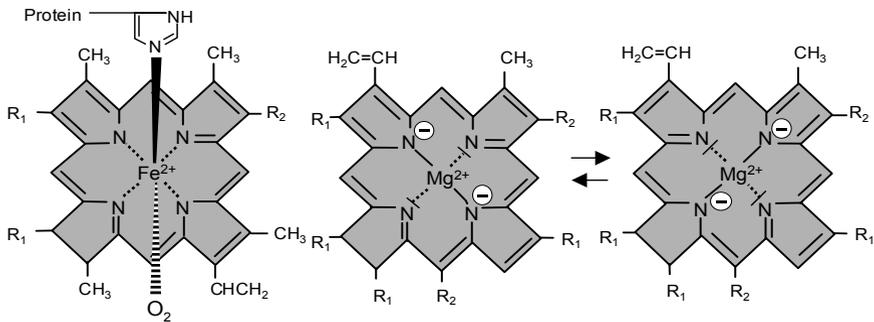
In solchen Komplexen können nicht nur geladene Partner (Ionen) miteinander verbunden sein, sondern auch elektrisch neutrale Moleküle, insbesondere solche mit Dipoleigenschaften wie Wasser (Aqua-Komplexe) oder Ammoniak , z.B. im Kupfer-Tetramminkomplex (Kapitel 9).

Komplexe mit koordinativen Bindungen spielen in lebenden Systemen eine bedeutende Rolle. Im roten Hämoglobin ist ein Eisen-Ion (Fe<sup>2+</sup>) und im grünen Chlorophyll ein Magnesium-Ion (Mg<sup>2+</sup>) als positiv geladenes Zentralion in einem durch Mesomerie stabilisierten stickstoffhaltigen Porphyrin-Ringsystem eingebunden. Vitamin B<sub>12</sub> (Cyanocobalamin) enthält in ähnlicher Weise einen Komplex mit einem Co<sup>2+</sup>-Ion.



**Abb. 8-12.** Mesomeriestabilisierung im Acetat-Ion (*links*) und im Ringmolekül Benzol (*rechts*)

Von **Mesomeriestabilisierung** spricht man, wenn zwei allein durch die Lage der Elektronen im Molekül oder im Ion unterscheidbare Grenzstrukturen in einem schwingungsfähigen molekularen System gegeben sind, zwischen denen immer ein stabiler Zwischenzustand eingenommen wird (Abb. 8-12). Beide Formen repräsentieren dynamische Grenzzustände.



**Abb. 8-13.** Komplexbildung im Porphyrin-Ringsystem von Häm (*links*, oktaedrischer Komplex) und Chlorophyll (*rechts*, planarquadratischer Komplex). Im Chlorophyll ist die Mesomeriestabilisierung der bindenden N-Atome dargestellt

de, die in ständiger Wechselbeziehung zueinander stehen und ineinander übergehen.

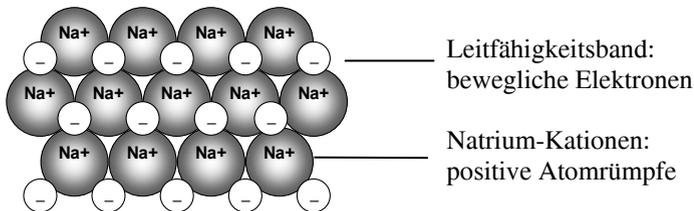
Sowohl im Hämoglobin als auch im Chlorophyll ist das zweifach positiv geladene Zentral-Ion in einer stark polarisierten koordinativen Bindung mit jeweils **zwei negativ** geladenen **Stickstoff-Atomen** (von insgesamt vier) des Tetrapyrrol-Ringsystems verbunden (Hauptvalenzen, durchgezogene Linien). Die beiden anderen Stickstoffatome sind mit ihren **freien** Elektronenpaaren dem Zentral-Kation locker zugeordnet (gepunktete Linien, Nebervalenzen). Diese Bindungsverhältnisse sind im alternativen mesomeren Zustand gerade ausgetauscht (Abb. 8-13), so dass man beide mesomeren Formen und somit die vier Bindungen zwischen positiv geladenem Zentral-Kation und den negativ geladenen Stickstoffatomen eigentlich nicht voneinander unterscheiden kann. Haupt- und Nebervalenzen gehen ineinander über.

Im Hämoglobin wird das ungeladene Sauerstoff-Molekül  $\text{O}_2$  reversibel an eine der sechs Koordinationsstellen des räumlichen Komplexes des zweiwertigen Eisen-Ions  $\text{Fe}^{2+}$  des Ringsystems gebunden. Diese Bindung ist wegen des unpolaren Charakters des  $\text{O}_2$ -Moleküls recht schwach. Man vergleiche damit die schlechte Löslichkeit des Sauerstoffs im polaren Lösungsmittel Wasser (Kapitel 7). Funktionsproteine wie die Cytochrome besitzen zu Valenzwechsel befähigte Eisen-Ionen im Zentrum.

## 8.4 Metallische Bindung

Über 75% der Elemente im PSE sind Metalle. Auf der Grenze zwischen den Metallen und den Nichtmetallen sind die so genannten Halbmetalle oder Übergangselemente platziert, beispielsweise Bor (B), Silicium (Si), Arsen (As), Antimon (Sb) und Bismut (Bi).

Die metallische Bindung ist eine Bindung zwischen gleichartigen Atomen. Daher erwarten wir Gemeinsamkeiten mit der Atombindung. In Wirklichkeit erinnert die metallische Bindung jedoch mehr an die Verhältnisse, die wir von der Ionenbindung kennen (vgl. Aggregatzustand, fester Bau, elektrische Leitfähigkeit). Nach einer Theorie von Linus Pauling liegen im Metall die Atome in dichtesten Kugelpackungen (hexagonal oder kubisch) vor. Die äußeren Elektronen sind dabei nur recht locker an ihre jeweiligen Atome gebunden, so dass ein bestimmtes Elektron nicht fest zu einem bestimmten Atom gehört. Metallatome geben ihre äußeren Elektronen somit in ein **Leitfähigkeitsband** (vgl. Kapitel 4) ab und bleiben als **positive Atomrümpfe** im Metallgitter fest (Abb. 8-14). Die beweglichen Elektronen sind also gleichsam der „Bindungskitt“ zwischen den positiven Metallteilchen. Insoweit besteht also eine geringe Ähnlichkeit mit den Ionenverbindungen. Dennoch betrachten wir hier das ganze Atom als ungeladen im Gegensatz zu den Salzen, in welchen das Metallion immer als positiv geladenes Metall-Kation vorliegt.



**Abb. 8-14.** Ausschnitt aus metallischem Natrium

Aus diesem Bild ist die **Leitfähigkeit** des Metalls und die Biege- und Walzbarkeit der Metalle (**Duktilität**) gut verständlich, ebenso der feste Zusammenhalt. Die unterschiedliche Leitfähigkeit, Härte und Reaktionsfähigkeit zeigen aber, dass es neben diesen Gemeinsamkeiten der Metalle auch wesentliche Unterschiede gibt, die schwerer zu erklären sind.

## 8.5 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Schreiben Sie die Reaktion des Aluminiums mit Brom auf. Welche Ionen entstehen dabei und wie heißt das entstandene Salz?
2. Warum löst sich Sauerstoff bei höherer Temperatur schlechter, Zucker und Salz dagegen besser in Wasser?
3. Warum kommen in der Natur die meisten Elemente nicht elementar, sondern als Ionen vor?
4. Welche Unterschiede gibt es zwischen Ionen- und Atombindungen? Wie sind die Auswirkungen für Löslichkeit und Aggregatzustand?

## Säuren, Basen und Salze

Säuren, Basen und Salzen bestehen ausnahmslos aus **Ionen**. Das unterscheidet sie von vielen organischen Verbindungen wie etwa von Zuckern, Fetten oder Alkoholen. Sie sind zwar Gegenstand der **Anorganischen Chemie**, aber für die **Lebenswissenschaften** dennoch von großer Bedeutung. So ist das Wachstum von Pflanzen von der Qualität und Quantität der im Boden verfügbaren Ionen abhängig. Mikroorganismen, Pflanzen, Tiere und Pilze regulieren ihren **Ionenhaushalt** aktiv und unter beträchtlichem Energieaufwand oder durch **Osmose** (vgl. Kapitel 7). Tierische und menschliche Körper besitzen viele Regulationsmöglichkeiten, den Ionenhaushalt durch Essen, Trinken und Ausscheidung über Niere und Haut richtig einzustellen. Dazu können die Zellen Ionen passiv durch Diffusion durch eine semipermeable (semiselektive) Membran oder aktiv unter Energieaufwand und ATP-Verbrauch auch gegen ein Konzentrationsgefälle aufnehmen oder ausscheiden. Für marine Organismen, die an ein ionenreiches Milieu von durchschnittlich etwa 35 psu (= *practical salinity unit*, entspricht der früheren Angabe des Salzgehaltes in ‰) angepasst sind, gelten andere Existenzbedingungen als für Lebewesen in Süßwasserhabitaten. Hochmoorpflanzen wie die Torfmoos-Arten (*Sphagnum* spp.) ertragen auf Dauer kein ionenreiches Leitungswasser, sondern benötigen mineralarmes Regenwasser.

### 9.1 Säuren geben Protonen ab

Der schwedische Chemiker Svante Arrhenius (1859–1927) erkannte, dass ein Stoff immer dann eine Säure ist, wenn er **Wasserstoff-Ionen** dissoziieren kann: Eine Säure HR dissoziiert demnach in Wasser in **H<sup>+</sup>-Ionen = Protonen** sowie in **Säurerest-Anionen R<sup>-</sup>**. Das Kennzeichnende der Säure sind somit die H<sup>+</sup>-Ionen und nicht die Säurerest-Ionen.

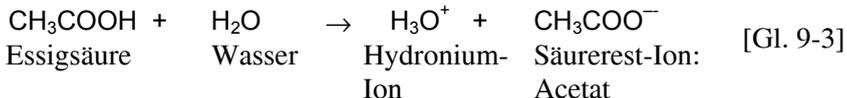
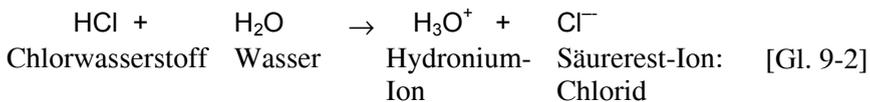
Organische Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Zucker sind deshalb keine Säuren, weil sie keine Wasserstoff-Ionen dissoziieren. Der Wasserstoff liegt hier kovalent gebunden vor und kann deshalb nicht als Ion dissoziieren (Kapitel 13ff). Organische Säuren wie die Amei-

sensäure, die Essigsäure, die Fettsäuren, Aminosäuren und Huminsäuren sind durch den Besitz einer oder mehrerer **Carboxyl-Gruppen** ausgezeichnet, die  $\text{H}^+$ -Ionen abgeben können. Der Grund hierfür ist die Mesomeriestabilisierung der Anionen organischer Säuren (Kapitel 8).

Wenn ein gelöster Stoff beim Kontakt mit Wasser Protonen abgibt, entstehen wässrige Lösungen von Säuren, die ebenfalls Säuren genannt werden. Genau genommen existieren in wässriger Lösung keine freien Protonen, sondern **Hydronium-Ionen**  $\text{H}_3\text{O}^+$  (auch **Oxonium-Ionen** genannt), da die frei gesetzten Protonen sofort mit den Wassermolekülen reagieren:



Für die Lösung von Protonen frei setzenden (deprotonierenden) Säuren im Wasser ergibt sich somit:



Säuren können nicht nur an Wasser Protonen abgeben, sondern auch an andere Stoffe. Jedes Teilchen, das Protonen abgeben kann, ist nach heutigem Verständnis des Säurebegriffs eine Säure. Daraus hat der dänische Chemiker Johann Nicolaus Brønsted (1879–1947) die nach ihm benannte Definition von Säuren vorgenommen: Säuren sind **Protonenspender oder Protonen-Donatoren**.

Zudem werden auch solche Stoffe als Säuren bezeichnet, die selbst keine Protonen abgeben können, weil sie keinen Wasserstoff besitzen, aber beim **Kontakt mit Wasser** die **Freisetzung von  $\text{H}^+$ -Ionen** aus dem Wasser und die Bildung von Hydronium-Ionen bewirken. Beispiele hierfür sind Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$  und Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$ :



**Organische Säuren** sind im Stoffwechsel der Organismen von besonderer Bedeutung. Es sind gewöhnlich gerade diejenigen Säuren, mit denen der Mensch schon früh in seiner Kulturgeschichte vertraut war. So verwendet er etwa Essig oder Zitronensaft im Haushalt. Organische Säuren sind **Stoffwechselprodukte** und entstammen dem Intermediärstoffwechsel lebender Zellen, beispielsweise dem Zitronensäurezyklus (Kapitel 19), in dem alle Umwandlungsprodukte als Säuren oder **Säure-Anionen** vorkommen.

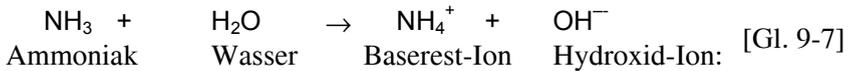
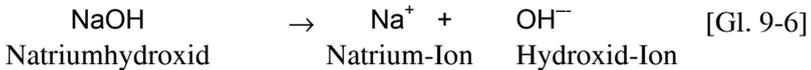
**Tabelle 9-1.** Beispiele für anorganische und organische Säuren

Verbindung		Säurerest-Ion	
anorganische oder mineralische Säuren			
HCl	Salzsäure	Cl <sup>-</sup>	Chlorid
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Schweflige Säure	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sulfit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfat
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Phosphat
HNO <sub>2</sub>	Salpetrige Säure	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrit
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrat
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kohlensäure	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonat
organische Säuren			
HCOOH	Ameisensäure	HCOO <sup>-</sup>	Formiat
CH <sub>3</sub> COOH	Essigsäure	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Acetat

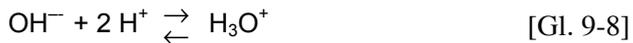
Um weit verbreiteten Missverständnissen entgegenzutreten, ist Folgendes zu betonen: Die organischen Säure-Anionen oder „**Säurerest-Ionen**“ wie Oxalacetat, Malat, Citrat und ebenso die anorganischen Säure-Anionen Sulfat, Nitrat und Chlorid sind **keine Säuren** und können es auch nicht sein, weil sie keinen dissoziierbaren Wasserstoff enthalten. Die als Säurerest-Ionen aufgeführten Säure-Reste in Tabelle 9-1 sind deshalb funktionell betrachtet nicht etwa große säurewirksame Teile der Säure, sondern im Gegenteil Basen (vgl. Kapitel 9.2). So ist z.B. das Sulfat-Ion eine Base, obwohl es Bestandteil der Schwefelsäure ist.

## 9.2 Basen nehmen Protonen auf

Nach Svante Arrhenius dissoziiert eine **Base** XOH in Wasser in ein **Hydroxid-Ion** OH<sup>-</sup> und in ein **Baserest-Ion** X<sup>+</sup>. Als **Laugen** bezeichnet man die wässrigen Lösungen von Basen in Wasser. Man unterscheidet hier also begrifflich im Gegensatz zu den Säuren zwischen dem Stoff (Base) einerseits und seiner wässrigen Lösung andererseits. Eine Lauge entsteht also erst dann, wenn beim Kontakt einer Base mit dem Lösemittel Wasser Hydroxid-Ionen frei gesetzt werden. Dazu muss die Base nicht unbedingt OH<sup>-</sup>-Ionen enthalten wie im Fall des Natriumhydroxids. Diese können auch wie beim **Ammoniak** erst beim Kontakt mit Wasser entstehen oder freigesetzt werden:



Nach der Brønsted'schen Definition sind alle diejenigen Stoffe Basen, die Protonen aufnehmen: Basen sind **Protonenfänger** oder **Protonen-Akzeptoren**. Das Hydroxid-Ion ist deshalb eine Base, weil es sehr effektiv  $\text{H}^+$ -Ionen aufnimmt und mit diesen sofort Wasser bildet:

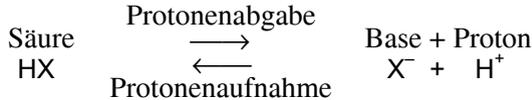


Um auch hier verbreitete Missverständnisse auszuräumen: Die in  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  enthaltenen **Kationen**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  sind keine Basen und dürfen auch nicht „als basisch“ bezeichnet werden. Böden, die diese Ionen an ihren Ionenaustauschern adsorbiert haben, reagieren zwar aufgrund der Hydrolyse (vgl. Kapitel 11) basisch. Das liegt aber nicht an den Kationen, sondern daran, dass die Anionen der schwachen Säuren im Boden (Huminsäuren) Protonen aus dem Bodenwasser binden. Nur diese Anionen und nicht die Kationen sind demnach Protonenakzeptoren und folglich Basen. Tabelle 9-2 listet einige wichtige Basen bzw. Laugen auf:

**Tabelle 9-2.** Basen und ihre wässrigen Lösungen (Laugen)

Verbindung		Lauge (umgangssprachlich)
$\text{NaOH}$	Natriumhydroxid	Natronlauge
$\text{KOH}$	Kaliumhydroxid	Kalilauge
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Bariumhydroxid	Barytlauge
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid	Kalkwasser
$\text{NH}_3$	Ammoniak	Salmiakgeist

Die neuere Säure/Base-Definition nach Brønsted betont also die **Funktion** des Stoffes als **Protonenabgabe** bzw. **Protonenaufnahme**, während die klassische alte Definition von Säuren und Basen eher seinen **Zustand**, das **Vorhandensein** von Protonen bzw. Hydroxid-Ionen, zugrunde gelegt hat. Aus der neueren Brønsted-Definition folgt, dass bei der jeweiligen Reaktion stets der entsprechende Partner vorhanden sein muss, der die abgegebenen Protonen aufnimmt oder abgibt. Es gibt demnach immer nur zueinander passende **konjugierte Säure/Base-Paare**. Durch die Protonenabgabe entsteht aus einer Säure die konjugierte Base, durch Protonenaufnahme aus der Base die konjugierte Säure:



Man unterscheidet starke und schwache Säuren und Basen. Maßgeblich für **die Säure- und Base-Stärke** ist, wie stark die betreffenden Verbindungen in wässriger Lösung dissoziiert sind bzw. wo das **Gleichgewicht der Dissoziation** liegt (vgl. Kapitel 10). Bei schwachen Säuren und Basen bleibt ein großer Anteil beim Lösen in Wasser undissoziiert, während starke Säuren und Basen in Wasser fast vollständig in ihre Ionen getrennt werden.

**Starke Säuren** sind beispielsweise Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure), Salpetersäure und Schwefelsäure. Als mittelstarke Säuren gelten Schweflige Säure, Phosphorsäure oder Ameisensäure. **Schwache Säuren** sind dagegen Essigsäure, Kohlensäure, Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und Kieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Als gefährliche und schon in relativ geringer Konzentration eventuell tödliche **Gifte** können die flüssige Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) sowie die im gasförmigen Zustand auftretenden schwachen Säuren Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  und Blausäure  $\text{HCN}$  wirken.

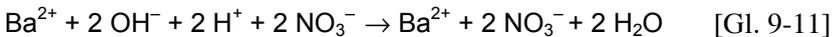
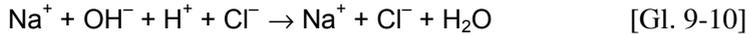
Beispiele für **Starke Basen** sind Natrium-, Kalium-, Barium- und Calciumhydroxid. Ammoniak  $\text{NH}_3$  ist dagegen eine **schwache Base**. Bei den Metallbasen sind Basencharakter und Löslichkeit weitgehend miteinander verknüpft. Sehr leicht löslich sind die Alkali-Hydroxide wie  $\text{NaOH}$  und  $\text{KOH}$ , mittlere Löslichkeit besitzen die Erdalkali-Hydroxide wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Dagegen sind die Hydroxide der Erdmetalle wie Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und der Schwermetalle, darunter  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , in Wasser meist schwer löslich.

Basische Sekundärprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels sind die außerordentlich typenreichen **Alkaloide**, die meist kovalent gebundenen Stickstoff enthalten und häufig giftig wirken. Auch die Basen der Nucleinsäuren (DNA, RNA) enthalten in ihren Pyrimidin- bzw. Purin-Ring-Systeme kovalent gebundenen Stickstoff (vgl. Kapitel 14 und 17). Diese natürlich vorkommenden organischen N-Verbindungen sind immer schwache Basen. Ihr Stickstoff-Atom kann wie das Ammoniak am freien Elektronenpaar Protonen aufnehmen:



### 9.3 Salze entstehen beim Neutralisieren

Wenn die im klassischen Sinne verstandenen Säuren und Basen miteinander reagieren, erfolgt unter Bildung von Wasser eine **Neutralisation** und damit eine Vernichtung der Säure- bzw. Base-Eigenschaften der Ausgangsstoffe. Dabei entstehen **Salze** (Gleichungen 9-10 und 9-11). Sie bestehen aus einem positiv geladenen **Baserest-Kation** und einem negativ geladenen **Säurerest-Anion**. Zur Erinnerung: Weder ist das Baserest-Kation eine Base, noch das Säurerest-Anion eine Säure.



Bei der Neutralisation werden die Protonen und die Hydroxid-Ionen zu Wasser vereinigt. Sie verlieren dabei ihre sauren oder basischen Eigenschaften. Bei der Benennung eines Salzes wird die Bezeichnung des Baserest-Kations (als elektropositiver Bestandteil) der Bezeichnung des Säurerest-Anions (elektronegativer Bestandteil) voran gestellt, z.B. Natriumchlorid  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . In Tabelle 9-3 sind beide Namensbestandteile zur besseren Erkennbarkeit durch einen Bindestrich getrennt:

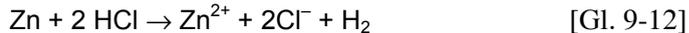
**Tabelle 9-3.** Beispiele für Salze

Verbindung	Bezeichnung
KF	Kalium-fluorid
KI	Kalium-iodid
AgNO <sub>3</sub>	Silber-nitrat
BaSO <sub>4</sub>	Barium-sulfat
CaCO <sub>3</sub>	Calcium-carbonat (Kalk)
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Kupfer-acetat
PbS	Blei-sulfid

In Lösung liegen Salze je nach ihrer Wasserlöslichkeit mehr oder weniger dissoziiert vor. Die Ionen entstehen nicht beim Lösungsvorgang. Sie sind bereits in der festen Zustandsform des Salzes, in dessen **Ionengitter**, in dieser Form vorhanden (vgl. Ionenbindung, Kapitel 8.1):

Salze sind ebenso wie Säuren und Basen in Wasser unterschiedlich stark löslich (vgl. Kapitel 7.2). Als **Elektrolyte** leiten sie in wässriger Lösung ebenso den elektrischen Strom wie Säuren und Basen. Salze entstehen nicht nur bei der Neutralisation. Auch bei der Auflösung von Metallen in

Säuren (so genannte Redox-Reaktionen, vgl. dazu Kapitel 11) entstehen Salze:



Einige Alkali- und Erdalkalimetalle, z.B. Natrium, reagieren bereits mit Wasser unter Bildung von gasförmigem Wasserstoff. Hierbei entstehen aber nicht Salze, sondern Basen oder Laugen:



## 9.4 Ionennachweise

Die in wässrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen enthaltenen Ionen sind mit dem umfangreichen Methodenrepertoire der analytischen Chemie leicht nachweisbar. Dafür stehen unter anderem die beiden nachfolgend skizzierten Möglichkeiten zur Verfügung, die Verwendung von Säure/Base-Indikatoren sowie die Fällung von Ionen zu schwerlöslichen Verbindungen.

### 9.4.1 Farbreaktionen

Ob eine Lösung sauer, basisch oder neutral ist, kann man mit Hilfe von **Indikatoren** (Indikatorlösung, Indikatorpapier) erkennen. Säure/Base-Indikatoren sind spezielle organische und meist synthetisch hergestellte Farbstoffe, die durch ihren jeweiligen Farbwert eine Säure oder Base anzeigen. Die verschiedenen Farbindikatoren ändern ihre Farbe jedoch nicht immer bei genau neutraler Reaktion, sondern teilweise bereits im schwach saurem (Methylrot, Methylorange), teilweise aber auch im schwach alkalischen Bereich (Phenolphthalein). Lackmus schlägt bereits um, wenn die Lösung neutral reagiert.

Indikatorfarbstoffe zeigen Säure oder Base dadurch an, dass sie ihre **Struktur** und damit ihre **Lichtabsorptionseigenschaften** (Farbe) beim Wechsel vom sauren ins basische Milieu und umgekehrt beim Wechsel vom basischen ins saure Milieu in charakteristischer Weise **verändern**. Beide Zustandsformen stehen zueinander in einem von den  $\text{H}^+$ -Ionen abhängigen Gleichgewicht (Kapitel 10). Die üblicherweise verwendeten Säure/Base-Indikatoren (Tabelle 9-4) sind schwache Brønsted-Säuren, die eine bestimmte Farbe zeigen, wenn sie in ihrer Säureform  $\text{H-In}$  ( $\text{In}$  = Indikator) vorliegen, und eine andere, wenn sie zu ihrer konjugierten Base  $\text{In}^-$  deprotoniert sind. In einer Lösung nimmt der Indikator also immer am Protonentransfer-Gleichgewicht teil (vgl. Kapitel 10).

**Tabelle 9-4.** Häufig verwendete Säure/Base-Indikatoren

Indikator	Farbe mit		Umschlagbereich (pH-Wert)
	Säuren	Basen	
Bromthymolblau	gelb	blau	6,0–7,6
Bromkresolgrün	gelb	blau	3,8–5,4
Lackmus	rot	blau	5,0–8,0
Methylrot	rot	orange-gelb	4,4–6,2
Methylorange	orange-rot	orange-gelb	3,1–4,4
Neutralrot	blau-rot	orange-gelb	6,8–8,0
Phenolphthalein	farblos	rot	8,2–9,8

Auch in der Natur kommt eine ganze Reihe von wasserlöslichen Farbstoffen vor, die sich sehr gut als Indikatoren eignen. Da man diese vor allem in Blüten als Blütenfarbstoffe findet, nennt man sie **Anthocyane** (von griech. *ánthos* = Blüte und *kýanos* = Lapislazuli). Anthocyane sind aber auch reichlich in Früchten (Blaubeere) oder in Blättern (Rotkraut) enthalten. Meist liegen sie glykosidiert vor. Die zuckerfreien Molekülbestandteile (= Aglyka) nennt man **Anthocyanidine**.

Beim qualitativen Arbeiten benutzt man meist mit Lackmus- oder Neutralrot-Lösung getränktes Filtrierpapier, das Oft wird auch **Universalindikator** benutzt, der mehrere Farbindikatoren enthält. Die Farbe hängt von der Wasserstoffionen-Konzentration ab (vgl. Kapitel 10).

### 9.4.2 Nachweis durch Fällung

Bei den Fällungsreaktionen geht man von der Tatsache aus, dass es **schwerlösliche Salze** wie Silberchlorid  $\text{AgCl}$ , Bariumsulfat  $\text{BaSO}_4$  oder Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  gibt. Das Prinzip dieses Nachweises besteht darin, das in einer Lösung nachzuweisende Ion gerade mit einem solchen Reagenz zusammenzubringen, welches das zur Fällung, d.h. zur Bildung eines schwerlöslichen Salzes, erforderliche zweite Ion enthält. So erkennt man die Anwesenheit von Chlorid-Ionen in einer Lösung, wenn sich nach Zugabe eines gelösten Silbersalzes ein weißer **Niederschlag** bildet. In der Silbersalz-Lösung sind freie Silber-Ionen gelöst, so dass sich  $\text{Ag}^+$ -Ionen und  $\text{Cl}^-$ -Ionen zu einem schwerlöslichen Salz vereinigen können:



Silberchlorid, vereinfacht  $\text{AgCl}$  geschrieben, bildet durch Fällung einen weißen schwerlöslichen Niederschlag. Die nicht reagierenden Ionen, z.B.  $\text{Na}^+$  und  $\text{NO}_3^-$ , bleiben dabei in Lösung. Die komplette Reaktion bei Zugabe weniger Tropfen einer farblosen Lösung von Silbernitrat  $\text{AgNO}_3$  zu einer Kochsalz-Lösung lautet also:



Wenn ein schwerlösliches Salz ausfällt, wird das **Löslichkeitsprodukt**  $L$  überschritten, das für ein bestimmtes Salz unter Sättigungsbedingungen eine Konstante ist. Für Silberchlorid ergibt sich bei  $20^\circ\text{C}$  folgendes Löslichkeitsprodukt:

$$L = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-) = 1,7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \quad [\text{Gl. 9-15}]$$

Warum das Löslichkeitsprodukt bei Sättigungsbedingungen für eine bestimmte Temperatur konstant ist, wird verständlich beim Anwenden des **Massenwirkungsgesetzes** (vgl. Kapitel 10.1) auf die Löslichkeit von Salzen.

Entsprechend kann man Sulfat-Ionen nachweisen, wenn man zu einer klaren wässrigen Lösung, die Sulfat enthält (z.B. Mineralwasser) Tropfen einer klaren Lösung mit Barium-Ionen zugibt. Dann treten  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen zum schwerlöslichen Salz Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) zusammen:



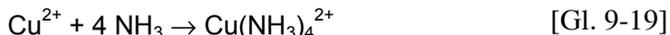
Auch hier bleiben die nicht an der  $\text{BaSO}_4$ -Fällung beteiligten Ionen  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  in Lösung:



Das Löslichkeitsprodukt für eine gesättigte Bariumsulfat-Lösung ist bei  $20^\circ\text{C}$ :

$$L = c(\text{Ba}^{2+}) \times c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,5 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \quad [\text{Gl. 9-18}]$$

Einige Ionen sind entweder von sich aus oder in der **Hydratform** farbig. So sind in wässriger Lösung oder als hydratisierte Salze die Kupfer(II)-Ionen  $\text{Cu}^{2+}$  blau, Eisen(II)-Ionen  $\text{Fe}^{2+}$  grün, Eisen(III)-Ionen  $\text{Fe}^{3+}$  gelb, Permanganat-Ionen  $\text{MnO}_4^-$  violett, Dichromat-Ionen  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  orange. Einige andere erfahren eine charakteristische Farbvertiefung, wenn sie mit einem geeigneten Reagenz zusammengebracht werden. Kupfer-Ionen erkennt man beispielsweise aufgrund des tiefblauen **Farbkomplexes** (= **Kupfer-Tetrammin-Komplex**), den das zweiwertige Kupfer-Ion mit Ammoniak bildet:



Der tiefblau gefärbte Kupfer-Tetrammin-Komplex ist in Wasser gut löslich. Die Bildung dieses Komplexes beruht nicht wie bei den Komplex-Anionen Sulfat, Nitrat, Phosphat und Carbonat auf der Bindung zweier oder mehrerer geladener Teilchen, sondern auf der Bindung eines gelade-

nen Teilchens, des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions, mit insgesamt vier elektrisch neutralen Molekülen des Ammoniak (Gleichung 9-19). Allerdings ist auch hier die Anziehung entgegengesetzter Ladungen der Grund für die Komplexbildung und die Bindung im Komplex, denn das Ammoniak-Molekül ist wie das Wasser-Molekül ein Dipol und hat ein freies Elektronenpaar am Stickstoff. Dieses bildet den negativen Pol des Dipol-Moleküls, mit dem es an das Kupfer-Ion bindet. Die genauen Erklärungen für die elektrostatischen oder elektrovalenten Anziehungen in solchen Komplexen bietet die hier nicht weiter thematisierte **Ligandenfeld-Theorie** („LF-Theorie“). Aus räumlichen oder sterischen Gründen sind immer gerade vier Ammoniakmoleküle pro  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion vorhanden.

### 9.5 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Nennen Sie konkrete Beispiele für Organismen, die an hohe, und andere, die an niedrige Salzkonzentrationen angepasst sind.
2. Welche Möglichkeiten hat eine Zelle und welche ein Organismus, den Ionen-Haushalt zu regulieren?
3. Erklären Sie, was man unter einer starken Säure und einer schwachen Säure versteht, und benennen Sie Beispiele.
4. Inwiefern ist die Brønsted'sche Definition ein Fortschritt gegenüber derjenigen von Arrhenius?
5. Ist das Sulfat-Ion eine Säure oder Base? Begründen Sie die Antwort.
6. Was versteht man unter einem konjugierten Säure/Base-Paar? Nennen Sie ein Beispiel.
7. Warum ist Ammoniak eine Base? Begründen Sie, indem Sie zur Erklärung eine Säure/Base-Reaktion aufschreiben.
8. Was ist ein Salz und welche Möglichkeiten der Salzbildung kennen Sie? Schreiben Sie die entsprechenden Reaktionen auf.

## Gleichgewichtsreaktionen

Es gehört zu den faszinierendsten Herausforderungen der Biowissenschaften, den Ablauf von Lebensprozessen durch Gesetze und Erkenntnisse aus der Physik und Chemie zu erklären und zu verstehen. Umgekehrt profitieren Naturwissenschaften und Technik auch von den Funktionsweisen lebender Systeme. Wer als chemischer Verfahrenstechniker der Natur abschauen kann, wie sie Stoffwechselprodukte herstellt, kann ebenfalls erfolgreich Stoffe miteinander verknüpfen, die sich wegen der ungünstigen Lage des chemischen Gleichgewichts nicht ohne weiteres miteinander verbinden lassen (Biochemische Bionik). So gehen beispielsweise Alkohole und Säuren nicht von selbst eine Esterverbindung (vgl. Kapitel 12) ein – selbst dann nicht, wenn eine Esterase als Katalysator vorhanden ist. Zahlreiche Synthesen bzw. Stoffverknüpfungen laufen in den Organismen nur unter besonderen Bedingungen und nicht so spontan ab, wie Wasserstoff und Sauerstoff miteinander reagieren.

Weil sich im höchst komplexen Stoffwechselgeschehen einer lebenden Zelle Reaktionsgleichgewichte nie vollständig einstellen und Reaktionen oft fernab von Gleichgewichten ablaufen, muss Leben ein kompliziertes Anwendungsgebiet der Physik und Chemie sein. Wegen seiner besonderen **Systemeigenschaften** verläuft Leben zwar streng deterministisch nach einem genetischen Bauplan, aber dennoch nicht präzise vorhersagbar. Das kann mit dem Hinweis auf die unbestreitbare **Freiheit** der Lebewesen verständlich gemacht werden (vgl. Kapitel 1), die im Laufe der **Evolution** vom Einzeller bis zum Menschen und ebenso im Laufe der Entwicklung des Menschen von der Zygote bis zur **eigenverantwortlichen Persönlichkeit** offensichtlich zunimmt.

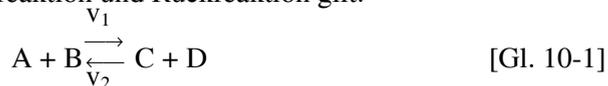
Im Bereich des Nichtlebenden bzw. der anorganischen Natur sind stoffliche Veränderungen mit Ausnahme von Aggregatzustandsänderungen im Allgemeinen einfachere chemische Reaktionen, darunter etwa die chemische Verwitterung von Gesteinen unter dem gemeinsamen Einfluss von Kohlenstoffdioxid und Wasser.

Beim Gleichgewichtszustand chemischer Reaktionen sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Das System befindet sich im Gleichgewicht. Es gilt das **Massenwirkungsgesetz** (Kapitel 10.1).
- Das System befindet sich nicht im Gleichgewicht, aber das Gleichgewicht stellt sich ein. Für diesen Fall gilt das Prinzip des kleinsten Zwangs (**Le-Chatelier-Prinzip**, Kapitel 10.2).

### 10.1 Massenwirkungsgesetz

Was heißt, ein System befindet sich im Gleichgewicht? Nehmen wir eine beliebige Reaktion, bei der die Ausgangsstoffe (Edukte) A und B miteinander reagieren und die Endstoffe (Produkte) C und D bilden. Diese Ausgangssituation lässt sich selbstverständlich auch auf Fälle anwenden, bei welchen nur ein Produkt entsteht, d.h. A und B sich zu C vereinigen. Dann wäre  $D = 0$  zu setzen (Abb. 10-1). Wir betrachten also eine umkehrbare Reaktion. Für die Hinreaktion und Rückreaktion gilt:



$v_1$ : Geschwindigkeit der Hinreaktion

$v_2$ : Geschwindigkeit der Rückreaktion

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit versteht man den Stoffumsatz pro Zeit oder die Konzentrationsänderung pro Zeit, für die Hinreaktion also

$$v_1 = \frac{\Delta c(A) \times c(B)}{\Delta t} \quad v_2 = \frac{\Delta c(C) \times c(D)}{\Delta t} \quad [\text{Gl. 10-2}]$$

Hinreaktion                      Rückreaktion

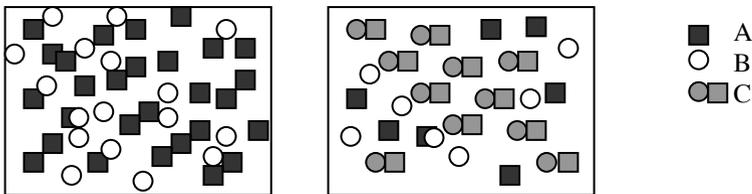
Umkehrbar heißt: Reagieren A und B miteinander, so werden dabei C und D gebildet. C und D können jedoch ebenfalls miteinander reagieren und die Ausgangsstoffe A und B zurückbilden. Dynamisch betrachtet bedeutet dies: Zunächst ist viel von den Stoffen A und B vorhanden und beide können somit rasch miteinander reagieren. Je mehr aber die Hinreaktion an A und B verbraucht, desto langsamer läuft die weitere Umsetzung ab. Auf der anderen Seite nimmt die Konzentration von C und D ständig zu und damit auch die Möglichkeit, durch die Rückreaktion wieder A und B zu bilden. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_2$  wird hierbei größer. Die Reaktion kommt dann zum Stillstand, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich groß geworden sind. Dann hat sich ein **chemisches Gleichgewicht** eingestellt:

$$v_1 = v_2 \quad [\text{Gl. 10-3}]$$

In diesem Zustand liegen alle Reaktionspartner nebeneinander in bestimmten konstanten Konzentrationen vor. Obwohl dieser Zustand dynamisch ist, das heißt, immer noch Stoffe umgesetzt werden, ändern sich die Konzentrationen der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nicht mehr.

Der Gleichgewichtszustand bedeutet nicht, dass gleich viele Ausgangsstoffe wie Produkte vorliegen. Dieser theoretische Sonderfall wird in der Praxis höchstens näherungsweise erreicht. Die Regel ist vielmehr, dass das Gleichgewicht entweder auf der rechten oder auf der linken Seite liegt. Im ersten Fall reagieren die Ausgangsstoffe so gut, dass im Gleichgewichtszustand mehr Produkte als Edukte vorhanden sind, im zweiten Fall reagieren sie schlechter, so dass im Gleichgewichtszustand mehr Edukte als Produkte vorliegen. Den Gleichgewichtszustand beschreibt das **Massenwirkungsgesetz (MWG)**. Im Folgenden soll die mathematische Formel des MWG hergeleitet werden.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion hängt davon ab, wie viele Teilchen pro Zeiteinheit miteinander reagieren (Abb. 10-1). Die Materieteilchen sind ständig in Bewegung (**Brown'sche Bewegung**). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist umso größer, je heftiger diese Bewegung ist, d.h. je höher die **Temperatur** und der **Druck** sind. Bei annähernd konstanten Temperatur- und Druckverhältnissen, die in der Natur oft vorkommen und in der Technik meistens angestrebt und eingestellt werden, ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  dann nur noch mit der Konzentration der beteiligten Stoffe.



**Abb. 10-1.** Moleküle bei einer chemischen Gleichgewichtsreaktion

Die Abbildung zeigt eine vereinfachte Gleichgewichtsreaktion, bei der  $D = 0$  gesetzt ist. Es gilt dann:

$$v_1 \sim c(A) \quad [\text{Gl. 10-4}]$$

$$v_1 \sim c(B) \quad [\text{Gl. 10-5}]$$

und daher

$$v_1 \sim c(A) \cdot c(B) \quad [\text{Gl. 10-6}]$$

Formal gilt für die Rückreaktion entsprechend:

$$v_2 \sim c(C) \cdot c(D) \quad [\text{Gl. 10-7}]$$

$c(A)$  Konzentration von A

$c(B)$  Konzentration von B

~ proportional

Reagieren zwei Teilchen A mit einem Teilchen B oder zwei Teilchen B mit einem Teilchen A, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit quadratisch mit der Konzentration zu. Für  $2 A + B \rightarrow C + D$  oder  $A + 2 B \rightarrow C + D$  gilt demnach

$$v_1 \sim c(A)^2 \cdot c(B) \quad \text{oder} \quad v_1 \sim c(A) \cdot c(B)^2 \quad [\text{Gl. 10-8}]$$

Geht man von konstanten Druck- und Temperaturverhältnissen aus, kann man schreiben

$$v_1 = k_1 c(A) \cdot c(B) \quad \text{und} \quad v_2 = k_2 c(C) \cdot c(D) \quad [\text{Gl. 10-9}]$$

$k_1, k_2$ : Stoffkonstanten, die für bestimmte Druck- und Temperaturverhältnisse als Konstanten betrachtet werden können.

Wenn für den Gleichgewichtszustand  $v_1 = v_2$  gilt, ergibt sich

$$k_1 c(A) \cdot c(B) = k_2 c(C) \cdot c(D) \quad [\text{Gl. 10-10}]$$

bzw.

$$\frac{c(C) \times c(D)}{c(A) \times c(B)} = k_1 : k_2 = K \quad [\text{Gl. 10-11}]$$

Die Konstante  $K$  ist der Quotient der beiden Konstanten  $k_1$  und  $k_2$ . Damit haben wir das Massenwirkungsgesetz für die oben genannte Reaktion hergeleitet. Berücksichtigt man verschiedene Koeffizienten, wenn z.B. verschiedene Stoffmengen miteinander reagieren, erhält man für die Reaktion



die folgende Formel des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{c(C)^c \times c(D)^d}{c(A)^a \times c(B)^b} = K \quad [\text{Gl. 10-13}]$$

Falls man die Koeffizienten  $a, b, c$  und  $d$  vereinfachend mit 1 ansetzen kann, nimmt das MWG wieder die folgende übliche Form an:

$$\frac{c(C) \times c(D)}{c(A) \times c(B)} = K \quad [\text{Gl. 10-14}]$$

Das MWG wurde erstmals 1867 von den Norwegern Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) und Peter Waage (1833–1900) formuliert. In Worten lautet es: Befindet sich ein chemisches Reaktionssystem bei konstanten Druck- und Temperaturbedingungen im **Gleichgewichtszustand**, dann ist das Produkt der Konzentrationen der entstehenden Stoffe, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe konstant. Man könnte auch sagen: Der Quotient aus den Produkten der Endstoffe und der Aus-

gangsstoffe eines chemischen Systems hat im Gleichgewichtszustand einen konstanten Wert.

Der negative dekadische Logarithmus der **Gleichgewichtskonstanten** ist der **pK-Wert**. Selbstverständlich müssen die Konzentrationen in gleichen Maßeinheiten angegeben werden, also z.B. in mol L<sup>-1</sup>. Wenn ein Reaktionspartner mit mehreren Molekülen an der Umsetzung teilnimmt, ist diese Zahl bei der mathematischen Formulierung als Potenz einzusetzen. Darüber, ob der Quotient in der oben angeführten Form oder sein Kehrwert geschrieben wird, müssen Vereinbarungen getroffen werden. Der größte Teil der Autoren stellt, wie hier angegeben, die Konzentrationen der rechts in der Reaktionsformel stehenden Stoffe über den Bruchstrich.

Das MWG gibt sofort an, wie sich die Konzentrationen ändern, wenn wir die Menge einer der Komponenten verändern. Vermehren wir z.B. bei der Reaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$  die Wasserstoffkonzentration, so muss sich diejenige des Iods soweit vermindern und die des Iodwasserstoffs so stark erhöhen, dass die gleiche Konstante:

$$\frac{c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)}{c(\text{HI})^2} = K \quad [\text{Gl. 10-15}]$$

wieder erreicht ist. Man kann demnach durch geeignete Wahl der Konzentrationen weitgehend Iod in Iodwasserstoff verwandeln.

Durch Erhöhung des Druckes verschiebt sich das Gleichgewicht bei Gasreaktionen stets nach der Seite, auf der die geringere Anzahl von Molekülen steht. Als Beispiel hierfür kann das **Haber-Bosch-Verfahren** (Fritz Haber, 1868–1934, Nobelpreis 1918; Carl Bosch, 1874–1940, Nobelpreis 1931) der Ammoniaksynthese angeführt werden:



Hier sind links vier Mole oder vier Gasvolumina, rechts nur zwei vorhanden. Die Reaktion wird deshalb durch hohen Druck begünstigt. Man arbeitet etwa bei 200 bar und 500 °C.

Auch die Temperatur beeinflusst das Gleichgewicht. Während sich bei Konzentrations- bzw. Druckänderungen die Gleichgewichtskonstante nicht ändert, wird durch die Temperaturänderung eine Änderung der Konstanten und damit eine **Gleichgewichtsverschiebung** hervorgerufen (vgl. Kapitel 10.2).

Die genannten Sachverhalte sind Beispiele für das **Prinzip von Le Chatelier**, wonach die Verschiebung der Gleichgewichte nach der Seite des kleinsten Zwanges vor sich geht.

Genau wie bei Gasreaktionen kann das Massenwirkungsgesetz auch auf Flüssigkeiten und Lösungen, also auch auf Ionenreaktionen, angewandt werden. Neben den allgemeinen Bedingungen, die für das chemische

Gleichgewicht gelten, sind hier elektrische Anziehungskräfte maßgebend beteiligt. Beispiele sind das **Ionenprodukt** von Wasser:

$$\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} = K = 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{Gl. 10-17}]$$

oder das **Löslichkeitsprodukt** von Silberchlorid:

$$\frac{c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-)}{c(\text{AgCl})} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{Gl. 10-18}]$$

## 10.2 Das Prinzip vom kleinsten Zwang nach Le Chatelier

Betrachten wir nun den Fall, dass der Gleichgewichtszustand nicht erreicht ist oder ein bestehender Gleichgewichtszustand dadurch gestört wird, dass die im Gleichgewichtszustand konstanten Konzentrationen verändert (erhöht oder erniedrigt) werden. Eine solche Störung ist gleichbedeutend mit einem **Zwang**, der auf ein chemisches Reaktionssystem ausgeübt wird. Wie reagiert darauf ein System, das sich zuvor im Gleichgewicht befand?

Erhöht man die Konzentration von A oder B in einem System, das sich im Gleichgewichtszustand ( $v_1 = v_2$ ) befindet oder erniedrigt die Konzentrationen von C oder D, so kommt die Reaktion in Richtung  $v_1$  neu in Gang, weil sich entweder  $v_1$  gegenüber  $v_2$  erhöht oder  $v_2$  gegenüber  $v_1$  erniedrigt, denn es gilt:

$$v_1 = k_1 c(\text{A}) \cdot c(\text{B}) \quad \text{und} \quad v_2 = k_2 c(\text{C}) \cdot c(\text{D}) \quad [\text{Gl. 10-19}]$$

Es reagiert also wieder entsprechend:



weil die Geschwindigkeit der Hinreaktion  $v_1$  hierdurch größer wird als die Geschwindigkeit  $v_2$  der Rückreaktion ( $v_1 > v_2$ ).

Entsprechend kommt die Reaktion in umgekehrter Richtung, also in Richtung  $v_2$  neu in Gang, wenn man die Konzentrationen von A oder B erniedrigt, beziehungsweise diejenigen von C oder D erhöht:



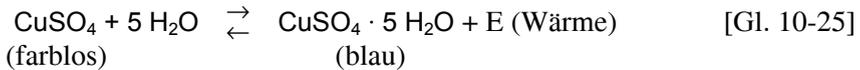
weil die Geschwindigkeit der Rückreaktion  $v_2$  hierdurch größer wird als die Geschwindigkeit der Hin-Reaktion  $v_1$  ( $v_1 < v_2$ ), da auch hier gilt

$$v_1 = k_1 c(\text{A}) \cdot c(\text{B}) \quad \text{und} \quad v_2 = k_2 c(\text{C}) \cdot c(\text{D}) \quad [\text{Gl. 10-22}]$$

Auf eine Konzentrationserhöhung eines Stoffes reagiert das System immer in der Weise, dass die Erhöhung vermindert wird. Auf eine Konzentrationserniedrigung eines Stoffes reagiert es so, dass die Erniedrigung geringer wird. Es wird also der entzogene Stoff, zum Beispiel D, nachge-



Ein einfaches und anschauliches Beispiel ist die Hydratisierung und Dehydratisierung von Kupfersulfat:

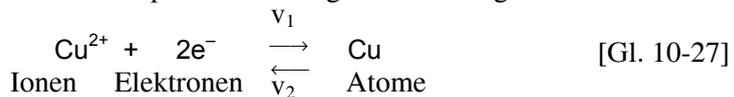


oder die Bildung von Kupferchlorid aus Kupfer und Chlor (Salzbildung):



Die Energie stellt zwar keine Konzentration eines Stoffes dar, hat aber ebenfalls Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Lage des Gleichgewichts. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs kann man durch Energiezufuhr, etwa Erwärmen, das Gleichgewicht nach links (endotherme Reaktion), durch Energieentzug nach rechts verschieben (exotherme Reaktion). Die Energie wird formal ebenso wie die an der Reaktion beteiligten Stoffe behandelt, die in bestimmten Konzentrationen vorliegen.

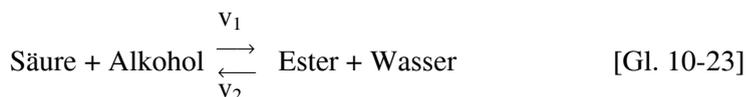
Das Prinzip vom kleinsten Zwang lässt sich auch auf Reaktionen anwenden, an denen **Elektronen** an metallischen Oberflächen beteiligt sind. So stellt sich beispielsweise an der Oberfläche eines in eine Kupfersalzlösung eingetauchten Kupferbleches folgendes Gleichgewicht ein:



Der Gleichgewichtszustand dieser Reaktion ist erreicht, wenn die Geschwindigkeit der Atombildung  $v_1$  gleich der Ionenbildungsgeschwindigkeit  $v_2$  ist. In diesem Gleichgewichtszustand hat die Kupferionen-Konzentration einen bestimmten Betrag erreicht, eine genau definierte Konzentration, die sich nicht mehr ändert. Die Reaktion ist dadurch erneut in Gang zu bringen, dass man „künstlich“ von außen die Konzentration der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen verändert (Zwang auf das Gleichgewichtssystem). Aber auch durch **Elektronenzufuhr** (Kathode) lässt sich das Gleichgewicht nach dem Le-Chatelier-Prinzip nach rechts und durch **Elektronenentzug** (Anode) nach links verschieben.

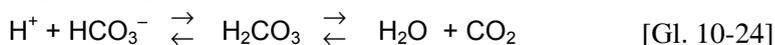
### 10.3 Anwendung des Le-Chatelier-Prinzips

Das Massenwirkungsgesetz und das Prinzip des kleinsten Zwangs spielen neben der Anwendung in Chemie und Technik auch eine wichtige Rolle für das Verständnis von biologischen Funktionen in Organismen und in Ökosystemen, wie die folgenden Beispiele zeigen:



Das Gleichgewicht dieser chemischen Reaktion liegt links. Ein Chemiker, der Ester herstellen will, wendet das Le-Chatelier-Prinzip an, indem er ein Trocknungsmittel wie konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, die dem Gleichgewicht Wasser entziehen. Das System reagiert auf den Entzug von Wasser dem Prinzip des kleinsten Zwangs gehorchend durch Nachlieferung („Nachgeben“) von Wasser. Hierbei wird, weil die Reaktion in Richtung  $v_1$  läuft, ständig in erwünschter Weise Ester synthetisiert. „Wasser“ steht hier anstelle des Stoffes „D“ der oben allgemein formulierten Reaktionsgleichung 10-1.

Ein weiteres Beispiel ist das für die Ökologie und Physiologie bedeutsame Reaktionssystem mit  $\text{H}^+$ -Ionen, Hydrogencarbonat, Kohlensäure, Wasser und gasförmigem Kohlenstoffdioxid:



Es erlaubt Aussagen darüber, wie sich die Versauerung der Gewässer auf den Kohlenstoffdioxid-Gehalt der Luft auswirkt. Säurezufuhr verschiebt das Gleichgewicht nach rechts – Säure vertreibt das  $\text{CO}_2$  aus den Gewässern. Die Versauerung der Gewässer und Böden erhöht die Konzentration von  $\text{CO}_2$  in der Luft. Das könnte für das Klima bedrohlich sein, wenn nicht Pflanzen  $\text{CO}_2$  photosynthetisch assimilieren und damit dem Gleichgewicht entziehen. Photosynthese verschiebt das Gleichgewicht nach links. Hierbei werden  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht, die Säurebelastung wird vermindert (vgl. Kapitel 11).

Wir fassen die Erkenntnisse zusammen:

- Chemische Reaktionen nähern sich einem Gleichgewichtszustand an.
- Im Gleichgewichtszustand kommt die Reaktion zu einem dynamischen Stillstand. Ausgangs- und Endstoffe stehen dann in einem fest definierten Verhältnis zueinander (Massenwirkungsgesetz).
- Neues Reagieren ist nur durch einen „künstlichen Zwang“ möglich, z.B. Zufuhr oder Wegnahme eines der Reaktionspartner.
- Wird auf ein System im Gleichgewicht z.B. durch Veränderung der Konzentrationen ein Zwang ausgeübt, so reagiert das System so, dass dieser Zwang abgeschwächt, vermindert oder verkleinert wird.
- Das System leistet nur bis zum Erreichen des Gleichgewichts Arbeit. Danach wird keine Energie mehr nach außen abgegeben.
- Ein System nennt man geschlossen, bei dem während der Reaktion keine Stoffe mehr zu- oder abgeführt werden und bei dem keine Bedingungen mehr von außen geändert werden.

Die Gültigkeit des Le-Chatelier-Prinzips in der Biologie und Ökologie zeigt sich am besten im Funktionieren von **Fließgleichgewichten**. Charakteristisch dafür ist, dass Reaktionssysteme von außen ständig dem Le-Chatelier-Prinzip entsprechend gestört werden. Damit kann sich in solchen Systemen kein Gleichgewichtszustand der Einzelreaktionen einstellen.

#### 10.4 Systeme ohne Stillstand: Fließgleichgewichte

Biologische Stoffwechselsysteme sind wesentlich komplexer organisiert als die bisher besprochenen chemischen Reaktionen, denn sie bestehen aus einer Vielzahl miteinander gekoppelter stofflicher Abläufe.

Lebende Systeme nehmen Stoffe von außen auf und geben andere Stoffe an ihre Umgebung ab. Sie sind daher **offene Systeme** (*Input/output-Systeme*). Leben kann sich nun nur vollziehen, wenn der **Gleichgewichtszustand** chemischer Reaktionen **nie erreicht** wird. Nur so können ständig neue Stoffe für Biosynthesen, Stoffwechsel und Wachstum angeliefert und Energie für die Aufrechterhaltung von Lebensfunktionen bereitgestellt werden. Ein System im Gleichgewicht produziert in der Bilanz keine Stoffe und setzt keine Energie frei. Es muss demnach unter allen Umständen vermieden werden, dass die chemischen Reaktionen in den Zellen zum Stillstand kommen. Lebewesen erreichen dies durch das Prinzip der **Kompartimentierung**. Darunter versteht man die Unterteilung der Zelle in getrennte Stoffwechsellräume durch ein hoch organisiertes System von **Membranen**. Sie garantieren, dass Stoffe nicht zu schnell, sondern in genau regulierter Weise miteinander reagieren, womit sich die Einstellung des Gleichgewichtszustandes verzögert.

So entsteht in der lebenden Zelle durch die genetisch determinierten Eigenschaften der Membranproteine eine **zeitlich-räumliche Ordnung**. Man nennt den Zustand, in dem ein Gleichgewicht zwar immer angestrebt, aber nie erreicht wird, ein **Fließgleichgewicht**. Alle Lebewesen leben nur so lange, wie sie sich im Zustand des Fließgleichgewichts befinden – so erstmals formuliert durch den österreichisch-kanadischen Biologen Ludwig von Bertalanffy (1901–1972). Im dynamischen Fließgleichgewicht entspricht die Geschwindigkeit, mit der ein bestimmter Stoff in einer Reaktion entsteht, etwa der Geschwindigkeit, mit der ein anderer Stoff aus dieser Reaktion verbraucht oder ausgeschieden wird. Im Vergleich von chemischem Gleichgewicht und biologischem Fließgleichgewicht kommt man zu folgenden Aussagen:

- Stoffwechselreaktionen kommen, solange sich Leben vollzieht, nicht zu einem chemischen Gleichgewichtszustand.

- Ständige Stoffzufuhr von außen (äußerer Zwang) verhindert, dass sich ein Stillstand einstellt.
- Die Bereitstellung von Energie ist an die Bedingung gebunden, dass die betreffenden Reaktionen nicht den chemischen Gleichgewichtszustand erreichen.
- Lebende Systeme sind immer offene Systeme. Geschlossene Systeme erreichen mehr oder weniger schnell den Gleichgewichtszustand.

Beispiele für solche **organismischen Fließgleichgewichte** sind Atmung und Photosynthese. Beide bestehen aus einem System komplexer Reaktionen und sind ständig auf Stoff- oder Energiezufuhr von außen angewiesen (vgl. Kapitel 1, 12 und 13). Diese wird durch die **Sonnenenergie** bereitgestellt. Fließgleichgewichte wie die Atmung und die Photosynthese sind in Ökosystemen zu **Stoffkreisläufen** integriert.

## 10.5 Dissipative Muster und biologische Oszillation

Der Ablauf der Nichtgleichgewichtsreaktionen ist in Zellen mit **zeitlichen** und mit **räumlichen Mustern** verknüpft. Für die Ausbildung einer bestimmten Gestalt oder Form ist eine gewisse Selbststeuerung der Systeme notwendig. Der Physiker Manfred Eigen (geb.1927, Nobelpreis 1967) hat die Prinzipien der **Selbstorganisation** beschrieben, die Rückkopplung (negatives und positives *feed-back*) und Autokatalyse einschließt. Ein Beispiel für ein negatives *feed-back* im Stoffwechsel ist der **Pasteur-Effekt**, mit der Wechselbeziehung von Gärung und Atmung (Kapitel 20): Das bei der Atmung gebildete ATP blockiert im Überschuss das Schlüsselenzym der Glycolyse, die Phosphofruktokinase. Immer, wenn die Wirkung einer Ursache auf diese selbst hemmend zurückwirkt, haben wir es mit dieser Art von Steuerung zu tun. So vermindert beispielsweise die Nahrungsaufnahme den Hunger, der zugleich die Ursache des Essens ist.

Das Entstehen so genannter **dissipativer Muster** lässt sich in anorganischen Reaktionsmodellen vom Typ der Belousov-Zhabotinskij-Reaktionen beobachten. Periodische Zeitmuster einer biochemischen Reaktion finden sich im Stoffwechselweg der Glycolyse (Kapitel 19). Bestimmte Amöbenstadien des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum* organisieren sich zu kreisförmigen Strukturen. In allen Fällen bilden sich offensichtliche zeitlich-räumliche Muster heraus.

Die zeitliche Ordnung in Zellen äußert sich auch in Form der **circadianen Rhythmik**. Dieser genetisch fixierte **endogene Rhythmus** stellt eine ungefähre Anpassung an den tageszeitlichen Wechsel dar. Andererseits ist es für diese endogene Rhythmik gerade charakteristisch, dass sie auch un-

ter konstanten Bedingungen etwa unter Dauerlicht unabhängig von der Steuerung von Außenfaktoren abläuft. So erzeugt eine Reihe von Grünalgen (z.B. *Acetabularia*) auch im Dauerlicht periodisch mehr oder weniger Sauerstoff, so wie es die innere Uhr (circadiane Rhythmik) bestimmt. Auch Menschen haben eine solche innere Uhr oder einen genetisch fixierten endogenen Rhythmus.

Der belgische Physikochemiker Ilya Prigogine (1917–2003, Nobelpreis 1977) hat gezeigt, dass **dissipative Strukturen** eine bestimmte Entfernung vom chemischen Gleichgewicht voraussetzen (**Nichtgleichgewichts-Thermodynamik**). Die Aufrechterhaltung dissipativer Strukturen verlangt, wie der Name besagt, die ständige **Dissipation von Energie**, die mit einer Entropiezunahme gleichbedeutend ist (Kapitel 1 und 3). Würde das chemische Gleichgewicht sofort erreicht, würde jede entstandene Struktur sogleich wieder zerfallen. Auch die **Zeit** könnte nicht festgestellt oder gemessen werden. Wenn ein Pendel stets dieselben Zustände anstrebt, ist es gewissermaßen zeitlos – ohne Bezugssystem eignet es sich nicht zur Zeitmessung.

Man kann das Entstehen von dissipativen Strukturen im Experiment beobachten, wenn man einige Tropfen Milch in schwarzen Kaffee gibt. Zunächst bilden sich bestimmte Muster aus, solange durch Vermischung und Diffusion nicht der Gleichgewichtszustand, die gleichmäßige Verteilung, herbeigeführt wird.

## 10.6 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Schäumt Sprudelwasser heftiger, wenn man eine Säure (z.B. Essig) oder eine Lauge (z.B. Seifenlauge) hinzu gibt?
2. Erklären Sie, weshalb das Massenwirkungsgesetz in Naturwissenschaft (Chemie) und Technik große Bedeutung und weit reichende wirtschaftliche Auswirkungen erlangt hat.
3. Wie können lebende Systeme die Einstellung des chemischen Gleichgewichtszustandes verhindern oder verzögern?
4. Warum ist die Frage der Gültigkeit des Le-Chatelier-Prinzips für lebende Systeme diskussionswürdig? Gilt dieses Prinzip auch für Lebewesen oder wird es durchbrochen?
5. Nennen Sie die Unterscheidungsmerkmale des biologischen Fließgleichgewichtes gegenüber einem chemischen Gleichgewicht.
6. Warum sind Lebewesen (Organismen) immer offene Systeme?
7. Begründen Sie, weshalb Katalysatoren (Enzyme) das Gleichgewicht nicht verschieben, sondern lediglich dessen Einstellung beschleunigen.

## Redox- und Säure/Base-Reaktionen

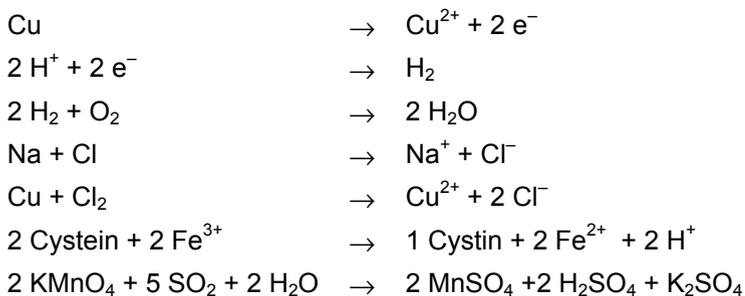
Die wichtigsten Prozesse in Zellen, Organismen und Ökosystemen sind Assimilation und Dissimilation und jeweils mit **Elektronenabgabe** und **-aufnahme (Redox-Reaktionen)** oder mit **Protonenabgabe** und **-aufnahme (Säure/Base-Reaktionen)** verbunden. Bei den basalen Lebensvorgängen wie Photosynthese und Atmung (vgl. Kapitel 18 und 19) sind Redox-Reaktionen und Säure/Base-Reaktionen jeweils miteinander verknüpft. Mit der Kenntnis solcher Zusammenhänge lassen sie sich überhaupt erst richtig verstehen.

Wegen dieser Verknüpfung und weil es in beiden Fällen um Abgabe- und Aufnahmeprozesse geht, ist es sinnvoll, beide in einem Kapitel gemeinsam zu behandeln. Nur so ist zum Beispiel richtig zu verstehen, was ein starkes Reduktionsmittel mit einer starken Säure gemeinsam hat.

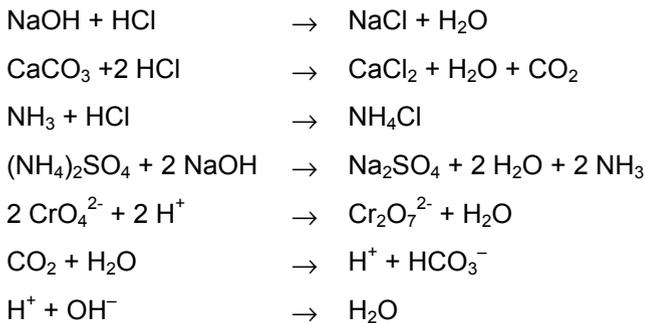
### 11.1 Abgabe und Aufnahme von Elektronen und Protonen

Einige Stoffumwandlungen sind durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen gekennzeichnet, bei denen sich die **Oxidationsstufen** oder die Ladungen der reagierenden Teilchen ändern. Beispiele nennen die Tabellen 11-1 und 11-2:

**Tabelle 11-1.** Reaktionen mit Elektronenabgabe bzw. -aufnahme



Außerdem wurden bereits einige chemische Reaktionen genannt, bei denen H<sup>+</sup>-Ionen (= Protonen) abgegeben oder aufgenommen werden:

**Tabelle 11-2.** Reaktionen mit Protonenabgabe bzw. -aufnahme

Die Oxidationsstufen, die Ladungen oder Wertigkeiten der reagierenden geladenen Teilchen, ändern sich bei den oben aufgeführten Säure/Base-Reaktionen nicht.

### 11.1.1 Oxidationszahl oder Oxidationsstufe

Bei Redox-Reaktionen handelt es sich wie bei Säure/Base-Reaktionen um Übertragungsreaktionen:

- **Reduktionsmittel** sind Stoffe (Elemente, Verbindungen), die Elektronen an andere Stoffe abgeben (**Elektronen-Donatoren**) und diese damit reduzieren oder denen Elektronen entzogen werden können. Mit der Elektronenabgabe werden sie selbst oxidiert.
- **Oxidationsmittel** sind Stoffe (Elemente, Verbindungen), die Elektronen aufnehmen (**Elektronen-Akzeptoren**) und andere Substanzen durch den Elektronenentzug oxidieren. Sie selbst werden dabei reduziert.

Einige Elemente wie Sauerstoff und Chlor sind nur im elementaren Zustand (als  $\text{O}_2$  oder  $\text{Cl}_2$ ) Oxidationsmittel, nicht jedoch in ihren Verbindungen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  oder  $\text{HCl}$ . Andere Elemente wie Wasserstoff und Natrium und mit ihnen alle übrigen Metalle sind im elementaren Zustand dagegen überwiegend Reduktionsmittel. Das gilt jedoch nicht für ihre Verbindungen wie etwa  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Chemische Reaktionen, die sich durch Elektronenübertragung mit Abgabe und Aufnahme von Elektronen erklären lassen, nennt man **Redox-Reaktionen**. Dieser Begriff setzt sich aus den Wortbestandteilen Reduktion und Oxidation zusammen. Nimmt ein Stoff Elektronen auf, spricht man von einer **Reduktion**. Gibt ein Stoff dagegen Elektronen ab, handelt es sich um eine **Oxidation**. Bei einer Oxidation **erhöht** sich die Oxidationsstufe des Stoffes, denn er wird durch die Elektronenabgabe positiver (z.B.

Na von 0 auf +1). Wird er dagegen reduziert, **erniedrigt** sich die Oxidationsstufe entsprechend, weil er durch die Aufnahme von Elektronen ( $e^-$ ) negativer wird, z.B. Cl von 0 auf -1.



### 11.1.2 Aufstellen einer Redox-Gleichung

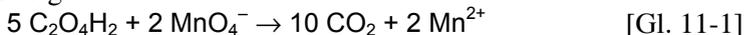
Wie man Redox-Gleichungen behandelt, zeigt das folgende Beispiel. Es soll Oxalsäure  $(\text{COOH})_2$  oder  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  mit Kaliumpermanganat  $\text{KMnO}_4$  unter Zugabe von Salzsäure zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden. Dabei entsteht außerdem Manganchlorid  $\text{MnCl}_2$  und Kaliumchlorid  $\text{KCl}$ . Zur Aufstellung der zugehörigen Redox-Gleichung geht man in folgenden Schritten vor:

- Man stellt zunächst die **Oxidationsstufen** der an der Reaktion beteiligten Reduktions- und Oxidationsmittel fest und gibt die pro Teilchen abgegebene und aufgenommene Elektronenzahl an (vgl. Kapitel 8 und 9). Die Oxidationsstufe des Kohlenstoffs ermittelt man, indem man die Ladung (Wertigkeit) des Wasserstoffs als +1 und die des Sauerstoffs als -2 setzt. Daraus ergibt sich die folgende Formel:

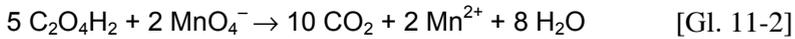


Oxalsäure    Permanganat                      Kohlenstoffdioxid    Mn(II)-Ion

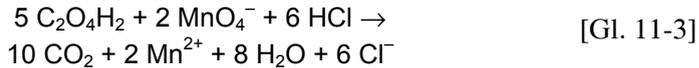
- Im zweiten Schritt erstellt man die Elektronenbilanz und formuliert die Ionen-Reaktion. Der Kohlenstoff gibt bei dieser Reaktion pro C-Atom ein Elektron ab – das erklärt die Differenz von +3 (links) und +4 (rechts). Da zwei C-Atome beteiligt sind, erweist sich die Oxalsäure als zweiwertiges Reduktionsmittel. Andererseits nimmt das Mangan im Permanganat fünf Elektronen auf – die Oxidationsstufe sinkt von +7 (links) auf +2 (rechts). Das Permanganat ist also in diesem Fall ein fünfwertiges Oxidationsmittel. Man benötigt demnach fünf Moleküle Oxalsäure, um zwei Moleküle Kaliumpermanganat zu reduzieren. Daraus folgt:



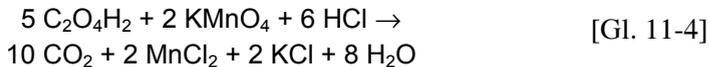
- Nun erstellt man eine Sauerstoffbilanz. Auf der linken Seite stehen  $5 \times 4 = 20$  O-Atome in der Oxalsäure und  $2 \times 4 = 8$  O-Atome im Permanganat zur Verfügung. Rechts sind im Kohlenstoffdioxid dagegen  $10 \times 2 = 20$  O-Atome beteiligt. Es fehlen also rechts 8 Sauerstoff-Atome. Sie werden in Form von Wasser ergänzt:



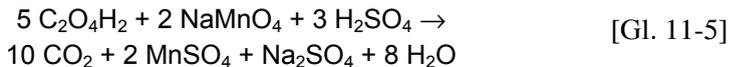
- Dann erstellt man entsprechend die Wasserstoffbilanz der Reaktion. Die Oxalsäure bringt  $5 \times 2 = 10$ , Permanganat kein Wasserstoff-Atom in die Reaktion ein. Rechts stehen dagegen die  $8 \times 2 = 16$  Wasserstoffteilchen der im vorigen Schritt ergänzten Wassermoleküle. Es fehlen daher auf der linken Seite 6 Wasserstoffteilchen. Man ergänzt sie in Form von Säure z.B. von Salzsäure, wobei rechts der Gleichheit wegen auch die nicht benötigten Chlorid-Ionen erscheinen:



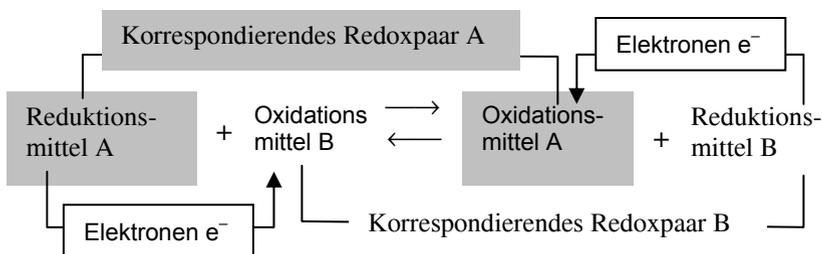
- Zuletzt fasst man die Gesamtgleichung zusammen. Da das Permanganat als Kaliumpermanganat eingesetzt wurde, sind links und rechts in der Gleichung noch jeweils zwei Kalium-Ionen  $\text{K}^+$  zu addieren und die zusammengehörigen Ionen zu Salzen zusammenzufassen. Die Reaktionsgleichung nimmt damit folgende vollständige Form an:



Selbstverständlich greift das Kalium-Ion hier nicht in die Reaktion ein und könnte gegebenenfalls auch durch ein Natrium-Ion ersetzt werden. Außerdem ließe sich die Salzsäure, mit der hier angesäuert wurde, durch Schwefelsäure ersetzen. Die Reaktion würde entsprechend lauten:

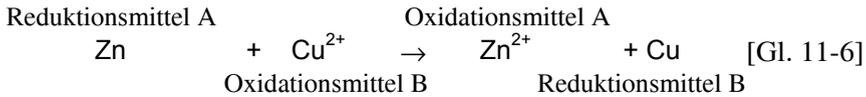


Wie bei den Säure/Base-Reaktionen kann bei einer Redox-Reaktion eine Abgabe von Elektronen nur dann erfolgen, wenn ein geeigneter **Elektronen-Akzeptor** vorhanden ist und umgekehrt. Oxidation und Reduktion sind stets miteinander gekoppelte Reaktionen, die prinzipiell eigentlich **Gleichgewichtsreaktionen** (Kapitel 10) sind. Das folgende Schema (Abb. 11-1) verdeutlicht diese Kopplung:



**Abb. 11-1.** Kopplung von Oxidation und Reduktion bei einer Redoxreaktion

Dazu ein Beispiel:



Reduktionsmittel A führt dabei Oxidationsmittel B Elektronen zu und reduziert diesen Partner. Oxidationsmittel B entzieht gleichzeitig dem Reduktionsmittel A Elektronen und oxidiert A. Im Ablauf einer Redox-Reaktion wird das Reduktionsmittel bei der Hinreaktion jeweils zum Oxidationsmittel, das Oxidationsmittel zum Reduktionsmittel. Entsprechendes gilt für die Rückreaktion. In Redox-Reaktionen reagieren also immer **Redox-Paare** – analog den korrespondierenden Säure/Base-Paaren – miteinander. Reduktionsmittel A und Oxidationsmittel A bilden ebenso wie Oxidationsmittel B und Reduktionsmittel B **korrespondierende Redox-Paare**.

Bestimmte Stoffe können als Oxidations- oder als **Reduktionsmittel** wirken. Entscheidend ist die **Elektronenaffinität**. Diese ist ein Maß dafür, wie stark ein Elektron angezogen wird oder wie leicht es abgegeben werden kann (vgl. Kapitel 8). Je geringer die Elektronenaffinität eines Stoffes ist, desto stärker ist sein Bestreben, anderen Stoffen Elektronen zuzuführen und sie damit zu reduzieren (Reduktionsmittel). Stoffe mit höherer Elektronenaffinität (**Oxidationsmittel**) haben dagegen das Bestreben, anderen Stoffen Elektronen zu entziehen und sie zu oxidieren.

### 11.1.3 Redox - oder Spannungsreihe

Um zu entscheiden, welcher Stoff gegenüber einem anderen als Oxidations- oder als Reduktionsmittel wirkt, hat man ein übersichtliches Ordnungssystem eingeführt, die **Redox- oder Spannungsreihe**. Die reduzierende Wirkung der **Elektronen-Donatoren** (Reduktionsmittel) nimmt in der nachfolgenden Tabelle 11-3 von oben nach unten ab (linke Spalte) und die oxidierende Wirkung der **Elektronen-Akzeptoren** (Oxidationsmittel) von oben nach unten zu (rechte Spalte). Zink beispielsweise ist ein stärkeres Reduktionsmittel als Kupfer, und Chlor erweist sich als stärkeres Oxidationsmittel als Sauerstoff.

Um die Unterschiede in der Stärke eines Reduktions- oder Oxidationsmittels quantitativ anzugeben, verwendet man den Begriff **Potenzial**. Damit bezeichnet man gewöhnlich nicht ganz korrekt ein „Gefälle“, eine „Neigung“ oder ein „Bestreben“, das im Prinzip die Voraussetzung für Energieumsetzungen oder Arbeit bedeutet. Ein **elektrisches Potenzial** ist definiert als der **Quotient aus Arbeit oder Energie zur Ladung** und stellt die **Ursache einer Spannung** dar. Man misst es deshalb auch als Spannung

**Tabelle 11-3.** Redox-Reihe (Spannungsreihe) der Elemente

reduzierte Form	oxidierte Form	Anzahl der abgegebenen/ aufgenommenen Elektronen	Normalpotenzial $E^\circ$ in (Volt)
Li	$\text{Li}^+$	1	-3,03
K	$\text{K}^+$	1	-2,92
Ca	$\text{Ca}^{2+}$	2	-2,76
Na	$\text{Na}^+$	1	-2,71
Mg	$\text{Mg}^{2+}$	2	-2,40
Al	$\text{Al}^{3+}$	3	-1,69
Zn	$\text{Zn}^{2+}$	2	-0,76
Fe	$\text{Fe}^{2+}$	2	-0,44
$\text{H}_2$	$2 \text{H}_3\text{O}^+$	2	+0,00
$\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	1	+0,17
Cu	$\text{Cu}^{2+}$	2	+0,35
$4 \text{OH}^-$	$\text{O}_2$	4	+0,40
$2 \text{I}^-$	$\text{I}_2$	2	+0,58
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	1	+0,75
Ag	$\text{Ag}^+$	2	+0,86
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrO}_4^{2-}$	3	+1,30
$2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2$	2	+1,36
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^-$	5	+1,50
$2 \text{F}^-$	$\text{F}_2$	2	+2,85

und gibt es in Volt an. Bezieht sich das Potenzial auf genau normierte Konzentrationen (Äquivalentkonzentration) und festgelegte Temperaturwerte, spricht man vom **Normalpotenzial  $E^\circ$** . Als Nullpunkt hat man willkürlich das Redox-System des Wasserstoffs festgelegt.

Für Redox-Reaktionen gilt:

- Ein starkes Reduktionsmittel gibt leicht Elektronen ab.
- Ein schwaches Reduktionsmittel gibt nur schwer Elektronen ab.
- Ein starkes Oxidationsmittel nimmt leicht Elektronen auf.
- Ein schwaches Oxidationsmittel nimmt nur schwer Elektronen auf.

Für Säure/Base-Reaktionen gilt:

- Eine starke Säure gibt leicht Protonen ab.
- Eine schwache Säure gibt nur schwer Protonen ab.
- Eine starke Base nimmt leicht Protonen auf.
- Eine schwache Base nimmt nur schwer Protonen auf.

Für Redox-Reaktionen gibt es wie für Säure/Base-Reaktionen mehrere Indikatoren (Redox-Indikatoren), die in der experimentellen Biologie oder in der Physiologie gerne verwendet werden (Tabelle 11-4):

**Tabelle 11-4.** Experimentell häufig verwendete Redox-Indikatoren

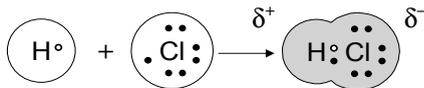
Substanz	oxidiert	reduziert
Neutralrot	rot	farblos
Methylenblau	blau	farblos
Thionin	violett	farblos
2,6-Dichlorophenol-indophenol (DCPIP)	blau	farblos
Ferroin	rot	bläss-blau
Indigo-sulfonsäure	blau	gelb
Triphenyl-tetrazolium-chlorid (TTC)	farblos	rot
Iod-Stärke	blau	farblos

## 11. 2 Säure/Base-Reaktionen

Säuren und Basen sind Ionen-Verbindungen, die in wässriger Lösung in Ionen dissoziieren (Kapitel 9). Das **Wasser** scheint dabei lediglich die Rolle des **Lösemittels** zu übernehmen, das auf Grund seines **Dipolcharakters** die Ionen der gelösten Säuren, Basen und Salze anzieht und aus dem Ionen-Verband löst. Zwei Beispiele zeigen, dass Wasser dabei zusätzlich wichtige Reaktionen mit Säuren und Basen eingeht, die sich nicht allein mit einem Dissoziationsvorgang erklären lassen.

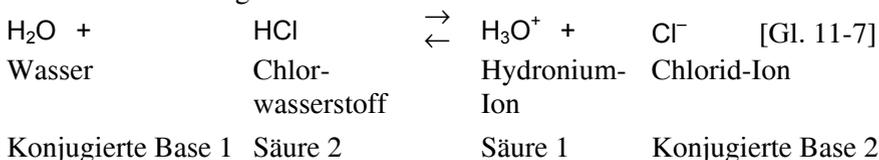
### 11.2.1 Protolyse und Protonenübertragung

Chlorwasserstoff HCl ist ein zweiatomiges Gas. Die Bindung im HCl-Molekül stellt eine Atombindung mit Ionenbindungscharakter dar (Abb. 11-2, vgl. auch Kapitel 8).



**Abb. 11-2.** Atombindung mit Ionenbindungscharakter

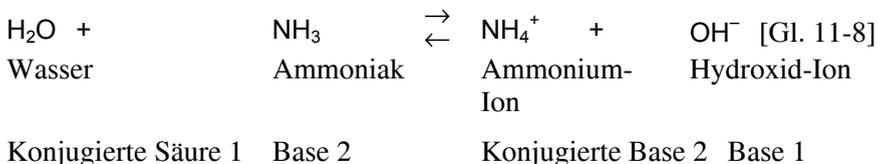
Gelangt nun Chlorwasserstoffgas in Wasser, wirken Anziehungskräfte, die vom partiell negativ geladenen Sauerstoff-Atom des Wassermoleküls ausgehen und dem HCl-Molekül Protonen entziehen. Das Wassermolekül übernimmt das Proton in seinen Elektronenbereich. Es entsteht somit ein Hydronium-Ion (Oxonium-Ion) (vgl. Kapitel 8), während das negative Chlorid-Ion  $\text{Cl}^-$  übrig bleibt:



Es handelt sich dabei um eine Protonenübertragungs- oder **Protolyse**-Reaktion. Daran sind immer zwei Säure/Base-Paare beteiligt, zwischen denen ein Gleichgewicht besteht. Sämtliche **Dissoziationen von Säuren** in Wasser stellen **Protolyse-Reaktionen** dar. In diesem Fall wirkt das Wassermolekül als Protonen-Akzeptor und damit als **Base**.

Ammoniak  $\text{NH}_3$  ist wie HCl ein Gas. Leitet man  $\text{NH}_3$  in Wasser, entstehen  $\text{OH}^-$ -Ionen aus einer Reaktion zwischen Ammoniak- und Wassermolekülen (Kapitel 9). Das  $\text{OH}^-$ -Ion kann nur aus dem Wassermolekül hervorgehen, indem wiederum ein Proton auf das Ammoniakmolekül übergeht. Auch hier liegt eine Protolyse vor.

Kommt **Ammoniak**  $\text{NH}_3$  mit dem polaren Lösemittel Wasser in Kontakt, werden bedingt durch den Dipolcharakter des Ammoniak- und des Wassermoleküls Anziehungskräfte wirksam, die zur Entstehung von Ionen führen. Das Proton aus dem Wassermolekül gelangt dabei in die Elektrenosphäre des Ammoniak-Moleküls – es wird dem Wassermolekül entzogen und an das Ammoniak gebunden. Damit entstehen positive **Ammonium-Ionen**  $\text{NH}_4^+$  und negative Hydroxid-Ionen  $\text{OH}^-$  (Kapitel 9). In diesem Fall wirkt das Wasser als **Säure**:



Weil das  $\text{NH}_3$ -Molekül sich ohne Beteiligung des Wassers nicht in Ionen spalten kann und auch keine  $\text{OH}^-$ -Ionen mitbringt oder enthält wie etwa  $\text{NaOH}$ , ist eine **Erweiterung** der ursprünglichen **Definition für Basen** nach Arrhenius angebracht. Das Entstehen von Ionen in einer wässrigen Ammoniak-Lösung ist eine Folge der Reaktion zwischen  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen unter Abspaltung und Aufnahme eines Protons.

Den beschriebenen Reaktionen ist die Ablösung, Übertragung und Verschiebung von Protonen gemeinsam. Die Säure/Base-Definition nach Brønsted (vgl. Kapitel 9) entspricht diesem Sachverhalt: Reaktionen, die eine Protonenübertragung einschließen, heißen Säure/Base-Reaktionen.

### 11.2.2 Amphotere Stoffe

Diese Definition verallgemeinert die ursprüngliche erheblich. Das **Wassermolekül** verhält sich gegenüber  $\text{HCl}$  als Base und gegenüber dem  $\text{NH}_3$ -Molekül als Säure. Auch das Hydrogencarbonat-Ion  $\text{HCO}_3^-$  kann als **Säure** oder als **Base** wirksam sein. Es wird als **amphoter** bezeichnet. Im Organismus stellt es eine wichtige **Base** oder auch einen **Puffer** (Gleichung 11-10) dar, da es Säureüberschüsse abfängt und die Wasserstoff-Ionenkonzentration  $c(\text{H}^+)$  weitgehend konstant hält:

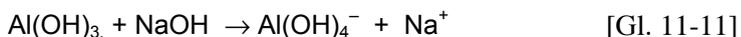


Durch Atmen wird das respiratorisch entstandene Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$  (vgl. Kapitel 19) bzw. die Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aus dem Organismus entfernt. Andererseits könnte das Hydrogencarbonat-Ion  $\text{HCO}_3^-$  bei Basen-Überschuss auch  $\text{OH}^-$ -Ionen abfangen:

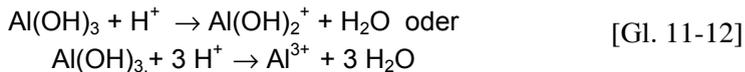


Die dabei entstehenden **Carbonat-Ionen**  $\text{CO}_3^{2-}$  können schwerlösliches **Calciumcarbonat**  $\text{CaCO}_3$  zusammen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen bilden und beispielsweise in Zähnen, Knochen, Schalen von Muscheln und Schnecken oder Riffkalken als biogener **Kalk** abgelagert werden.

Ein letztes Beispiel ist das Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Es kann mit starker Lauge nach dem **Bayer-Verfahren** (Carl Joseph Bayer, 1847–1904) aus **Bauxit** als lösliches  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  gewonnen werden. Es lässt sich deshalb gut von braunrotem Eisenhydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Rotschlamm) trennen, weil dieses viel weniger dazu neigt,  $\text{OH}^-$ -Ionen aufzunehmen als  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Es verbleibt somit nach Fällung als schwerlösliches  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und geht nicht als Anion in Lösung wie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Dabei fungiert  $\text{Al}(\text{OH})_3$  als **Säure**, weil es  $\text{OH}^-$ -Ionen aufnimmt:



Andererseits kann  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auch  $\text{H}^+$ -Ionen aufnehmen und als Base wirken:



### 11.2.3 Erweiterung der Säure/Base-Definition

Am Beispiel von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  konnte dargelegt werden, dass sich einige Stoffe nicht ausschließlich als Säure oder Base verhalten. Es kommt jeweils auf den beteiligten Reaktionspartner an. Damit ergibt sich ein erweitertes Verständnis, das allerdings Bedingungs- und nicht Schubladendenken erfordert (Kapitel 1). Das Konzept von Brønsted behält bei dieser Erweiterung seine Gültigkeit.

Die folgende Überlegung von Gilbert Newton Lewis führte über das Konzept von Brønsted hinaus: Säure/Base-Reaktionen sind immer Wechselwirkungen zwischen Protonen und Elektronen der reagierenden Stoffe. Was oben aus der Perspektive der Protonen beschrieben wurde, hat Lewis auf der Ebene der beteiligten **Elektronenpaare** zu einem neuen Konzept zusammengefasst. Nach der Lewis-Definition ist eine Base ein **Elektronenpaar-Donator**, eine Säure entsprechend ein **Elektronenpaar-Akzeptor**. Unter diesem Blickwinkel listet die folgende Tabelle 11-5 eine Reihe von Beispielen auf:

**Tabelle 11-5.** Beispiele für Lewis-Säuren und -Basen

Säure	Base	Säure/Base-Komplex
$\text{Cu}^{2+}$	+ 4 $\text{NH}_3$	$\rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
$\text{AlCl}_3$	+ $\text{Cl}^-$	$\rightarrow \text{AlCl}_4^-$
$\text{SO}_3$	+ $\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Fe}^{3+}$	+ 6 $\text{CN}^-$	$\rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
$\text{Al}^{3+}$	+ 6 $\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$
$\text{H}^+$	+ $\text{Cl}^-$	$\rightarrow \text{HCl}$

Zu beachten ist, dass beispielsweise Salzsäure oder auch Schwefelsäure, die nach Arrhenius als reine Säuren gelten, nach dem Lewis-Konzept jeweils **Säure/Base-Komplexe** darstellen. Das ist umso verständlicher, da die Säurereste Chlorid  $\text{Cl}^-$  oder Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  chemisch funktionell recht **schwache Basen** darstellen (vgl. Kapitel 9.2).

Eine Lewis-Base ist somit ein Stoff, der mindestens ein freies Außen-Elektronenpaar besitzt. Entsprechend muss eine Lewis-Säure auf der Außenschale eine Lücke für ein freies Elektronenpaar aufweisen, wie dies

beim  $\text{SO}_3$  der Fall ist (vgl. koordinative Bindung in Kapitel 8.3). Die Definition nach Lewis hat den enormen Vorzug, sehr einfach und allgemein zu sein und sich dabei auch ohne weiteres auf organische Reaktionen anwenden zu lassen. Sie umfasst sogar Reaktionen, bei denen keine Ionen entstehen und auch keine – nicht einmal Protonen – übertragen werden. Wenn beispielsweise Wasserstoff mit Sauerstoff reagiert, verhält sich der Sauerstoff als Elektronenpaar-Akzeptor (Lewis-Säure), der Wasserstoff als Elektronenpaar-Donator (Lewis-Base). Nur in diesem Sinne, nicht aber nach dem Brønsted-Konzept, wäre dann der Sauerstoff wirklich sauer.

#### 11.2.4 Die Definition von Usanovich

Der russische Chemiker Mikhail Usanovich (1894–1981) hat die schon sehr allgemeinen Konzepte von Brønsted und Lewis nochmals erweitert, indem er die **Abgabe und Aufnahme von Elektronen** nicht auf gemeinsame Elektronenpaare beschränkt. Seine Definition lautet daher vereinfacht: Eine Säure ist jede chemische Verbindung, die Kationen abgibt oder Anionen bzw. Elektronen aufnimmt. Eine Base ist entsprechend eine chemische Verbindung, die Anionen oder Elektronen abgibt oder sich mit Kationen vereinigt. In der Reaktion



ist das  $\text{OH}^-$ -Ion auch nach diesem Konzept eine Base, weil es eine negative Ladung (ein einzelnes Elektron) auf das Kohlenstoffdioxid-Molekül  $\text{CO}_2$  überträgt.  $\text{CO}_2$  ist dabei die Säure, weil es das  $\text{OH}^-$ -Ion – nach diesem Konzept das Anion – zusammen mit dem Ladungselektron unter Bildung von  $\text{HCO}_3^-$  aufnimmt. Im Unterschied zu den Redox-Reaktionen wird hierbei die Oxidationsstufe nicht verändert.

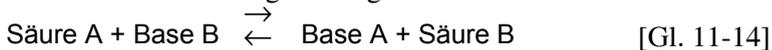
In die weit gefasste Definition nach Usanovich lassen sich auch die Redox-Reaktionen einschließen, da diese als Elektronenabgabe bzw. -aufnahme definiert sind.

#### 11.2.5 Dissoziationsgleichgewicht: Säure- und Basenstärke

Ob eine Säure stark oder schwach ist, hängt davon ab, wie stark sie in Wasser dissoziiert. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure **sind starke Säuren**, Kohlensäure, Essigsäure und andere längerkettige Carbonsäuren sind mittelstarke bis **schwache Säuren** (Kapitel 9 und 13).

Säure/Base-Reaktionen sind **Gleichgewichtsreaktionen** und laufen wie alle chemischen Reaktionen nicht vollständig in einer Richtung ab. Vielmehr stellt sich ein reaktionsspezifischer Gleichgewichtszustand ein (vgl. Kapitel 10.1).

Allgemein lautet die Reaktionsgleichung:



Ein Stoff kann also nur als Säure wirken, wenn gleichzeitig ein Protonen-Akzeptor vorhanden ist und umgekehrt. Bei Säure/Base-Reaktionen wird die Säure der Hinreaktion zur Base der Rückreaktion, die Base der Hinreaktion entsprechend zur Säure der Rückreaktion. Man spricht von **korrespondierenden Säure/Base-Paaren**. Die Säure A und die Base A bilden ebenso wie die Base B und die Säure B solche korrespondierenden Paare. Das zugrunde liegende Reaktionsschema ist so allgemein gefasst, dass es sich sowohl auf die Reaktion einer Säure mit einer Base als auch von Säuren und Basen mit Wasser anwenden lässt, wie die folgende Tabelle 11-6 zeigt:

**Tabelle 11-6.** Beispiele für Säure/Base-Paare

Säure A		Base B		Base A		Säure B
HCl	+	NH <sub>3</sub>	→	Cl <sup>-</sup>	+	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
HCl	+	H <sub>2</sub> O	→	Cl <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
H <sub>2</sub> O	+	NH <sub>3</sub>	→	OH <sup>-</sup>	+	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

### 11.3 Der pH-Wert – die Säure/Base-Reaktion des Wassers

Untersucht man reines Wasser auf seine **Leitfähigkeit** für elektrischen Strom, so zeigt sich, dass diese zwar äußerst gering, aber doch vorhanden ist. Wasser muss folglich **zu einem geringen Teil in Ionen dissoziiert** sein:



In dieser Reaktion verhält sich ein sehr kleiner Teil der Wassermoleküle als Säure. Diese geben Protonen an andere Wassermoleküle ab, die somit als Base wirken. In 10<sup>7</sup> Liter Wasser sind genau 1 mol = 18 g Wasser H<sub>2</sub>O dissoziiert. Entsprechend sind in 1 L nur 10<sup>-7</sup> mol H<sub>2</sub>O dissoziiert. Da nun jedes Wasserteilchen, das als Säure wirkt und ein Proton freisetzt, dadurch zum OH<sup>-</sup>-Ion wird, müssen in reinem Wasser insgesamt immer gleich viele OH<sup>-</sup>- und H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen vorliegen, also jeweils 10<sup>-7</sup> mol H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> L<sup>-1</sup> und 10<sup>-7</sup> mol OH<sup>-</sup> L<sup>-1</sup>. Das **Ionenprodukt** aus beiden c(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) × c(OH<sup>-</sup>) beträgt daher immer 10<sup>-14</sup> mol<sup>2</sup> L<sup>-2</sup>.

Das Ionenprodukt des Wassers gilt auch für verdünnte wässrige Lösungen von Salzen, Säure und Basen. Ist in einer Salz-Lösung die Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen gleich der Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen, so gilt

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{Gl. 11-16}]$$

Die entsprechende Lösung bezeichnet man dann als **neutral**.

Gibt man zu einer neutralen Lösung Säure (Protonen), verschiebt sich erwartungsgemäß das Gleichgewicht. Das System weicht aus (Prinzip von Le Chatelier), indem es die Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen erniedrigt: Das  $\text{H}^+$ -Ion reagiert mit dem  $\text{OH}^-$ -Ion zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Gibt man stattdessen eine Base hinzu, wird das Gleichgewicht ebenfalls gestört. In diesem Fall weicht es aus, indem es die Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration mit einer Erniedrigung der Protonenkonzentration kompensiert: Auch hier reagieren  $\text{OH}^-$ -Ionen mit  $\text{H}^+$ -Ionen zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziationsgleichung des Wassers ergibt sich, dass das **Ionenprodukt** bei konstanten Temperatur- und Druckverhältnissen **konstant** ist.

Protonen und Hydroxid-Ionen hängen immer voneinander ab. Um eine saure oder eine basische Lösung zu charakterisieren, genügt es, die Konzentration eines der beiden Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder  $\text{OH}^-$  zu kennen, da sich die andere zwangsläufig aus dem Ionenprodukt ergibt. Der Einfachheit halber hat man die Konzentration der Wasserstoff-Ionen (Protonen-/Hydronium-Ionen) gewählt und gibt nun nicht die umständlichen Potenz-Zahlen an, sondern den Absolutbetrag des Exponenten. Einige Beispiele verdeutlichen die Schreibweise:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \quad \text{pH} = 7 \quad \text{für reines Wasser}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2} \quad \text{pH} = 2 \quad \text{für Salzsäure der Konzentration } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-12} \quad \text{pH} = 12 \quad \text{für Natronlauge der Konzentration } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

Der pH-Wert erweist sich somit als der negative dekadische Logarithmus der molaren  $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ -Ionen-Konzentration.

Man bezeichnet Lösungen mit

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \text{ und } \text{pH} = 7 \text{ als neutral,}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \geq 10^{-7} \text{ und } \text{pH} \leq 7 \text{ als sauer und}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \leq 10^{-7} \text{ und } \text{pH} \geq 7 \text{ als basisch.}$$

Betrachten wir ein Beispiel: Wie groß ist – vollständige Dissoziation vorausgesetzt – der pH-Wert einer **starken Säure**, z.B. der Schwefelsäure der Stoffmengenkonzentration  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ? Da die Schwefelsäure pro Molekül 2 Protonen frei setzt, ist folgendermaßen umzurechnen:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ (Äquivalentkonzentration)}$$

$$c(\text{H}^+) \text{ bzw. } c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Der pH-Wert beträgt folglich = 1.

Dieses einfache Berechnungsverfahren für pH-Werte hat allerdings seine Grenzen. So ist der pH-Wert einer sehr **stark verdünnten Säure**, etwa einer  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  HCl nicht 9, sondern etwa 7, weil deren starke Verdünnung die Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Teilchen des Wassers nicht mehr wesentlich beeinflusst, sondern die geringe Dissoziation des Wassers den pH-Wert allein bestimmt.

Bei **schwachen Säuren**, etwa der Essigsäure oder der Kohlensäure, ist dagegen die **Dissoziation** zu berücksichtigen. Wie dabei vorzugehen ist, zeigt die folgende Berechnung des **pH-Werts einer Essigsäure** mit  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Wendet man das Massenwirkungsgesetz (MWG) an, ergibt sich:

$$\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,76 \times 10^{-5} \quad [\text{Gl. 11-17}]$$

und damit zu ungefähr  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Da  $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  und  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  ist, wird  $c(\text{H}^+)^2 / 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  und  $c(\text{H}^+)^2 = 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ , daher  $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  und der pH-Wert = 3. Logarithmiert man die nach dem MWG aufgestellte Gleichung, erhält man:

$$\lg c(\text{H}^+) + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \lg K \quad [\text{Gl. 11-18}]$$

Weil  $-\log c(\text{H}^+) = \text{pH}$  und  $-\log K = \text{pK}$  gilt, ergibt sich auch

$$\text{pH} = \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} + \text{pK} \quad [\text{Gl. 11-19}]$$

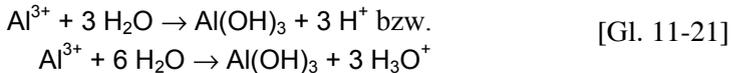
sowie

$$\text{pH} = \lg \frac{c(\text{Anion}^-)}{c(\text{Säure})} + \text{pK} \quad [\text{Gl. 11-20}]$$

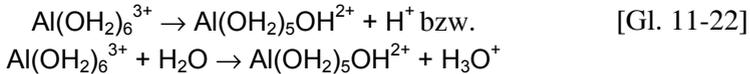
Diese Form wird als **Henderson-Hasselbalch'sche Gleichung** (nach Lawrence Joseph Henderson, 1878–1942 und Karl Albert Hasselbalch, 1874–1962) bezeichnet. Sie ist wichtig zur Berechnung der pH-Werte von Salz-/Säure-Gemischen, wie sie in **physiologischen Puffern** vorliegen. Setzt man die oben verwendeten Zahlen ein, so erhält man für die Essigsäure der Konzentration  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ :  $\text{pH} = \log c(10^{-3} \text{ mol L}^{-1})/c(10^{-1} \text{ mol L}^{-1}) + 5$  (genauerer Wert für pK bei  $25 \text{ }^\circ\text{C} = 4,85$ ) bzw. pH-Wert =  $-2 + 5 = +3$ . Eine Salzsäure derselben Konzentration  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  hätte bei einem pH-Wert von 1 demnach eine um zwei Zehnerpotenzen höhere  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration  $c(\text{H}^+)$  oder enthielte etwa 100-mal mehr  $\text{H}^+$ -Ionen als diese Essigsäure.

## 11.4 Kationensäuren und Anionenbasen

Am Phänomen der **Bodenversauerung** (Boden-Azidität) sind wesentlich Kationen wie  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  oder  $\text{Mn}^{2+}$  neben  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen beteiligt. Das  $\text{Al}^{3+}$ -Kation wirkt gegenüber Wasser als Säure und reagiert tatsächlich fast so sauer wie Essigsäure – ein eindrucksvolles Beispiel für eine **Kationensäure**. Sehr einfach lässt sich dies damit erklären, dass  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen bei der Reaktion mit Wasser unter Bildung von unlöslichem Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3$  den Wassermolekülen  $\text{OH}^-$ -Ionen entziehen, wobei Protonen übrig bleiben:



Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre, dass  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in wässriger Lösung immer in **hydratisierter Form** als  $\text{Al} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}^{3+} = \text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  vorliegen und in dieser Form leicht Protonen abgeben:



oder für den Fall von drei abgegebenen Hydronium-Ionen:



Das Calcium-Ion  $\text{Ca}^{2+}$  und das Magnesium-Ion  $\text{Mg}^{2+}$  sind im Vergleich zu den benannten Kationensäuren kaum in der Lage, dem Wasser  $\text{OH}^-$ -Ionen zu entziehen. Sie sind also höchstens sehr schwache Kationensäuren. Sie jedoch als basische Kationen zu bezeichnen, wie dies beispielsweise in älteren Lehrbüchern der Bodenkunde geschieht, ist nicht gerechtfertigt.

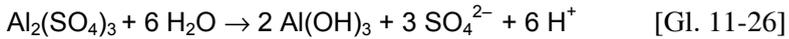
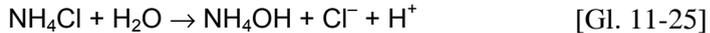
Betrachten wir nun nach den Kationensäuren noch kurz die **Anionenbasen**. Das Acetat-Ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  stellt wie alle Anionen schwacher organischer Säuren (vgl. Kapitel 8) eine recht starke Base dar, weil es dem Wasser  $\text{H}^+$ -Ionen entzieht, wobei  $\text{OH}^-$ -Ionen freigesetzt werden:



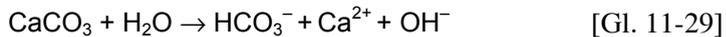
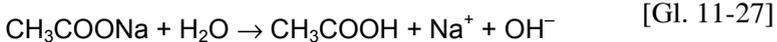
Weitere Beispiele für Anionenbasen sind das bereits vorgestellte Hydrogencarbonat-Ion  $\text{HCO}_3^-$  sowie das Carbonat-Ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , die dem Wasser sehr leicht  $\text{H}^+$ -Ionen entziehen oder solche abfangen. Die Anionen der starken Säuren Salzsäure  $\text{HCl}$ , Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ , Chlorid  $\text{Cl}^-$ , Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  und Nitrat  $\text{NO}_3^-$  sind nur sehr **schwache Anionenbasen**, weil sie dem Wasser kaum Protonen entziehen bzw. nur sehr wenig  $\text{OH}^-$ -Ionen freisetzen.

## 11.5 Hydrolyse

Salze können wie Säuren oder Basen wirken. Die Salze starker Säuren und schwacher Basen reagieren in wässrigen Lösungen **sauer**:



Entsprechend verhalten sich die Salze starker Basen und schwacher Säuren in wässrigen Lösungen **basisch**:



Starke Säuren und starke Basen neutralisieren sich in etwa, so dass ihre Lösungen neutral, das heißt, weder sauer noch basisch reagieren (Kapitel 9.3).

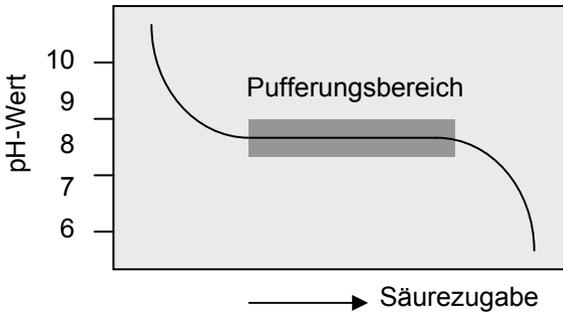
Bei der **Hydrolyse** kommt es zu Reaktionen zwischen den Ionen der Salze und dem Wasser, wobei sich die schwachen und wenig dissoziierten Säuren und Basen in **nicht dissoziierter Form** bilden und dabei in der Lösung die stark dissoziierten vorherrschen. Allerdings sollte man betonen, dass es sich auch hier um **chemische Gleichgewichtsreaktionen** handelt und das Gleichgewicht wie am Beispiel des Kalks  $\text{CaCO}_3$  sogar stark auf der linken Seite liegen kann. Das ist biologisch und ökologisch höchst bedeutsam, weil sonst keine festen Kalkformen in der Natur möglich wären. Man hätte, um dies besser zum Ausdruck zu bringen, statt des Zeichens  $\rightarrow$  für die Hinreaktion, die bei der Hydrolyse von Interesse ist, auch das Symbol  $\rightleftharpoons$  für Gleichgewichtsreaktionen verwenden können.

## 11.6 Pufferung

Im Bereich der Chemie und Physiologie erfolgt eine wirksame Pufferung durch geeignete Puffersubstanzen, die Protonen ( $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen) oder Hydroxid-Ionen  $\text{OH}^-$  aus wässrigen Lösungen abfangen (Abb. 11.3). Diese Bedingung erfüllen die Ionen schwacher Säuren und Basen.

Die für die Funktion von Zellen und Organismen, aber auch komplexer Ökosysteme wichtige Einstellung und Aufrechterhaltung eines bestimmten pH-Wertes erfolgt durch verschiedene Puffersysteme. Als Puffer können solche Stoffe wirken, die eine plötzliche Veränderung des pH-Wertes verhindern. Hierzu sind sowohl die Anionen schwacher Säuren als auch die Kationen schwacher Basen geeignet, weil sie gezielt  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen

wegfangen. Zur Pufferung kann man die Salze schwacher Säuren und/oder schwacher Basen oder die Mischungen von beiden einsetzen.



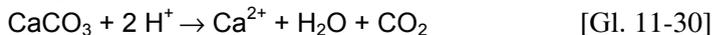
**Abb. 11-3.** Kurvenverlauf bei der Pufferung von Säure

Reaktionsbeispiele für Puffersubstanzen stellt die folgende Tabelle 11-7 dar:

**Tabelle 11-7.** Beispiele für Puffersubstanzen

$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{HCO}_3^-$	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
$\text{PO}_4^{3-}$	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{HPO}_4^{2-}$
$\text{NH}_3$	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{NH}_4^+$
$\text{Al}^{3+}$	+	$\text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{AlOH}^{2+}$
$\text{Fe}^{3+}$	+	$\text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{FeOH}^{2+}$
$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$

Kalkböden können die sauren Niederschläge nach folgender Reaktionsgleichung neutralisieren:



Bei der Neutralisation wird die Säure abgepuffert, der Kalk löst sich auf, die Säure wird als Kohlendioxid ausgetrieben und zunächst beseitigt. Dabei verarmt der Boden jedoch nicht selten an Calcium-Ionen  $\text{Ca}^{2+}$ . Dies kann im Zusammenhang mit Bodenversauerung und Waldschäden auch für andere Ionen (beispielsweise Magnesium  $\text{Mg}^{2+}$  oder Kalium  $\text{K}^+$ ) zutreffen. Kalk lösende Vorgänge treten in den Kalkgebieten auch in geologisch langen Zeiträumen auf und führen hier zu den höchst eindrucksvollen Karstphänomenen mit Tropfsteinhöhlen und unterirdischen Fließgewässern. Die erforderlichen Protonen stammen in diesem Fall aus der Lösung von Kohlenstoffdioxid im Niederschlagswasser.

## 11.7 Konzentrationsbestimmung durch Titration

Im Jahre 1830 hat Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850) die **Titrimetrie** oder **Maßanalyse** in die analytische Chemie eingeführt. Darunter versteht man ein quantitatives Messverfahren, bei dem man durch Zugabe von Lösungen bekannter Konzentrationen (**Titer-Lösung**) eines mit der Testlösung reagierenden Stoffes deren gelöste Stoffmenge ermittelt. Das Verfahren kann sowohl auf **Redox-Reaktionen** wie auf **Säure/Base-Reaktionen** angewendet werden, gestattet deshalb die Konzentrationsbestimmung von Reduktions- und Oxidationsmitteln ebenso wie die von Säuren und Basen. Beispiele zeigt die Übersicht in Tabelle 11-8. Die **molaren Massen** der angegebenen **Äquivalente** erhält man, wenn man die Zahlenwerte der Tabelle in Gramm angibt.

**Tabelle 11-8.** Beispiele maßanalytischer Reaktionen

Teilreaktion	Wertigkeit	Masse des Äquivalents
Säure/Base-Reaktionen		
HCl $\rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1	36,46
HNO <sub>3</sub> $\rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	1	63,02
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2	49,04
NaOH $\rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	1	40,00
Ba(OH) <sub>2</sub> $\rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2	85,68
Ca(OH) <sub>2</sub> $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2	37,05
Redox-Reaktionen		
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + 5 e <sup>-</sup> $\rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	5	31,61
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14 H <sup>+</sup> + 6 e <sup>-</sup> $\rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	2	49,03
I <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> $\rightarrow 2 \text{I}^-$	2	126,90
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup> + 6 e <sup>-</sup> $\rightarrow \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	6	29,32
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\rightarrow 2 \text{e}^- + 2 \text{CO}_2$	1	45,02
I <sup>-</sup> $\rightarrow \text{e}^- + \text{I}$	1	166,01
Fe <sup>2+</sup> $\rightarrow \text{e}^- + \text{Fe}^{3+}$	1	126,76

Das Titrationsverfahren beruht darauf, dass man exakt so viele Milliliter (mL) der Lösung eines Oxidationsmittels (Reduktionsmittels) bekannter Konzentration zu einer Testlösung mit Reduktionsmittel (Oxidationsmittel) fließen lässt, bis dieses vollständig oxidiert (reduziert) ist. Bei Säure/Base-Reaktionen gibt man so viele Milliliter (mL) einer bekannten Säure (Base) zu einer unbekannt Testlösung mit Base (Säure), bis die Neutralisation erfolgt ist. Die **Äquivalentkonzentration (Normalität)  $n$**  eines Reduktions- oder Oxidationsmittels bzw. einer Säure oder Base lässt sich aus der Stoffmenge  **$m$**  der Äquivalente des jeweils gelösten Stoffes und dem **Volumen  $V$**  der Lösung errechnen:

$$n = m V^{-1} \quad [\text{Gl. 11-31}]$$

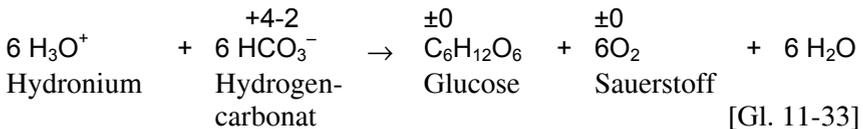
Dann ergeben sich  $n_1 = m_1/V_1$  und  $m_1 = n_1 \cdot V_1$  sowie  $n_2 = m_2/V_2$  bzw.  $m_2 = n_2 \cdot V_2$ . Für den Fall  $m_1 = m_2$  erhält man die für Redox-Reaktionen wie für Säure/Base-Reaktionen anwendbare Formel

$$n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2 \text{ bzw. } n_1 = n_2 \cdot V_2/V_1 \quad [\text{Gl. 11-32}]$$

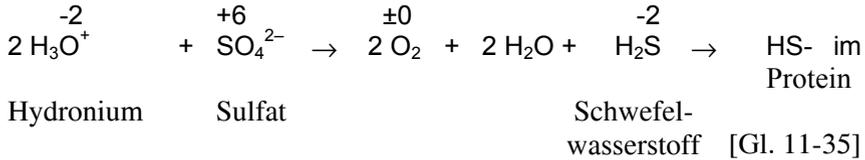
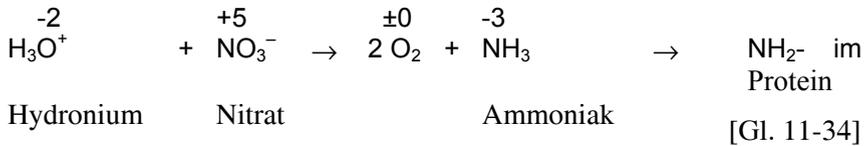
Ist darin beispielsweise die Konzentration  $n_1$  gesucht, lässt sie sich leicht errechnen, sobald  $V_1$  (Volumen der Testlösung),  $n_2$  (Konzentration der Titer-Lösung) und  $V_2$  (bei der Titration verbrauchtes Volumen) bekannt sind.

## 11.8 Redox- bzw. Säure/Base-Reaktionen in der belebten Natur

Photosynthese und Respiration, die in den Kapiteln 18 und 19 ausführlicher behandelt werden, lassen sich als Säure/Base-Reaktionen auffassen. Die Bruttoreaktionsgleichung der Photosynthese (van Niel-Gleichung, s. Kapitel 18) lässt sich auch in folgende Form fassen:



Die Formel lässt erkennen, dass die Photosynthese Kohlensäure und  **$\text{H}^+$ -Ionen** bzw.  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen **verbraucht** und sich zugleich die **Oxidationsstufen** des Kohlenstoffs und Sauerstoffs **ändern**. Mit Hilfe der Lichtenergie wird aber nicht nur Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$  assimiliert, sondern auch Stickstoff als Nitrat  $\text{NO}_3^-$  und Schwefel als Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$ :



Dabei wird ebenfalls **Säure verbraucht**, weil aus starken Säuren – nämlich der Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  und der Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – die Base Ammoniak  $\text{NH}_3$  und die sehr schwache Säure Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  entstehen. Die **Anschlussreaktionen** des Stoffwechsels mit der Aminosäure- und Proteinsynthese sind deshalb gleichzeitig **Entgiftungen**, weil schon leicht erhöhte Konzentrationen an  $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  für die Lebewesen toxisch sind. Bei der photosynthetischen Reduktion von Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  und Nitrat  $\text{NO}_3^-$  ändern sich die Oxidationsstufen von Stickstoff und Schwefel zusammen mit derjenigen des Sauerstoffs.

Beim respiratorischen Stoffabbau sind die Reaktionsgleichungen 11-33 bis 11-35 von rechts nach links zu lesen. Dabei entstehen dann wieder die starken mineralischen Ausgangssäuren, die Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  und die Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In Waldböden kann der oxidative Stoffabbau der Proteine zu einem starken **Versauerungsschub** führen, der maßgeblich auf die Bildung von Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  zurückzuführen ist. Der tierische und menschliche Organismus löst das Problem der Übersäuerung, indem er den anfallenden Stickstoff als Harnstoff oder Harnsäure und damit ohne Oxidation zur Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  ausscheidet. Anderenfalls wären die körpereigenen Puffersysteme überfordert mit der Folge einer Übersäuerung des Blutes (**Azidose**).

In biologisch-physiologischen Fließgleichgewichten lassen sich Redox-Reaktionen und Säure/Base-Reaktionen nicht voneinander trennen. Von besonderer praktisch-ökologischer Bedeutung ist beispielsweise, dass Stoffe wie Ammoniak zwar chemisch als Base wirken, aber in Ökosystemen zu einer starken Säure (Salpetersäure) umgewandelt werden. Ammoniak  $\text{NH}_3$  ist unter diesem Aspekt, obwohl es chemisch eine Base darstellt, als **Säurebildner** und somit als **acidogen** anzusehen. Die durch die **Photosynthese** unter **Säureverbrauch** reduzierten Nitrat  $\text{NO}_3^-$ - und Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen wirken demnach Basen bildend bzw. **basogen**.

## 11.9 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Erklären Sie den Unterschied zwischen der Stärke und der Konzentration einer Säure bzw. Base. Welche Beziehung besteht zwischen beiden Begriffen? Was hat eine schwache Base mit einem schwachen Reduktionsmittel gemeinsam? Erklären Sie anhand von Beispielen.
2. Begründen Sie im Hinblick auf Stichworte wie Biosphären-Versauerung, Entgiftung der Luft, Brennstoffe, Energie, Mineralisierung oder Stoffkreislauf, warum Photosynthese und Atmung die wichtigsten biologischen Prozesse sind.
3. Wie verändern sich die Oxidationsstufen von Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel bei Photosynthese und Atmung? Lassen sich diese Wechsel zyklisch formulieren?
4. Erklären Sie mit Hilfe von Reaktionsgleichungen, wo bei Atmung und Photosynthese Säure verbraucht und wo sie freigesetzt wird.
5. Sollte man das bei der Atmung freigesetzte Kohlenstoffdioxid, besser mit einer Lösung von Calciumhydroxid oder einem Indikator (z.B. Bromthymolblau) nachweisen? Erklären Sie mit Hilfe der zugehörigen Reaktionen (Carbonatfällung des Kohlenstoffdioxids und Reaktion des Kohlenstoffdioxids mit Wasser).
6. Welche Konzentration hatte eine Natronlauge, wenn man 6 mL einer Schwefelsäure  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  braucht, um 24 mL dieser Natronlauge zu neutralisieren?
7. 50 mL einer Lösung von Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  werden unter Zugabe von Schwefelsäure mit 10 mL einer Kaliumpermanganat-Lösung der Konzentration  $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  titriert (Redox-Reaktion). Wie groß war die Konzentration an Schwefelwasserstoff in  $\text{mol L}^{-1}$  angegeben? Formulieren Sie die Redox-Reaktion, wenn Schwefelwasserstoff zu Sulfat oxidiert und Permanganat zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert wird.
8. Wie groß ist der pH-Wert einer Calciumhydroxid-Lösung der Konzentration  $c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  – vollständige Dissoziation vorausgesetzt?
9. Wie groß ist der pH-Wert extrem verdünnter Säuren der Konzentrationen  $10^{-12}$  und  $10^{-24} \text{ mol L}^{-1}$ ? Wie könnte man sie ausgehend von Lösungen der Konzentration  $1 \text{ mol L}^{-1}$  herstellen?
10. Welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede bestehen zwischen den Säure-Base-Konzepten von Brønsted, Lewis und Usanovich?
11. Wann muss die Henderson-Hasselbalch'sche Gleichung verwendet werden? Geben Sie ein weiteres Beispiel.

12. Was versteht man unter einem Potenzial? Welche Gemeinsamkeiten bestehen zwischen dem Elektropotenzial, dem Wasserpotenzial und dem Potenzial im Gravitationsfeld? Recherchieren Sie anhand der weiterführenden Literatur.
13. Was versteht man allgemein unter einem Puffer und unter einem Säurepuffer im Besonderen? Erklären Sie anhand von Beispielen.
14. Nennen sie ein korrespondierendes Redox-Paar aus der Photosynthese und Atmung (Kapitel 18 und 19) und vergleichen Sie mit dem  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ -System. Worin bestehen die Gemeinsamkeiten und Unterschiede?
15. Warum reduziert Zink Kupfer-Ionen, aber nicht Kupfer Zink-Ionen? Erklären Sie mit der Spannungsreihe.

## Organische Kohlenstoffverbindungen

Bis in das 17. Jahrhundert war es üblich, die in der Natur vorkommenden Stoffe entsprechend ihrer Herkunft als mineralische, pflanzliche und tierische Substanzen zu unterscheiden. Im 18. Jahrhundert grenzte man die mineralischen Stoffe als „unorganisierte Körper“ von den „organisierten Körpern“ aus Pflanzen oder Tieren ab. Erst im 19. Jahrhundert ersetzte man den Begriff „Körper“ durch Substanz oder Verbindung und nannte die stofflichen Komponenten organismischer Herkunft „organische Verbindungen“. Heute ist es in den Medien fallweise üblich, von „chemischen Substanzen“ zu sprechen, was allerdings einen Pleonasmus darstellt.

Erst in der fortgeschrittenen Neuzeit begann man damit, auch bestimmte Stoffe aus natürlichen Verbindungsgemischen organismischer Herkunft gezielt zu isolieren und möglichst rein darzustellen. Der schwedische Chemiker und Apotheker Karl Wilhelm Scheele (1742–1786) gewann beispielsweise reine Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und Oxalsäure aus üblichen Lebensmitteln und versuchte, ihre Zusammensetzung durch Verbrennung mit anschließender Analyse von Art und Menge der Verbrennungsprodukte zu bestimmen. Die meisten dieser aus der Natur bzw. aus Organismen gewonnenen Verbindungen bestanden danach aus nur wenigen Elementen in relativ unübersichtlichen, damals noch weitgehend unverstandenen Massenverhältnissen. Der schwedische Chemiker Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) betonte gemeinsame Merkmale dieser Stoffe wie geringe Wärmebeständigkeit und Brennbarkeit und nannte sie „organisch“, weil sie allesamt aus Lebewesen stammten und nach damaliger Einschätzung auch nur von lebenden Systemen aufgebaut werden können. Damit war das Teilgebiet der organischen Chemie begründet. Aber schon 1828 stellte der deutsche Chemiker Friedrich Wöhler (1800–1882) aus der anorganischen Verbindung Ammoniumisocyanat ( $\text{NH}_4\text{OCN}$ ) die als organisch aufgefasste Substanz Harnstoff ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ , Diamid der Kohlensäure) her. Damit fiel erstmals die bis dahin als grundsätzlich empfundene Schranke zwischen anorganischer und organischer Chemie, zumal in der Folgezeit immer häufiger organische Verbindungen aus anorganischen oder auch auf synthetischem Wege hergestellt wurden – im Jahre 1845 beispielsweise die Essigsäure aus ihren Elementen C, H und O.

## 12.1 Organische Chemie und Biochemie sind nicht identisch

Nachdem nunmehr Gewissheit darüber bestand, dass alle „organischen“ Verbindungen Kohlenstoff enthalten und sich durch gemeinsame Besonderheiten von Aufbau und Reaktionen auszeichnen, behielt man die Bezeichnung **Organische Chemie** für die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bei. Der genauere Begriffsumfang der Organischen Chemie ist heute jedoch zu modifizieren. Auf der Erde und selbst im Weltraum gab es nach den Ergebnissen der präbiotischen Chemie bzw. Astrochemie komplexere organische Kohlenstoffverbindungen schon lange vor dem Auftreten lebender Zellen und damit völlig unabhängig von Organismen. Andererseits hat die moderne Polymerenchemie eine Vielzahl „organischer“ C-Verbindungen entwickelt, die so in der Natur oder in Organismen nicht vorkommen und somit „Kunststoffe“ darstellen.

In fast allen Organismen sind auch Verbindungen struktur- bzw. prozessintegriert sind, die typischerweise nicht in die Arbeitsgebiete der Organischen Chemie fallen, darunter die biogenen Eisenoxide (Ferrohydrit, Magnetit) in magnetotaktischen Bakterien oder die mit Metalloxiden verstärkten Raspelungen mancher Weichtiere (Polyplacophora). Hierher gehören ferner die zarten gläsernen Zellwände der Kieselalgen (Diatomeen, Klasse Bacillariophyceae), in denen die Kieselsäure als amorphes, polymeres  $\text{SiO}_2(\text{OH})_{4-2n}$  vorliegt. Ferner ist zu denken an Biominerale in den Exoskeletten von Schnecken und Muscheln (Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  als Calcit, Aragonit oder Vaterit) sowie an die Calciumphosphate im Endoskelett (Knochen und Zähne) der Wirbeltiere, überwiegend deponiert als Hydroxylapatit  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$  oder Fluorapatit  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ . Viele organismische Verbindungen enthalten essenzielle Metalle. Beispiele sind das Zink im Enzym Carboanhydrase, das Eisen im Blutfarbstoff Hämoglobin oder das Cobalt im Coenzym (Vitamin)  $\text{B}_{12}$ . Diese und weitere „mineralische Komponenten“ fallen in das Arbeitsgebiet der Bioorganischen Chemie und sind somit auch Gegenstand der Biochemie.

Da sich das Methodenrepertoire der (Organischen) Chemie bei der Gewinnung, Isolierung, Strukturaufklärung und Synthese von Naturstoffen aus Organismen als außerordentlich erfolgreich erwies, begann man konsequenterweise bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts auch damit, typische Lebenserscheinungen mit chemischen Mitteln zu erforschen und zu beschreiben. Soweit hierbei stoffliche Abläufe in Lebewesen oder ihren Strukturbestandteilen Gegenstand der Betrachtung sind und charakteristische Lebenserscheinungen mit den methodisch-formalen Möglichkeiten der Chemie auf molekularer Basis kausal erklärt werden, wird die Organische Chemie zu einer grenzüberschreitenden Wissenschaft mit breiter

thematischer Überlappung zur Biologie, Medizin und Pharmazie. Bei diesen Blickachsen und Problemstellungen spricht man zutreffender von **Physiologischer Chemie** oder Biologischer Chemie bzw. einfach von **Biochemie**. Eine genaue inhaltliche Abgrenzung zur **Molekularbiologie**, die lange Zeit wesentliche Impulse aus der modernen Genetik erfuhr, ist heute nicht mehr möglich.

## 12.2 Organische Stoffe sind Kohlenstoffverbindungen

Während anorganische (Natur-)Stoffe wie die Mineralien der Erdkruste praktisch alle Elemente des Periodensystems verwenden, beteiligen sich am Aufbau organischer Verbindungen außer Kohlenstoff (C) nur relativ wenige weitere Elemente, darunter in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N), ferner Phosphor (P), Schwefel (S) und einige Halogene. Trotz dieses stark eingeschränkten Elementspektrums sind weitaus mehr organische als anorganische Stoffe bekannt: Das Zahlenverhältnis beträgt derzeit ungefähr 5000:1. Diese enorme Vielfalt organischer Stoffe erklärt sich aus den besonderen Eigenschaften des Kohlenstoffatoms, über die andere Elemente (darunter Silicium aus der gleichen Gruppe) nicht oder nur in minderm Maße verfügen.

Gerade die Kohlenstoffatome können sich nahezu unbegrenzt mit sich selbst verbinden und dabei Ketten, Ringe oder andere dreidimensionale Strukturen (z.B. komplexe Gitter: Fullerene) aufbauen. Weil für die Bildung von Kohlenstoffionen ( $C^{4+}$  oder  $C^{4-}$ ) außerordentlich hohe Energiebeträge aufzuwenden wären, verbinden sich C-Atome bereitwillig mit sich selbst (C–C) oder Atomen anderer Elemente (z.B. C–H) eher durch Atombindungen. Diese stellen reine **kovalente Bindungen** (Elektronenpaarbindungen; Kapitel 8) dar. Unter Standardbedingungen sind C-C- oder C-H-Bindungen ziemlich beständig: Die durchschnittliche Bindungsenergie in einer C-C-Bindung beträgt  $339 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , bei einer C-H-Bindung  $410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Nur der Kohlenstoff (Gruppe 14) ist zu dieser Kettenbildung befähigt, weil er im Periodensystem eine Sonderstellung einnimmt: Während das Methanmolekül  $\text{CH}_4$  neutral ist, stellt eine einfache Verbindung des Elementes Bor (Gruppe 13) wie das Bortrifluorid  $\text{BF}_3$  eine Lewis-Säure (mit  $e^-$ -Lücke) dar, eine solche des Stickstoffs (Gruppe 15) wie der Ammoniak  $\text{NH}_3$  eine Lewis-Base (mit einsamem  $e^-$ -Paar) dar. Allein aus elektrostatischen Gründen sind daher BF- und NH-Ketten instabil.

In Formelbildern organischer Verbindungen stellt man das gemeinsame, bindende Elektronenpaar üblicherweise durch einen einfachen Strich (Valenzstrich) zwischen den gebundenen Atomen dar (Strich-, Valenz- oder

Strukturformel). Soweit es die Valenzverhältnisse zulassen, können zwischen zwei bindenden Atomen auch zwei oder (höchstens) drei Elektronenpaare bestehen (Tabelle 12-1).

**Tabelle 12-1.** Beispiele für Elektronenpaar-Bindungen und Bindungslängen (in pm bzw. nm) in organischen Verbindungen

Einfachbindungen	Doppelbindungen	Dreifachbindungen
$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array} & \begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array} & \begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{N}- \\   \quad   \\ \quad \quad \text{H} \end{array} \end{array}$	$-\text{C}=\text{C}- \quad -\text{C}=\text{O}$	$-\text{C}\equiv\text{C}- \quad \text{C}\equiv\text{O}^1$
155 pm (0,155 nm)	134 pm (0,134 nm)	120 pm (0,120 nm)

<sup>1</sup> Kohlenstoffmonoxid ist mit dem dreibindig eingebauten Sauerstoff eine Ausnahme. Normalerweise hat Sauerstoff nur 2 Valenzen

### 12.3 Alkane bilden die Basis der Biomoleküle

Da sich nahezu beliebig viele Kohlenstoffatome miteinander verknüpfen können, erhält man eine große Anzahl gerader oder verzweigter Kohlenstoffketten. Sofern die C-Atome ausschließlich durch Einfachbindungen verbunden sind und nur Wasserstoff alle übrigen vorhandenen Valenzen einnimmt (absättigt), erhält man als Ausgangsgruppe die gesättigten Kohlenwasserstoffe oder **Alkane** (Paraffine). Sie sind vergleichsweise reaktionsträge. Stammverbindung ist das tetraedrische Methan  $\text{CH}_4$  (Tabelle 12-2). Der Winkel zwischen den einzelnen Bindungen beträgt jeweils  $109,5^\circ$ , die Bindungslänge 154 pm (0,154 nm). Durch schrittweisen Einbau weiterer C-Atome unter ständiger Kettenverlängerung sind andere Kohlenwasserstoffe abzuleiten.

**Tabelle 12-2.** Systematik der organischen Stoffklassen

Organische C-Verbindungen					
Acyclische Verbindungen mit C-Ketten		Cyclische Verbindungen mit Ringen			
gesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkane	ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkene und Alkine	Carbocyclen		Heterocyclen	
		gesättigt	ungesättigt	gesättigt	aromatisch
		Alicyclen	Aromaten		

Um das Methanmolekül zu erweitern, muss jedoch ein Valenzelektron (durch Entfernung eines Wasserstoffatoms) zur Verfügung stehen. Anstelle eines vollständigen Methanmoleküls  $\text{CH}_4$  wird also nur ein was-

serstoffärmerer Rest ( $-\text{CH}_3 = \text{Methyl-Rest}$ ) verwendet. Zwei Methyl-Reste ergeben somit als nächste Alkanverbindung das Ethan (veraltete Schreibweise: Äthan).

Aus allen Alkanen lassen sich durch formale Wegnahme eines Wasserstoffatoms die entsprechenden **Alkyl-Reste** bilden. Für die Bildung eines Alkans mit 3 C-Atomen aus Ethan oder weiterer Mitglieder dieser Stofffamilie ist nunmehr nur noch der Einbau einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe erforderlich.

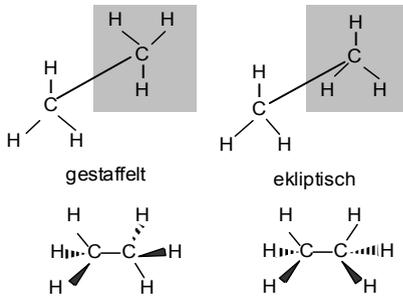
Auf diese Weise entsteht die homologe Reihe der offenkettigen Alkane (gesättigte Kohlenwasserstoffe) mit der allgemeinen Summenformel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , die sich jeweils nur um einen gleich bleibenden Baustein (nämlich die Methylen-Gruppe  $-\text{CH}_2-$ ) unterscheiden (Tabelle 12-3).

**Tabelle 12-3.** Formel- bzw. Strukturbilder einfacher Alkane

Summenformel	Valenzformel	Kugel-Stab-Modell	Kalotten-Modell
$\text{CH}_4$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{HCH} \\ \text{H} \end{array}$		
$\text{C}_2\text{H}_6$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{ bzw. } \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$		

Die Valenzen der beteiligten wenigen Elemente geben einfache Bauregeln organischer Moleküle vor. Daher lassen sich die vollständigen Strukturformeln teilweise abkürzen, indem man die Valenzstriche weglässt und die an jedem C-Atom gebundenen H-Atome summiert: Aus der Strukturformel für Ethan ergibt sich so die **Gruppenformel**  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  bzw.  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ . Durch einfaches Zusammenzählen aller beteiligten Atome erhält man daraus eine Summenformel wie die oben benannte allgemeine Alkanformel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (Tabelle 12-4).

Im Ethan sind die beiden C-Atome durch eine  $\sigma$ -Bindung verknüpft. Aus der möglichen freien Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppen um diese C–C-Bindung ergeben sich verschiedene räumliche Anordnungen, die man Konformere nennt und für die es verschiedene Darstellungsmöglichkeiten gibt, beispielsweise die Sägebock-Projektion. Eine weitere Darstellung ist die ebenfalls gezeigte Stereo-Projektion, bei der man das Molekül exakt von der Seite anschaut. Nur die durchgezogenen Linien liegen dann in der Papierebene. Keilförmig dargestellte Linien weisen nach vorne, gestrichelte Bindungen liegen hinter der Papierebene.

**Tabelle 12-4.** Homologe Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Alkane)

Summenformel	Gruppenformel	Name	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	Alkyl
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	Methan	-184	-164	Methyl-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Ethan	-171,4	-93	Ethyl-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Propan	-190	-45	Propyl-
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Butan	-135	-0,5	Butyl-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Pentan	-130	36	Pentyl-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	Hexan	-93,5	68,7	Hexyl-
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	Heptan	-90	98,4	Heptyl-
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	Octan	-57	126	Octyl-
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	Nonan	-53,9	150,6	Nonyl-
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	Decan	-32	173	Decyl-
...					
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -CH <sub>3</sub>	Eicosan	37	-	Eicosyl-

Die niederen Alkane (Methan bis Butan) sind bei Zimmertemperatur gasförmig; Propan oder Butan sind daher nur unter stark erhöhtem Druck in besonderen Behältern als „Flüssiggas“ aufzubewahren. Die mittleren Alkane (Pentan bis Nonan), Hauptbestandteile des Benzins, sind bei Zimmertemperatur flüssig, leicht flüchtig und brennbar. Die höheren Alkane (>Decan) sind unter diesen Bedingungen ölig oder fest, beispielsweise die Fraktion C<sub>10</sub> bis C<sub>16</sub> für Motorenöl oder >C<sub>16</sub> im Kerzenparaffin. Bei allen Alkanen liegt das spezifische Gewicht unter dem von Wasser. Als unpolare Verbindungen sind sie in Wasser nicht löslich, sondern nur in anderen **unpolaren Lösemitteln**. Dennoch können sie sich mit Wasser mischen und schon in geringer Menge riesige Wassermengen verunreinigen.

## 12.4 Benennung von Alkanen und anderen organischen Verbindungen

Bei der Ableitung der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe wurde jeweils ein endständiger Wasserstoff durch die gleich bleibende Baugruppe  $-\text{CH}_3$  (Methyl-Gruppe) ersetzt. Atome oder Atomgruppen, die einen Wasserstoff an einem Alkan ersetzen, nennt man **Substituenten**. Den Vorgang selbst bezeichnet man als Substitution (vgl. Kapitel 12.9.2). Führt man die Substitution eines mittenständigen Wasserstoffatoms durch, erhält man verzweigte Alkane.

Eine einfache Überlegung zeigt nun, dass für Butan und alle höheren Alkane der homologen Reihe mehrere Strukturalternativen mit Verzweigungen durch Methyl-Gruppen möglich sind, ohne dass sich dadurch die Summenformel  $\text{C}_2\text{H}_{(2n+2)}$  ändern würde. Diese Verbindungen sind (struktur-)isomer. Die folgende Tabelle 12-5 zeigt als Formelbeispiele die drei möglichen isomeren Pentane und ihre Benennung:

**Tabelle 12-5.** Isomere Pentane

Formelbild	Substanznamen	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -Pentan	-129,7	36,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Methyl-butan <i>iso</i> -Pentan Isopentan	-158,6	27,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-Dimethyl-propan <i>neo</i> -Propan Neopropan	-20,1	9,5

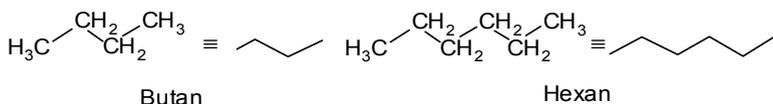
Zur Kennzeichnung unverzweigter Alkane stellt man dem Substanznamen oft ein *n*- (für normal) voran. Die Vorsilbe Iso- oder *iso*- kennzeichnet eine Verzweigungsstelle vom Typ  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$  am Kettenende: 2-Methylbutan könnte man danach auch als ***iso*-Pentan** bezeichnen. Die Vorsilbe Neo- oder *neo*- verwendet man für endständige Verzweigungen vom Typ  $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$  wie im Fall von 2,2-Dimethylpropan = ***neo*-Propan**.

Je länger die Kohlenstoffkette, um so höher ist die Anzahl von Verbindungen, die zwar die gleiche Summen-, aber eine unterschiedliche Strukturformel aufweisen und folglich **isomer** sind. Die Isomerenzahl wächst rasch an – vom Hexan sind es 5, vom Heptan 9, vom Hexan 75 und vom Pentadekan ( $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ ) bereits 4347.

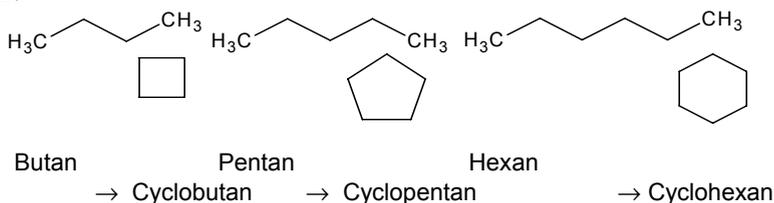
Um Moleküle nach den Vorschriften der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, **Genfer Nomenklatur**) eindeutig (rationell) zu benennen, verfährt man folgendermaßen:

- Man sucht die längste im Molekül vorhandene unverzweigte Kohlenstoffkette auf und leitet davon den Substanznamen ab (beispielsweise -pentan).
- Dann nummeriert man deren C-Atome (gedanklich) durch und fügt in den Namen die Verzweigungsstelle und die beteiligte Alkylgruppe ein (beispielsweise 2-Methyl-pentan).
- Die Nummerierung erfolgt von einem Ende her so, dass die Verzweigungsstellen möglichst **niedrige Nummern** erhalten.
- Enthält ein verzweigter Kohlenwasserstoff als Substituenten mehrere gleichartige Alkyl-Gruppen, gibt man dies durch Verwendung entsprechender Vorsilben (di für zwei, tri für drei oder tetra für vier) an. Im obigen Beispiele zeigt dies die Verbindung 2,2-Dimethyl-propan.
- Bei verschiedenartigen Substituenten als Seitenketten ordnet man diese im Substanznamen **alphabetisch** (Ethyl- vor Methyl- usw.).
- Sind die Seitenketten ihrerseits verzweigt, gibt man deren Substituenten in Klammern mit eigener Zählung der Verzweigungsstelle(n) an. Beispiel: 2-Ethyl-3-methyl-4-(2,2-dimethyl)-propyl-octan.
- Zahlenangaben in Substanzbezeichnungen werden ohne Zwischenraum geschrieben, aber mit Bindestrich (**Divis**, nicht mit Gedankenstrich) an die Wortstämme angefügt. Zur besseren Erkennbarkeit wird der Name der Stammverbindung (meist) ebenfalls durch ein Divis abgetrennt: 3,4-Dimethyl-pentan.
- Ein Großbuchstabe steht nur am Beginn des Substanznamens. Alle weiteren Bauglieder werden in Kleinbuchstaben geschrieben: Eisen(II,III)-oxid; 6,7-Diethoxy-1-(3',4'diethoxybenzyl)-isochinolin.
- In Strich- und Gruppenformeln schreibt man die Einfachbindungen im Allgemeinen mit Trennstrichen (Divis) und nur zur besonderen Hervorhebung mit Gedankenstrichen. Zwischen den Baugruppen wird kein Leerzeichen verwendet:  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ .

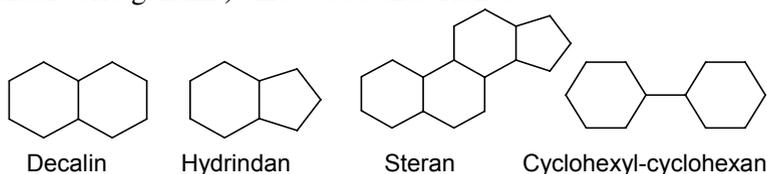
Für die übersichtliche Formeldarstellung komplexerer Kohlenwasserstoffe oder davon abgeleiteter Verbindungen ist eine noch weiter vereinfachende Darstellungsweise (= **Skelettformel**) möglich. Darin verwendet man für eine C-C-Einfachbindung lange Striche. An jedem Knick ist eine -CH<sub>2</sub>-Gruppe (Methylen-Gruppe) zu denken, während das Ende eines Striches immer einer Methyl-Gruppe (-CH<sub>3</sub>) entspricht. Sind als Substituenten andere Elemente als C und H enthalten, werden diese immer mit ihrem jeweiligen Elementsymbol dargestellt.



Kohlenwasserstoffe mit 4 und mehr C-Atomen bilden auch ringförmige C-Gerüste – die **Cycloalkane** oder **alicyclischen** (= **aliphatischen**) Kohlenwasserstoffe. Im vereinfachten Formelbild werden diese Ringe meist als ebene Gebilde dargestellt. Tatsächlich sind sie jedoch gewinkelt und entgegen damit der Ringspannung. Das planare Cyclopentan hat Bindungswinkel von  $108^\circ$  und steht somit nur unter geringer Ringspannung. Im gewinkelten Cyclopentan beträgt der ideale Bindungswinkel für den spannungsfreien Zustand je  $109,5^\circ$ . Auch ein stark gespanntes Cyclopropan ist bekannt.



Außer Einfachringen wie Cyclopentan oder Cyclohexan sind auch **kondensierte Ringsysteme** wie Decalin (2  $\text{C}_6$ -Ringe), Hydrindan (1  $\text{C}_6$ - und 1  $\text{C}_5$ -Ring) oder Steran (4  $\text{C}_6$ -Ringe) von Bedeutung. Alicyclische (gesättigte) Ringsysteme spielen neben den ungesättigten Ringverbindungen in der Natur als Bausteine zahlreicher organischer Stoffe (früher zum Teil Sekundärstoffe genannt) eine bedeutende Rolle.



Das aus mehreren kondensierten Ringen bestehende Steran-Gerüst liegt formal beispielsweise den zahlreichen in der Natur vorkommenden Steroid-Verbindungen (Steroidglykoside, Steroidalkaloide, Steroidhormone u.a.) zugrunde, wobei auch Verbindungen mit vier  $\text{C}_6$ -Ringen vorkommen. Diese leiten sich biosynthetisch nicht von den Cyclo-Alkanen ab, sondern sind komplexe Derivate des Terpen-Stoffwechsels. Cyclohexyl-cyclohexan stellt eine so genannte verbrückte Ringstruktur dar.

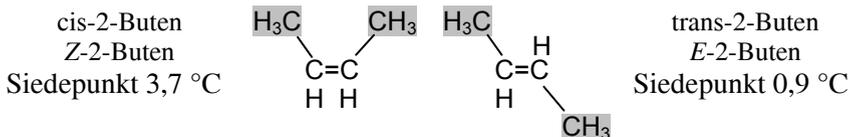
## 12.5 Alkene und Alkine sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffverbindungen, die in ihren Molekülen zwischen einzelnen C-Atomen Mehrfachbindungen aufweisen, nennt man **ungesättigt**. Sind Doppelbindungen vorhanden, heißen die entsprechenden Stoffe **Alkene** (früher Olefine), enthalten sie Dreifachbindungen, spricht man von **Alkinen**. Auch sie bilden jeweils eine **homologe Reihe** mit einer oder mehreren Mehrfachbindungen. Anzahl und Lage (Ausgangsatom) der Mehrfachbindungen in der Kohlenstoffkette bringt man im rationellen Verbindungsnamen analog zur Bezeichnung von Verzweigungsstellen zum Ausdruck. Einige Beispiele zeigt Tabelle 12-6:

**Tabelle 12-6.** Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkene und Alkine)

Substanzname	Formelbild
Ethen (früher: Ethylen bzw. Äthylen)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
2-Buten	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
1,3-Butadien	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Ethin (früher: Acetylen)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
1-Propin	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$
5-Methyl-1-hexin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$

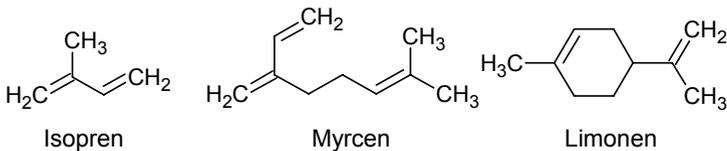
Im Ethen-Molekül ist wegen der Doppelbindung die Lage der beiden Kohlenstoffatome fixiert – eine beliebig freie Drehung (Rotation) um die C=C-Bindung ist im Unterschied zur Einfachbindung C–C nicht mehr möglich. Für das 2-Buten sind daher zwei verschiedene Strukturformeln möglich, je nachdem ob die beiden endständigen Methyl-Gruppen im Molekül auf der gleichen Seite der Doppelbindung liegen oder nicht. Man spricht in solchen Fällen von geometrischer Isomerie, Konfigurationsisomerie oder **cis/trans-Isomerie**.



Oftmals unterscheiden sich die Konfigurationsisomere in ihren physikalischen Eigenschaften. Außer der cis/trans-Benennung mit 1,2-disubstituierter Doppelbindung hat man weitere Benennungsmöglichkeiten entwickelt, um auch komplexer substituierte Moleküle genau bezeichnen

zu können, darunter das **Z/E-Verfahren**, wobei *Z* (von zusammen) im einfachsten Fall der *cis*-Konfiguration entspricht, *E* (von entgegengesetzt) der *trans*-Alternativen. Für die biologische Aktivität beispielsweise von biologischen Signalstoffen spielt die Isomerie eine bedeutende Rolle. Ein weiteres Beispiel liefern die Dicarbonsäuren: Die Fumarsäure (*trans*-Isomer) ist eine wichtige Station im Tricarbonsäurezyklus (vgl. Kapitel 19), während die Maleinsäure (*cis*-Isomer) vom nachgeschalteten Enzym nicht umgesetzt werden kann.

**Alkene** sind in der Natur weit verbreitet, beispielsweise in der wichtigen Naturstoffgruppe der **Isoprenoide**, die aus dem 5C-Grundkörper Isopren = 2-Methyl-1,3-butadien zusammengesetzt sind. Zwei Isopren-Einheiten bilden die Terpene ( $C_{10}H_{16}$ ), die entweder offenkettig wie das Myrcen oder zyklisiert wie das Limonen sein können. Aus zwei Terpenen erhält man die Diterpene ( $C_{20}H_{32}$ ), zu denen beispielsweise Vitamin A (Retinol) gehört. Die als pflanzliche Plastidenpigmente bedeutsamen Carotenoide wie  $\beta$ -Caroten, Lutein oder Fucoxanthin weisen allesamt das Grundgerüst der Tetraterpene ( $C_{40}H_{64}$ ), auf.

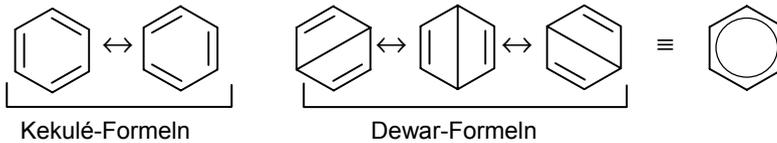


## 12.6 Aromaten sind besondere Kohlenstoffringe

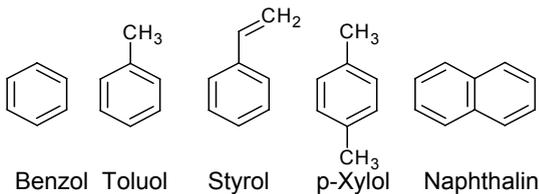
Schon lange sind natürliche Stoffe bekannt, die wie Vanillin, Cumarin (Waldmeister) oder Zimtaldehyd besondere Aromaqualitäten aufweisen und mithin als aromatische Verbindungen bezeichnet wurden. Aus solchen Naturstoffen ließen sich einfachere Verbindungen wie Anilin, Benzoesäure oder Zimtsäure herstellen. Ihre Struktur blieb jedoch lange unklar. Erst vor wenig mehr als 100 Jahren erkannte man, dass diese aromatischen Verbindungen fast immer einen festen Baustein von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, der auch den von Michael Faraday 1825 im Leuchtgas entdeckten Kohlenwasserstoff Benzol (Benzen) kennzeichnet. Erst August Kekulé von Strahowitz (1829–1896) fand 1865 eine passende strukturelle Lösung und schlug für die Kohlenstoffe im Benzol (Benzen, 1,3,5-Cyclohexen) eine ringförmige Anordnung vor.

Die danach benannten **Kekulé-Formeln** des Benzolmoleküls mit je drei Doppelbindungen geben den tatsächlichen Zustand der Elektronen jedoch nicht unbedingt zutreffend wieder, sondern halten lediglich Grenz- bzw. Zwischensituationen (Mesomerien) fest: Im ungesättigten Benzolring sind

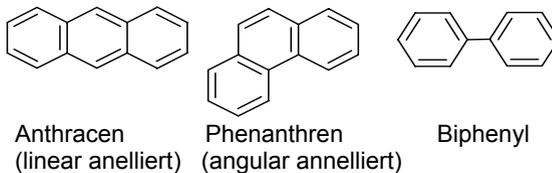
alle sechs Kohlenstoffatome durch Einfachbindung verknüpft und liegen mit den Wasserstoffatomen in der gleichen Ebene, während die übrigen sechs Valenzelektronen ( $\pi$ -Elektronen; vgl. Kapitel 8) unter- und oberhalb des Ringes verteilt sind (delokalisiertes Elektronensystem). Dennoch benutzt man zur vereinfachten Schreibweise von Benzol und seinen Derivaten meist die Kekulé-Formel statt der Dewar-Strukturen oder verwendet zur Andeutung der delokalisierten Elektronen ein Sechseck mit eingeschlossenem Kreis:



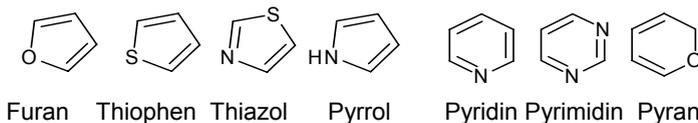
Einige wichtige Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die einen oder mehrere Alkylreste oder funktionelle Gruppen tragen können, sind:



In aromatischen Kohlenwasserstoffen (Arene) können ebenso wie bei den alicyclischen auch mehrere Ringe miteinander verbunden sein und kondensierte Ringsysteme bilden:

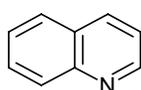


Ähnlich wie die (aliphatischen) Cycloalkane können die aromatischen Ringe neben Kohlenstoffatomen auch andere Atome enthalten – sie bilden dann die Gruppe der **aromatischen Heterocyclen**. Einige von ihnen sind die Stammverbindungen funktionell bedeutender Biomoleküle:

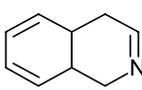


Von den 5-gliedrigen Heterocyclen ist unter anderem die Verbindung Pyrrol von besonderem Interesse. Ein aus vier Pyrrolkernen bestehendes **Tetrapyrrol**-System (= Porphyrin-Ring) tritt in zahlreichen Biomolekülen auf, beispielsweise im Häm des Blutfarbstoffs Hamoglobin, im Chlorophyll, in den Cytochromen sowie im Vitamin B<sub>12</sub> (Cyanocobalamin).

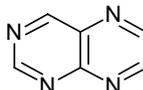
Chinolin und Isochinolin sind die Ausgangsverbindungen pharmakologisch bedeutender **Alkaloid**-Familien. Vom Purin, das formal betrachtet aus einem Pyrimidin- und einem Imidazol-Ring besteht, leiten sich die Genussmittelalkaloide Coffein (Kaffee), Theophyllin (Tee) und Theobromin (Kakao) ebenso ab wie die Nucleobasen Adenin und Guanin. Pteridin ist in den Flügelpigmenten vieler Schmetterlinge enthalten.



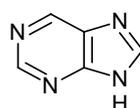
Chinolin



Isochinolin



Pteridin



Purin

## 12.7 Funktionelle Gruppen bestimmen die Reaktivität

Reine Kohlenwasserstoffe zeigen zwar schon eine beachtliche Strukturvielfalt, doch kommt der enorme Typenreichtum organischer und gerade auch der biologisch bedeutsamen Verbindungen tatsächlich erst durch die Einfügung so genannter funktioneller Gruppen als Substituenten zustande.

**Tabelle 12-7.** Wichtige in Biomolekülen vorkommende funktionelle Gruppen

Funktionelle Gruppe	Bezeichnung als		Beispiele/Stoffklasse
	Vorsilbe	Nachsilbe	
-OH	Hydroxy-	-ol	Alkohole, Phenole
-NH <sub>2</sub>	Amino-	-amin	Amine, Aminosäuren
-SH	Sulphydryl-	-thiol	Mercaptane, S-haltige Aminosäuren
=O	Oxo-	-al (Aldehyde) -on (Ketone)	Carbonyle
=NH	Imino-	-imin	Imine
-COOH, -COO <sup>-</sup>	Carboxy-	-carbonsäure	Carbonsäuren
-CN	Cyano-	-nitril	Nitrile
-NO <sub>2</sub>	Nitro-	-	Nitroverbindungen
-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Phospho-	-phosphat	Phosphatester

Darunter versteht man Atomgruppen, in denen Fremdatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder wenige andere mit Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen polare (und somit reaktionsfreudigere) Atombindungen bilden und das reaktive Verhalten der betreffenden Verbindungen bestimmen. Tabelle 12-7 listet einige für Biomoleküle relevante funktionelle Gruppen und deren Struktur auf.

## 12.8 Biologisch wichtige Stoffklassen

Die folgende Ableitung einiger einfacher sauerstoffhaltiger Verbindungen (= Kohlenwasserstoffe mit O-haltigen funktionellen Gruppen) ist rein formal und beschreibt damit nicht den experimentellen oder natürlichen Weg, auf dem solche Stoffe oder Stoffklassen zustande kommen.

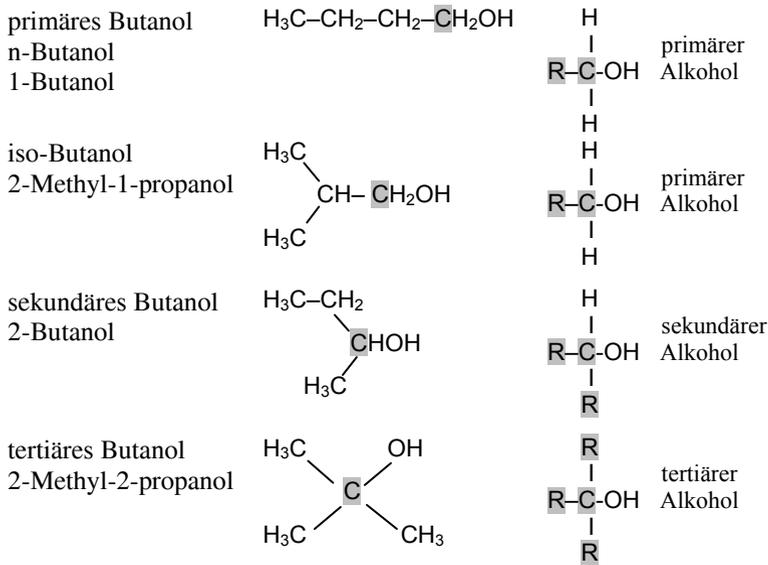
### 12.8.1 Alkohole

Die Alkohole (nach dem arabischen Wort *al kuhl* für den am längsten bekannten Vertreter (= „Weingeist“ dieser Stoffgruppe, später auf die Gesamtheit analog aufgebauter Verbindungen übertragen) sind die einfachsten organischen Stoffe mit einer sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppe. Sie enthalten in ihrem von einem Alkan abzuleitenden Molekül eine oder mehrere Hydroxyl-Gruppen (alkoholische OH-Gruppen). Gewöhnliche Alkohole entstehen formal durch den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen eine OH-Gruppe. Man könnte sie daher sogar als alkylsubstituiertes Wasser auffassen. Die Benennung der entstehenden Verbindungen erfolgt durch Anhängen der Endsilbe *-ol* an den Namen des Grundkörpers – aus Alkanen entstehen somit Alkanole oder im speziellen Fall aus Methan das Methanol, aus Ethan das übliche Ethanol, früher auch Äthylalkohol genannt. Sind die Kohlenstoffatome zur genaueren Bezeichnung der Stellung der funktionellen Gruppe oder einer Seitenkette zu nummerieren, beginnt man jeweils nach den IUPAC-Regeln an demjenigen Kettenende, welches der Hydroxyl-Gruppe am nächsten steht.

Beispiele für Alkanole sind:

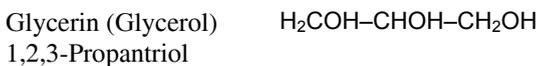
Methanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	veraltet: Methylalkohol
Ethanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	veraltet: Ethylalkohol
1-Propanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	veraltet: Propylalkohol
2-Propanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	veraltet: Isopropylalkohol

Bei längerkettigen Alkanen erhöht sich durch die Einführung einer OH-Gruppe in das Molekül die Anzahl der Strukturisomeren. Das Beispiel des Propanols zeigt bereits, dass sich hinter der Summenformel  $C_3H_7OH$  bereits zwei strukturell verschiedene Alkohole (1-Propanol = *n*-Propanol sowie 2-Propanol = *iso*-Propanol) verbergen. Wie am Beispiel der vier möglichen Isomere des Butanols in der Formeldarstellung unten abzulesen ist, sind je nach Stellung der OH-Gruppe somit **primäre**, **sekundäre** und **tertiäre** Alkohole zu unterscheiden:



**Primäre Alkohole** tragen ihre alkoholische OH-Gruppe an einem primären (in der Kette endständigen) C-Atom; für sie ist die Gruppierung  $-CH_2OH$  kennzeichnend (*n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol).

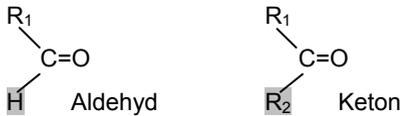
**Sekundäre Alkohole** zeichnen sich durch die etwas einfachere Atomgruppe  $-CHOH$  aus (2-Propanol, 2-Butanol). Bei **tertiären** Alkoholen trägt das C-Atom mit der OH-Gruppe eine weitere Kettenverzweigung und ist folglich mit der Gruppierung  $-COH$  wiederzugeben (2-Methyl-2-propanol): Alkanole mit zwei oder mehr OH-Gruppen nennt man mehrwertige Alkohole oder **Polyole**; die Hydroxyl-Gruppen sind in diesen Fällen stets an verschiedene C-Atome gebunden.





### 12.8.2 Carbonyl-Verbindungen: Aldehyde und Ketone

Rein formal betrachtet entstehen Carbonyl-Verbindungen aus Alkoholen durch Entzug von Wasserstoff – die Carbonyl-Gruppen stellen somit oxidierte OH-Gruppen dar und können zweierlei Gestalt annehmen: Aus einem primären Alkohol (-CH<sub>2</sub>OH) geht die Aldehyd-Gruppe -CHO hervor (zur Vermeidung von Verwechslungen mit tertiären Alkoholen nicht als -COH zu schreiben), aus einem sekundären Alkohol entsteht unter Wasserstoffwegnahme (Dehydrierung) dagegen die Keto-Gruppe >C=O. An einer Aldehyd-Gruppe hängt somit nur ein Kohlenwasserstoffrest, eine Keto-Verbindung trägt davon zwei. Die zugrunde liegenden Strukturen betonen die formale Ähnlichkeit beider Carbonyl-Gruppen:



Da die Reaktion umkehrbar ist, lassen sich Carbonyl-Verbindungen leicht wieder zu Alkoholen reduzieren. Darüber hinaus kann man Aldehyde (nicht dagegen Ketone) sehr einfach zu Carbonsäuren gleicher Kohlenstoffzahl oxidieren. Zur Bezeichnung von Aldehyden hängt man die Endsilbe *-al* an den Namen der Stammverbindung. Beispiele entsprechender Verbindungen sind:

Methanal (Formaldehyd)	H-CHO
Ethanal (Acetaldehyd)	H <sub>3</sub> C-CHO
Propanal (Propionaldehyd)	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CHO

Ketone werden ganz analog mit der Endsilbe *-on* versehen. Aus sekundärem Propanol (*iso*-Propanol, früher auch Isopropylalkohol genannt) entsteht durch Dehydrierung die einfachste Verbindung dieser Klasse, nämlich:

Propanon (Aceton)	H <sub>3</sub> C-CO-CH <sub>3</sub>
-------------------	-------------------------------------

### 12.8.3 Carbonsäuren

Oxidiert man eine Aldehyd-Gruppe durch Einfügen eines zusätzlichen Sauerstoffatoms, erhält man die **Carboxyl-Gruppe** -COOH. Wegen der starken Elektronegativität des Sauerstoffs ist die endständige -OH-Bindung so stark polarisiert, dass ein Protonen H<sup>+</sup> dissoziiert: Die Gruppierung -COOH wird somit zum Protonen-Donator und geht dabei in die anionische Form -COO<sup>-</sup> über. In dieser Form wirkt sie als Protonen-Akzeptor und

somit als Base. Die entsprechenden Verbindungen heißen **Carbonsäuren**. Ihre Reste  $R\text{-COO}^-$  nennt man allgemein **Acyl-Reste**, im Fall der Essigsäure also Acetyl-Rest (Tabelle 12-8). Unsubstituiert sind sie meist nur schwache Säuren. Halogenierte Carbonsäuren wie die Trichloressigsäure  $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$  sind jedoch starken anorganischen Säuren vergleichbar.

**Tabelle 12-8.** Beispiele wichtiger Monocarbonsäuren

Gruppenformel	Trivialname	Anion	Rest
$\text{HCOOH}$	Ameisensäure	-formiat	Formyl-
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Essigsäure	-acetat	Acetyl-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Propionsäure	-propionat	Propionyl-
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-COOH}$	Buttersäure	-butyrat	Butyryl-
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	Valeriansäure	-valerianat	Valerianyl-
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-COOH}$	Capronsäure	-capronat	Capronyl-
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{14}\text{-COOH}$	Palmitinsäure	-palmitat	Palmityl-

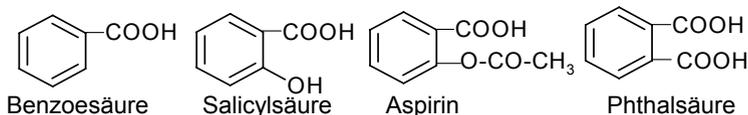
Nach der Anzahl der Carboxyl-Gruppen unterscheidet man Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren (auch Carbonmono-, -di bzw. -trisäuren genannt). Bis etwa  $\text{C}_4$  sind die Monocarbonsäuren mit Wasser in jedem beliebigen Verhältnis mischbar. Mit der Kettenlänge treten zunehmend hydrophobe (lipophile) Eigenschaften auf. Langkettige Carbonsäuren mit  $>12$  C-Atomen fasst man daher als **Fettsäuren** zusammen. Sofern ihnen Alkene zugrunde liegen und sie (mehrfach) ungesättigt sind wie die Omega-3-Fettsäuren ( $\omega$ -3-Fettsäuren) Linolensäure oder Eikosa-pentaensäure, sind sie ernährungsphysiologisch von Bedeutung (Kapitel 16) zu. Bei länger-kettigen substituierten Carbonsäuren ist es üblich, die Verzweigungsstelle mit griechischen Kleinbuchstaben zu bezeichnen. Dabei ist das  $\alpha$ -C das Kohlenstoffatom unmittelbar hinter der Carboxyl-Gruppe. Die Milchsäure  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$  (= 2-Hydroxy-propansäure) wäre demnach auch als  $\alpha$ -Hydroxy-propansäure zu bezeichnen, die Glycerinsäure  $\text{CH}_3\text{OH-CHOH-COOH}$  als  $\alpha,\beta$ -Dihydroxy-propionsäure.

Glykol-, Milch- und Glycerinsäure (Tabelle 12-9) sind Hydroxycarbonsäuren. Die beiden folgenden Verbindungen stellen Oxocarbonsäuren dar, wobei Glyoxylsäure die einzige nennenswerte Aldehydcarbonsäure ist (im Stoffwechsel unreifer Früchte). Brenztraubensäure (Name von brenzen = trocken destillieren und von Traubensäure = Weinsäure) ist beim Kohlenhydratabbau (Kapitel 19) bedeutsam. Die durch Transaminierung mit einer Amino-Gruppe  $-\text{NH}_2$  substituierten Amino-carbonsäuren werden meist nur als Aminosäuren bezeichnet (Kapitel 14).

**Tabelle 12-9.** Beispiele wichtiger Dicarbonsäuren

Gruppenformel	Trivialname	Anion	Rest
CH <sub>2</sub> OH-COOH	Glykolsäure Hydroxy-ethansäure	-glykolat	Glykyl-
CH <sub>3</sub> -CHOH-COOH	Milchsäure 2-Hydroxy-propansäure	-lactat	Lactyl-
CH <sub>2</sub> OH-CHOH-COOH	Glycerinsäure 2,3-Dihydroxy-propansäure	-glycerat	Glyceryl-
O=CH-COOH	Glyoxylsäure Oxo-essigsäure	-glyoxylat	Glyoxyl-
H <sub>3</sub> C-CO-COOH	Brenztraubensäure 2-Oxo-propansäure	-pyruvat	-
HOOC-COOH	Oxalsäure Ethan-di(carbon)säure	-oxalat	Oxyl-
HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	Malonsäure Propan-di(carbon)säure	-malonat	Malonyl-
HOOC-CH=CH-COOH	Maleinsäure	-maleinat	Maleinyl-
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	Bernsteinsäure Butan-di(carbon)säure	-succinat	Succinyl-
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	Glutarsäure Pentan-di(carbon)säure	-glutarat	Glutaryl-
HOOC-(CHOH) <sub>2</sub> -COOH	Weinsäure 2,3-Dihydroxy-butandisäure	-tartrat	Tartryl-

Carboxyl-Gruppen lassen sich auch in aromatische Ringe einbauen. Man erhält damit die aromatischen Carbonsäuren, die überwiegend in der Chemie sekundärer Naturstoffe eine Rolle spielen. Ein Beispiel aus dieser Verbindungsgruppe ist die aus der Rinde von Weiden-Arten (*Salix* spp.) und wenigen anderen Pflanzenarten darstellbare Salicylsäure, deren Acetylierungsprodukt unter dem Handelsnamen Aspirin Karriere gemacht hat.



Carbonsäuren vom Typ R-COOH sind Ausgangsverbindungen für zahlreiche weitere Stofffamilien, bei denen die Carboxyl-Gruppe in kennzeich-

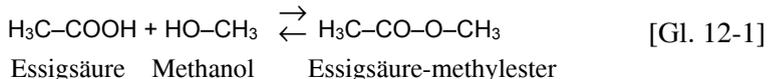
nender Weise abgewandelt wurde. Dabei wird in der Regel deren OH-Baugruppe durch eine andere funktionelle Gruppe ersetzt (Tabelle 12-10):

**Tabelle 12-10.** Allgemeinformeln und Beispiele für Carbonsäurederivate

Säureamide	Ester	Thioester	Anhydride
R-CO-NH <sub>2</sub>	R-CO-OR'	R-CO-SR'	R-CO-O-CO-R'
H <sub>3</sub> C-CO-NH <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C-CO-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-CO-S-CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-CO-O-CO-CH <sub>3</sub>
Essigsäureamid Acetamid	Essigsäuremethyl-ester Essigester	Essigsäuremethylthioester	Essigsäureanhydrid Acetanhydrid

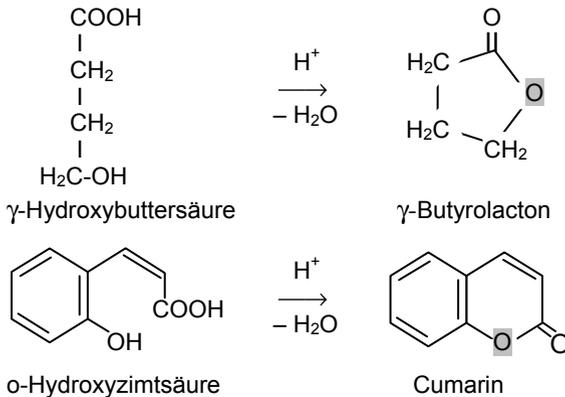
### 12.8.4 Ester

Von den verschiedenen Carbonsäurederivaten greifen wir hier die Ester heraus. Sie entstehen aus primären Alkoholen, die mit Carbonsäuren unter Wasserausschluss in Gegenwart Wasser entziehender Mittel kondensieren. Unter physiologischen Bedingungen (wässriges Milieu bei pH ≈ 7) liegt das Reaktionsgleichgewicht auf Seiten der Edukte Säure und Alkohol. Im Stoffwechsel vollzieht sich die Esterbildung durch Gruppenübertragung aus aktivierten Säurederivaten:



Die niedermolekularen Ester benennt man ähnlich wie Salze. Essigsäuremethylester heißt daher auch Methylacetat, Buttersäureethylester entsprechend Ethylbutyrat. Ester kurzkettiger Carbonsäuren sind flüchtig und entwickeln oft ein angenehmes, fruchtartiges Aroma, das man auch lebensmitteltechnologisch zur Geschmacksabrundung oder für besondere Duftnoten verwendet. Ester langkettiger Carbonsäuren (Fettsäuren) und höherer Alkohole heißen **Wachse**. Im Bienenwachs sind Säuren und Alkohole mit Kettenlängen zwischen C<sub>26</sub> und C<sub>28</sub> miteinander verknüpft.

Sind Hydroxycarbonsäuren wie die  $\gamma$ -Hydroxy-buttersäure HOCH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH Gegenstand einer intramolekularen (inneren) Veresterung, entstehen **Lactone**, im vorliegenden Fall  $\gamma$ -Butyrolacton. Lactone bilden sich gerne dann, wenn sie zu 5- oder 6-gliedrigen Ringen führen. Ein Beispiel ist die Bildung von Cumarin (Waldmeisteraroma) aus dem Phenylpropan-Derivat o-Hydroxycimtsäure. Cumarine sind die Stammverbindungen zahlreicher weiterer Naturstoffe, beispielsweise der phototoxisch wirkenden Furocumarine oder der Aflatoxine (Pilztoxine).



Bilden sich Ester aus höheren Carbonsäuren (Fettsäuren) und dem dreiwertigen Alkohol Glycerin, erhält man **fette Öle** oder **Fette** (Glyceride). Dabei können die drei alkoholischen OH-Gruppen des Glycerins mit der gleichen oder mit verschiedenen Fettsäuren verestert sein (Kapitel 16).

Die Bildung von Estern unter Wasserabspaltung (Veresterung) lässt sich mit geeigneten experimentellen bzw. technischen Mitteln auch relativ leicht wieder umkehren. Diesen Vorgang nennt man **Verseifung**. Die dabei erfolgende Auflösung einer Atombindung (im Fall der Ester einer C-O-Bindung) ist gleichzeitig eine **Hydrolyse**, da die Spaltung als Umkehrung der Veresterung natürlich unter Aufnahme von Wasser abläuft.

## 12.9 Wichtige Reaktionstypen organischer Moleküle

Wie bei jeder chemischen Reaktion müssen auch bei der Umwandlung organischer Stoffe im Stoffwechsel vorhandene Bindungen aufgebrochen und neue genüpft werden. Dafür stehen verschiedene Wege offen, mit denen man die organisch-chemischen Reaktion klassifizieren kann. Die Unterschiede betreffen Art der Trennung der beteiligten Bindungspartner und das Lösen bzw. Neuknüpfen von Bindungen (vgl. Tabelle 12-11).

### 12.9.1 Addition

Bei einer Additionsreaktion werden an eine ungesättigte Verbindung zusätzliche Atome angefügt – sie ist daher die typische Reaktion von Alkenen. Deren Doppel- oder Dreifachbindung wird gelöst, womit zwei Elekt-

ronen verfügbar werden, die neue kovalente Bindungen eingehen können. Zwei Möglichkeiten sind zu unterscheiden:

**Tabelle 12-11.** Wichtige Typen von Reaktionsmechanismen

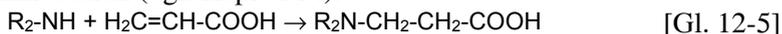
Reaktionstyp	Allgemeinform
Addition - elektrophil - nucleophil	$>C=C< + X-Y \rightarrow \begin{array}{c}   \quad   \\ X-C-C-Y \\   \quad   \end{array}$
Substitution - elektrophil	$R-X + Y^+ \rightarrow R-XY \rightarrow R-Y + X^+$
- nucleophil	$X^- + R-Y \rightarrow R-X + Y^-$
Eliminierung	Umkehrung der Addition

Elektrophile Reagenzien (**Elektrophile**) sind Reaktionspartner mit Elektronenmangel und nehmen bei den Reaktionen Elektronen auf. Hierher gehören als Oxidationsmittel Protonen wie  $H^+$ , Halogen-Kationen wie  $Br^+$  oder Carbonium-Ionen wie  $R_3C^+$ .

Nucleophile Reagenzien (**Nucleophile**) geben bei den Reaktionen dagegen Elektronen ab und müssen daher elektronenreiche Moleküle oder Anionen sein wie die Reduktionsmittel  $H_2O$ , Alkohole ( $R-OH$ ), Ether ( $R-O-R$ ) oder Halgonid-Ionen wie  $Cl^-$ . Beispiele für Additionsreaktionen sind:

- **Hydrierung**  $H_2C=CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C-CH_3$  [Gl. 12-2]  
Bei der **Hydrierung** erfolgt der Angriff eines Elektrophils auf die elektronenreiche Doppelbindung des Alkens. Daher nennt man diesen Reaktionstyp auch elektrophile Addition. In Gegenwart eines Katalysators kann Wasserstoff an eine  $C=C$ -Doppelbindung addiert werden – aus dem ungesättigten Ethylen entsteht das gesättigte Ethan.
- **Hydratisierung**  $H_2C=CH_2 + H-OH \rightarrow H_3-CH_2OH$  [Gl. 12-3]  
Eine weitere elektrophile Addition ist die **Hydratisierung**. Darunter versteht man die Anlagerung eines Wassermoleküls  $H-OH$ , wobei ein Alkohol entsteht. Sie ist allerdings nur unter Beteiligung einer Säure möglich, weil Wasser nicht genügend elektrophil ist.
- **Halogenierung**  $H_2C=CH_2 + Cl_2 \rightarrow Cl-CH_2-CH_2-Cl$  [Gl. 12-4]  
Bei einer **Halogenierung** werden zwei Halogen-Atome an die gegenüber liegenden Seiten einer Doppelbindung addiert, wobei das Halogen zunächst heterolytisch gespalten wird, beispielsweise bei der Chlorierungsreaktion mit  $Cl_2$  zum von Dichlorethan. Im ersten Schritt wird dabei das aus  $Cl_2$  durch Heterolyse gebildete  $Cl^+$  (= Elektrophil) an die Doppelbindung angelagert, dann das  $Cl^-$  (= Nucleophil).

Eine Doppelbindung kann man auch nucleophil angreifen, wenn ein Substituent beteiligt ist, der Elektronen abzieht. Ein Beispiel für eine solche nucleophile Addition ist die Reaktion von Aminen mit Carbonylverbindungen: Aus einem Amin und Acrylsäure erhält man die Abkömmlinge von  $\beta$ -Aminosäuren (vgl. Kapitel 14):



Die Umkehrung einer Additionsreaktion nennt man Elimination. Dabei werden Atome oder Atomgruppen aus einem Molekül entfernt, wobei die verbleibenden ungepaarten Elektronen eine Bindung eingehen. Auf diese Weise entsteht wieder eine ungesättigte Verbindung. Werden nur 2 H abgezogen, spricht man von Dehydrierung, wird Wasser abgespalten, liegt eine Dehydratisierung vor.



### 12.9.2 Substitution

Die Substitution ist das Ersetzen eines Atoms oder eine Gruppe am aliphatischen oder aromatischen Molekül durch ein anderes Atom oder eine andere Gruppe. Im Unterschied zu einer Addition, bei der eine  $\text{sp}^3$ -Bindung gelöst wird, entstehen bei diesen Reaktionen immer zwei Produkte nach Lösen und Neuknüpfen kovalenter Bindungen. Zwei Möglichkeiten sind zu unterscheiden:

- **Radikal-Reaktionen**

Die Elektronenpaarbindung in einem Molekül A-B wird dabei so gelöst, dass jeder Molekülbestandteil A und B je eines der Bindungselektronen erhält. Dabei entstehen zwei Teilchen mit je einem ungepaarten  $e^-$ , die man Radikale nennt. Die Trennung heißt Homolyse oder homolytischer Bruch, das umkehrende Wiederzusammenfügen Kolligation.



- **Polare Reaktionen**

Bei einer heterolytischen Spaltung (= heterolytischer Bruch) der Verbindung A-B geht das Elektronenpaar der Bindung komplett auf einen der beiden Molekülteile über – es entstehen somit Ionen. Das erneute Zusammenfügen nennt man Rekombination:

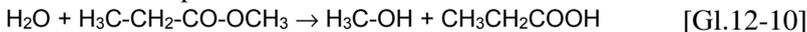


Die Substitutionsreaktion kann nucleophil oder elektrophil ablaufen. Bei der **nucleophilen Substitution** greift ein Nucleophil X, das ein einsames Elektronenpaar aufweisen muss (daher oft auch X: geschrieben), die Ver-

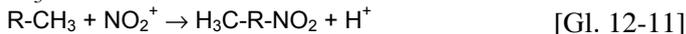
bindung R-Y an und verdrängt daraus den Substituenten Y: Das Elektronenpaar des Nucleophils geht auf die **Abgangsgruppe Y**: über. Ein Beispiel für eine solche Reaktion, die typisch ist für gesättigte Kohlenwasserstoffe, ist die nucleophile aliphatische Substitution wie der Umsetzung von Methylbromid zu Methanol:



Als weiteres Beispiel dient die Verseifung von Propionsäure-methylester zu Methanol und Propansäure:



Die **elektrophile Substitution** betrifft vor allem aromatische Verbindungen, wobei in der Allgemeinformel in Tabelle 12-11 R einen Aromaten ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -) bedeutet. Ein wichtiges Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Nitrierung von Aromaten durch das Nitryl-Kation  $\text{NO}_2^+$  aus konzentrierter Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ :



wie sie bei der Umsetzung von Toluol zu Nitrotoluol oder auch mehrstufig zu 2,4,6-Trinitrotoluol abläuft. Hierher gehören ferner die bekannten Friedel-Crafts-Reaktionen, entweder die Alkylierung von Aromaten durch Halogenalkane nach dem Schema



oder bei der Acylierung von Aromaten mit Säurehalogeniden wie



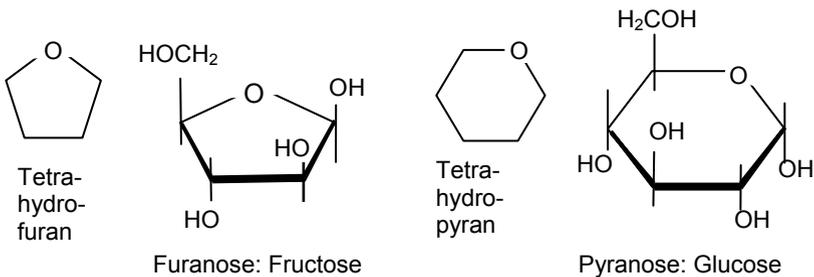
Solche Reaktionen kommen allerdings in Organismen nicht vor, sondern sind in erster Linie von technischem Interesse.

## 12.10 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Wie sieht die Strukturformel von Kohlenstoffdioxid aus?
2. Wie viele Liter Luft benötigt man zur Verbrennung von 150 g Hexan?
3. Entwickeln Sie die Strukturformeln folgender Verbindungen: 2,3-Dimethyl-butan, Methyl-2-buten, 1,3-Hexadiin, Dichlordiphenyl trichlorethan (DDT) und 2,3,3-Trimethyl-4-ethyl-5-hepten-1-ol.
4. Was versteht man unter geometrischer Isomerie?
5. Wie unterscheiden sich zweiwertige und sekundäre Alkohole?
6. Wie erhält man aus Ethanol einen Diethylether?
7. Was versteht man unter Verseifung?

## Kohlenhydrate

Unter Kohlenhydraten (exakter: Kohlenstoffhydraten) oder Sacchariden versteht man die in der Natur vorkommenden Aldehyd- (1-Oxo-) oder Keto- (2-Oxo-) Derivate mehrwertiger Alkohole (Polyalkohole, Polyole) (vgl. Kapitel 12). Die Bezeichnung Kohlenhydrat stammt aus einer Zeit, als man aus der allgemeinen Summenformel  $C_n(H_2O)_n$ , eine bestimmte Struktur ableitete: Man fasste sie zunächst schlicht als Hydrate (Wasserverbindungen) des Kohlenstoffs auf. Für die exakte Umgrenzung der Stoffklasse Kohlenhydrate ist die einfache Summenformel  $C_n(H_2O)_n$  heute jedoch ohne weitere Bedeutung.



Zur weiteren Einteilung dieser biologisch bedeutenden Stoffklasse verwendet man im Wesentlichen einfache strukturelle Kriterien:

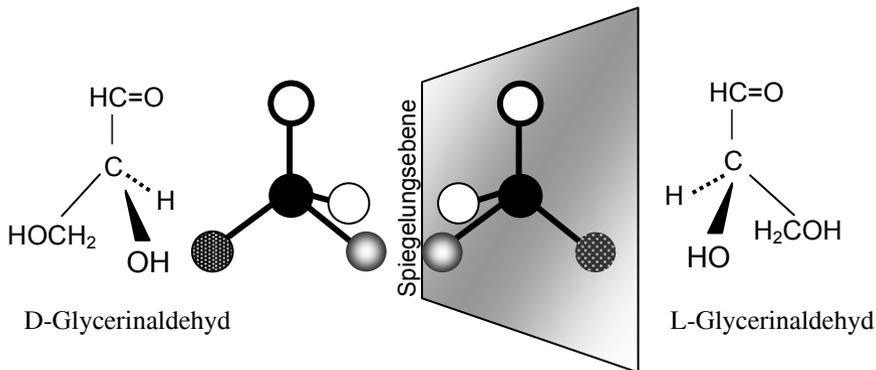
- Position der Carbonyl-Gruppe: Zucker mit einer Aldehyd-Gruppe am C-1 bilden die **Aldosen**, solche mit einer Keto-Gruppe am C-2 sind die **Ketosen**. Bei allen natürlich vorkommenden Zuckern befindet sich die Carbonyl-Gruppe immer nur am C-1 oder am C-2.
- Anzahl der C-Atome in der Kette: Ferner bezeichnet man die Zucker nach der Anzahl der vorhandenen C-Atome. Triosen bestehen nur aus 3 C-Atomen, Tetrosen umfassen 4, Pentosen 5 und Hexosen 6 C-Atome. Je nach vorhandener Carbonyl-Gruppe lassen sich mithin jeweils Aldotriosen, Ketopentosen, Aldohehexosen etc. unterscheiden.
- Ringgestalt: Einige Zucker, vor allem die Pentosen und Hexosen, schließen sich in wässriger Lösung zu Ringen. Nach dem zugrunde liegenden Ringsystem unterscheidet man Furanosen (5-gliedriger

Ring: 4 C und 1 O) sowie Pyranosen (6-gliedriger Ring: 5 C und 1 O) (vgl. Kapitel 12).

- Anzahl der verknüpften Zuckermoleküle: Aldosen und Ketosen sind Einfachzucker oder Monosaccharide. Sie können durch lineare Verknüpfung komplexere Moleküle ergeben: Zwei gleiche oder verschiedene Monosaccharide bilden ein **Disaccharid**. Durch weitere Verlängerung um jeweils ein Monosaccharid entstehen Tri-, Tetra- oder Pentasaccharide. Bis zu 10 miteinander verknüpfte Monosaccharide fasst man als **Oligosaccharide** zusammen. Bei mehr als 10 Ketengliedern spricht man von **Polysacchariden**.

### 13.1 Chiralität und optische Aktivität der Monosaccharide

Die strukturell einfachsten Zucker sind Glycerinaldehyd (Dihydroxypropanal; Aldotriose) und Dihydroxyaceton (1,3-Dihydroxypropanon; Ketotriose). Im Glycerinaldehyd trägt das C-2 vier verschiedene Reste (-H, -OH, -CHO und -CH<sub>2</sub>OH). Diese Triose besitzt eine tetraedrische Struktur – die vier mit einem zentralständigen Kohlenstoffatom verknüpften Reste nehmen die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders ein. Da das C-2 dieser Verbindung vier verschiedene Substituenten trägt, bezeichnet man es auch als asymmetrisches C-Atom.

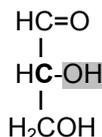


**Abb. 13-1.** Stereoisomerie am Beispiel von Glycerinaldehyd

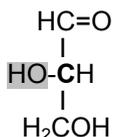
Alle Verbindungen mit einem asymmetrischen C-Atom kommen in zwei räumlich verschiedenen Formen vor, die durch einfaches Drehen oder Verschieben in der Ebene nicht zur Deckung zu bringen sind – sie sind daher Spiegelbildisomere (Stereoisomere), auch **Enantiomere** oder optische Antipoden genannt. Da sich die Molekülpaare somit wie eine linke und rechte Hand zueinander verhalten, spricht man auch von Händigkeit oder

**Chiralität** (vom griechischen *cheir* = Hand). **Stereoisomere** (vgl. Abb. 13-1) weisen die gleiche Summenformel und Atomfolge auf, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung einer funktionellen Gruppe an einem stereogenen Zentrum (Chiralitätszentrum). Für Glycerinaldehyd lässt sich diese Besonderheit der Raumstruktur formelmäßig so darstellen: Alle durchgezogenen Verbindungsstriche liegen in der Papierebene, die mit schwarzen Keilen wiedergegebenen davor, die gestrichelten dahinter:

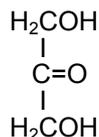
Durch vereinfachende Projektion auf eine ebene Fläche erhält man daraus die entsprechenden Fischer-Projektionsformeln:



D-Glycerinaldehyd



L-Glycerinaldehyd



Dihydroxy-aceton

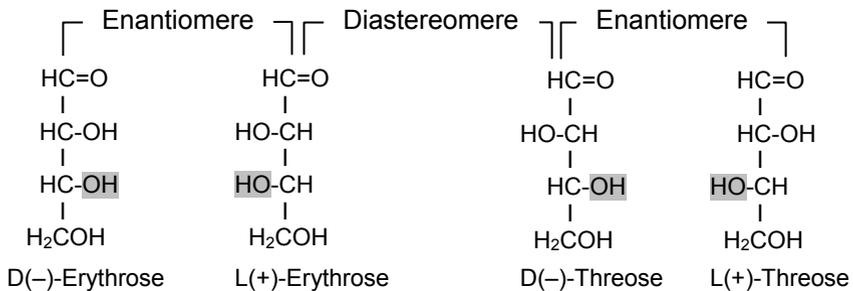
Für die strukturisomere Ketotriose Dihydroxyaceton gibt es keine Stereoisomeren, weil ihr  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Atom C-2 (Kapitel 8) mit der Keto-Gruppe kein Chiralitätszentrum darstellt.

Auch für die Darstellung einer Zuckerstrukturformel mit senkrecht orientierter Kohlenstoffkette verwendet man oft die **Fischer-Projektion** (entwickelt von Emil Fischer (1852–1919), Nobelpreis 1902). Dabei steht die Carbonylgruppe jeweils oben – als Aldehyd-Gruppe sitzt sie am Atom C-1, als Keto-Gruppe am C-2. Weist die OH-Gruppe am C-2 des Glycerinaldehyds nach rechts, gehört die betreffende Verbindung der D-Reihe an (vom lateinischen *dexter* = rechts), zeigt sie dagegen nach links, ordnet man die betreffende Verbindung der L-Reihe (vom lateinischen *laevus* = links) zu. Die meisten natürlichen Zucker gehören der D-Reihe an.

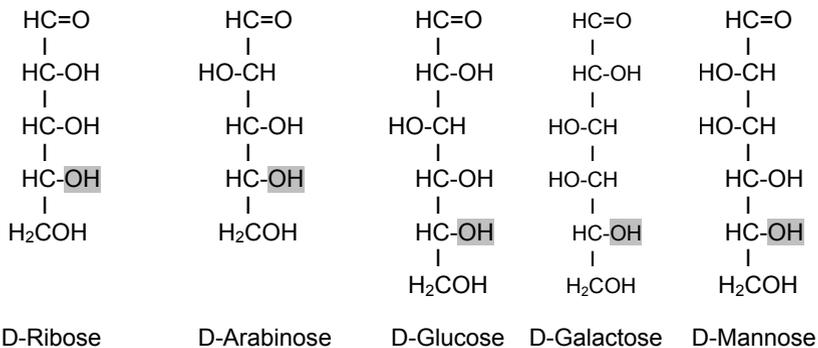
**Enantiomere** haben die gleichen chemischen und fast die gleichen physikalischen Eigenschaften. Sie unterscheiden sich in ihren Wechselwirkungen mit polarisiertem Licht, was man als optische Aktivität bezeichnet: Lässt man linear polarisiertes Licht durch die wässrige Lösung einer optisch aktiven Substanz fallen, so dreht das eine Enantiomer die Schwingungsrichtung der eingestrahnten Wellenzüge – vom Beobachter aus gesehen – im Uhrzeigersinn (+), das andere im Gegenuhrzeigersinn (-), was man durch entsprechenden Vorzeichenzusatz ausdrückt. Winkelbetrag und jeweilige Drehrichtung sind substanzspezifisch und unabhängig von der Zugehörigkeit zur D- oder L-Reihe: Im vorliegenden Fall gilt D(+)-Glycerinaldehyd und L(-)-Glycerinaldehyd, bei der optisch aktiven Weinsäure jedoch D(-)- bzw. L(+)-Tartrat.

Ausgehend vom D-Glycerinaldehyd lassen sich durch sukzessives Einfügen von CH-OH-Baugruppen alle anderen in der Natur vorkommenden

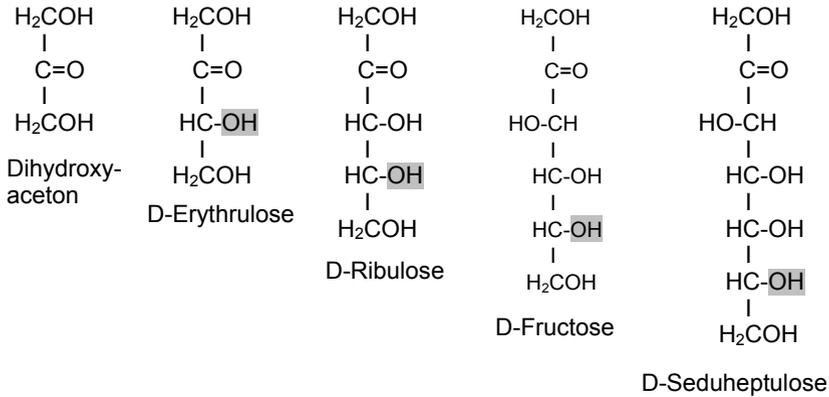
**Aldosen** ableiten. Bereits bei den beiden kurzkettingen Tetrosen D(-)-Erythrose und D(-)-Threose wird deutlich, dass jeweils zwei Asymmetriezentren (Chiralitätszentren) vorliegen. Diese beiden Zucker (D-Erythrose und D-Threose) verhalten sich nicht wie Bild und Spiegelbild zueinander, sondern sind einfache Diastereomere. Bei den Aldopentosen sind es 3, bei den Aldoheptosen sogar 4. Für die Zuweisung zur D- oder L-Reihe ist in solchen Fällen die Stellung der OH-Gruppe an demjenigen C-Atom maßgebend, das am weitesten von der Aldehyd- bzw. Keto-Gruppe entfernt ist. Bei n vorhandenen asymmetrischen (chiralen) Kohlenstoffatomen beträgt die Anzahl der Isomeren  $2^n$ . Folglich sind  $2^3 = 8$  verschiedene Aldopentosen und  $2^4 = 16$  Aldoheptosen möglich.



Monosaccharide, deren Konfiguration sich unabhängig von der D,L-Enantiomerie an einem weiteren Asymmetriezentrum unterscheidet, nennt man **Epimere**: D-Mannose ist am C-2 epimer zur D-Glucose, D-Galactose dagegen am C-4, wie die unten stehenden Formelbeispiele in Fischer-Projektion zeigen.

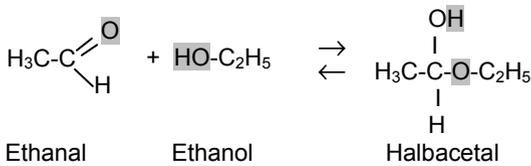


Analog zur Ableitung der in der Natur vorkommenden Aldosen von D-Glycerinaldehyd kann man die Fischer-Formeln biologischer relevanter Ketosen aus Dihydroxy-aceton (1,3-Dihydroxy-propanon) entwickeln:

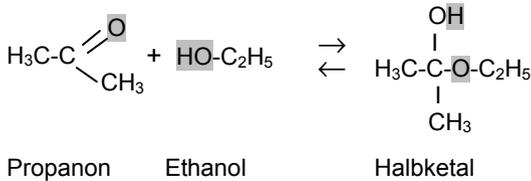


### 13.2 Ringbildung der Monosaccharide (Halbacetale)

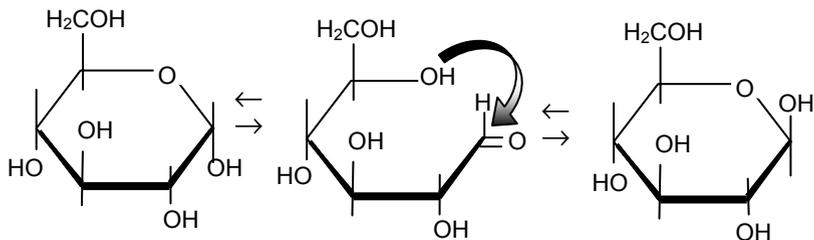
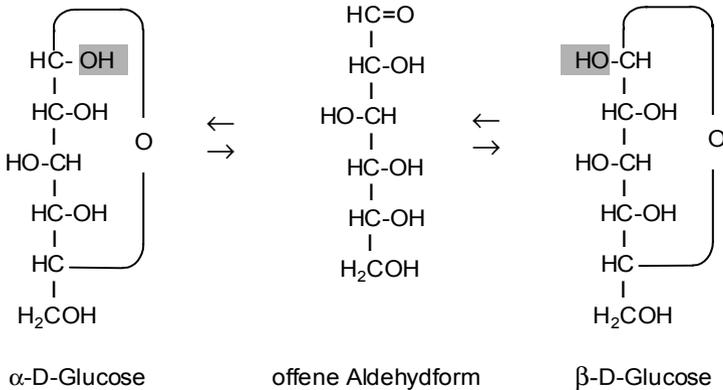
In wässriger Lösung liegen beispielsweise die Hexosen zu weniger als 1% in der offenkettigen Form vor, wie sie die Fischer-Projektion darstellt. Aldehyde und Ketone gehen durch Addition von einem Molekül Alkohol sehr leicht in die entsprechenden Halbacetale über. Für die einfachsten Carbonyl-Verbindungen Acetaldehyd (Ethanal) und den Verbindungspartner Ethanol lässt sich diese Reaktion entsprechend dem folgenden Schema darstellen:



Wenn man dagegen vom Aceton (Propanon) ausgeht, erhält man das entsprechende Halbketal:



Durch intramolekulare Verknüpfung der jeweiligen Carbonylgruppe mit der am weitesten vom Chiralitätszentrum entfernten OH-Gruppe entstehen heterocyclische (sauerstoffhaltige) Ringe:



Bei der Glucose addiert sich die OH-Gruppe des C-5 intramolekular an die Aldehyd-Gruppe am C-1. Die so entstehenden Ringe leiten sich formal vom fünfgliedrigen **Tetrahydrofuran** (Ketohexosen) oder vom sechsgliedrigen **Tetrahydropyran** (Aldohexosen) ableiten. Die Ringformen der Monosaccharide bezeichnet man entsprechend als **Furanosen** oder **Pyranosen**. Beim Ringschluss entsteht aus der ursprünglich freien Carbonyl-Gruppe ein weiteres asymmetrisches Kohlenstoffatom (Chiralitätszentrum) – die beiden auftretenden Isomeren, die man an der Stellung der neu gebildeten OH-Gruppe am C-1 erkennt, bezeichnet man in diesem Fall als **Diastereomeren** oder **Anomeren** und kennzeichnet sie durch Zusatz von  $\alpha$  oder  $\beta$ . Zur zeichnerischen Darstellung der cyclischen Zuckerformen bieten sich zwei Möglichkeiten an. Die so genannten **Tollens-Ringformeln** (nach Bernhard Tollens, 1841–1918) lassen sich direkt von der Fischer-Projektion ableiten.

Bei der Haworth-Ringformeldarstellung (Walter N. Haworth, 1883–1950) liegen alle Ringatome in einer Ebene, die man sich zur Zeichenebene senkrecht vorstellen muss. Die in der Fischer-Formel nach links weisenden Gruppen stehen in der Haworth-Darstellung oben („Floh-Regel“: Fischer links – oben Haworth). Bei der  $\alpha$ -Form weist die anomere OH-Gruppe am C-1 nach unten („abwärts“), bei der  $\beta$ -Form nach oben

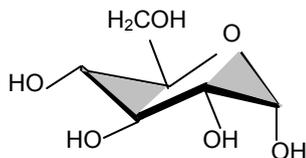
(„bergwärts“). Die nicht in den Ring einbezogene Gruppierung am C-6 steht oben.

Interessanterweise weisen die Anomeren unterschiedliche Schmelzpunkte auf und drehen das polarisierte Licht mit abweichendem Drehwinkel: Für  $\alpha$ -D(+)-Glucose (Schmp. 146 °C) beträgt er 113°, für  $\beta$ -D(+)-Glucose (Schmp. 150 °C) dagegen nur 19°. Löst man eines der beiden Anomere in Wasser auf, nähert sich der Drehwinkel allmählich dem Wert 52,5°, weil sich ein Gleichgewicht von ca. 38% der  $\alpha$ - und 62% der  $\beta$ -Form einstellt. Dieses Phänomen bezeichnet man als **Mutarotation**.

Formal entspricht der Ringschluss etwa bei der Glucose der Addition eines Aldehyds mit einem Alkohol unter Bildung eines **Halbacetals**. Aus Ketonen erhält man die entsprechenden **Halbketale**.

Die Carbonyl-Gruppe am C-1 einer Aldose kann nach **Ringöffnung** relativ leicht zur Carboxylgruppe oxidiert werden – aus D-Glucose entsteht dabei unter anderem D-Gluconsäure. Dabei wird das verwendete Oxidationsmittel (beispielsweise  $\text{Cu}^{2+}$ ) zu  $\text{Cu}^+$  reduziert. Diese Reaktion, bei der ziegelrotes  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Kupfer(I)-oxid) anfällt, ist die Grundlage der bekannten **Fehling-Probe**. Ähnlich läuft auch die Reaktion mit Ketosen ab. Alle Monosaccharide gehören daher zu den reduzierenden Zuckern. In der zum Ring geschlossenen Halbacetal- bzw. Halbketalform können die Monosaccharide von  $\text{Cu}^{2+}$  nicht oxidiert werden. Da sich in wässriger Lösung immer ein Gleichgewicht zwischen der ringförmigen und der offenkettigen Form einstellt, liegen jeweils genügend angreifbare Carbonyl-Gruppen vor (Gleichgewicht nach dem Prinzip von Le Chatelier).

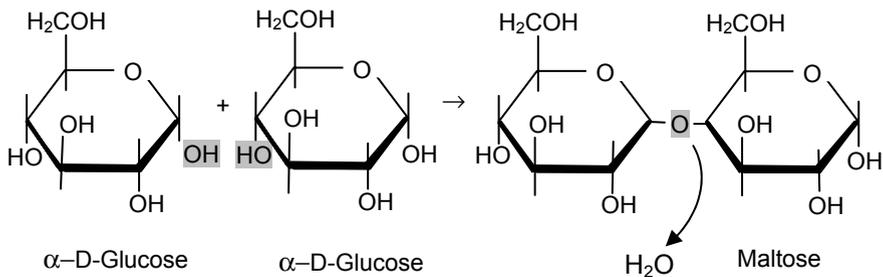
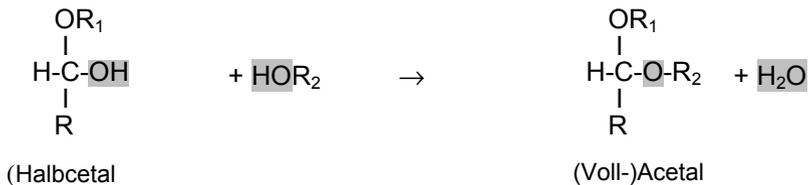
Die übersichtlichen Fischer- bzw. Tollens-Formeln eignen sich zwar sehr gut zur Wiedergabe von Umsetzungen und Konfigurationen, jedoch weniger zur Darstellung der räumlichen Verhältnisse. Die tatsächliche Raumstruktur berücksichtigen die **Haworth-Ringformeln** erheblich besser. Auch diese Formel ist noch ein Kompromiss, da die Sechsringe planar gezeichnet werden, während in Wirklichkeit eine so genannte Sesselform bevorzugt wird. In diesen Konformationsformeln stehen alle Atome oben, die auch in der Haworth-Darstellung nach oben weisen:



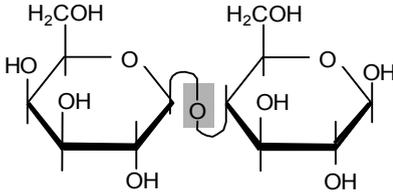
$\alpha$ -D-Glucopyranose  
(Sesselform)

### 13.3 Oligo- und Polysaccharide entstehen durch Glycosidbindungen

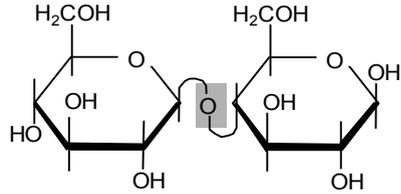
Offenkettige Aldehyde oder Ketone, die sich mit einem Alkohol verbunden haben und dabei zum cyclischen Halbacetal bzw. Halbketal wurden, können mit einer weiteren alkoholischen OH-Gruppe unter Wasserabspaltung zum (Voll-)Acetal bzw. Ketal reagieren. Solche Verbindungen nennt man Glycoside; die Bindung zwischen Zucker und Alkohol R-OH ist eine glycosidische Bindung (O-Glykosid). In Anlehnung an die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form der beteiligten Zucker unterscheidet man die  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -**glycosidische Bindung**. Bei der  $\alpha$ -glycosidischen Bindung befindet sich das bindende anomere O-Atom in axialer Position (d.h. in der Ebene der Sessellehne), bei der  $\beta$ -glycosidischen Bindung dagegen in äquatorialer Ausrichtung (d.h. in der Ebene der Sesselsitzfläche):



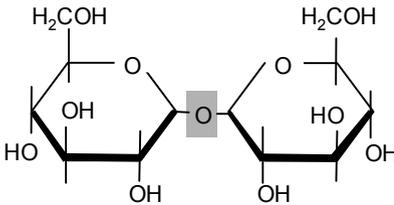
Im letzteren Fall ist die Glycosidbindung zwischen zwei identischen Zuckern ( $\alpha$ -D-Glucopyranose) geknüpft worden – die halbacetalische OH-Gruppe eines Monosaccharids hat mit einer alkoholischen OH-Gruppe eines zweiten Zuckermoleküls zum Glycosid reagiert. Dabei entstand das Disaccharid Maltose. Die Bezeichnung von **Glycosiden** benennt den am glycosidischen Hydroxyl eingeführten Rest, die Zugehörigkeit zur  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form, die Zugehörigkeit zur D- oder L-Reihe, die Art des Monosaccharids und die Verwendung eines Fünf- oder Sechsrings (Tabelle 13-1): Für das oben dargestellte Beispiel lautet die Komplettbezeichnung daher  $\alpha$ -D-Glucopyranose +  $\alpha$ -D-Glucopyranose  $\rightarrow$   $\alpha$ -D-Glucopyranosido-(1 $\rightarrow$ 4) $\alpha$ -D-Glucopyranose (= Maltose).



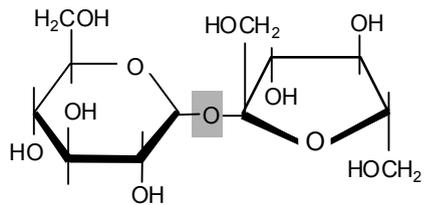
Lactose  
 $\beta$ -D-Galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-  
 $\beta$ -D-Glucopyranose  
 $\beta$ -Gal(1 $\rightarrow$ 1) $\beta$ -Glc



Cellobiose  
 $\beta$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-  
 $\beta$ -D-Glucopyranose  
 $\beta$ -Glc(1 $\rightarrow$ 4) $\beta$ -Glc

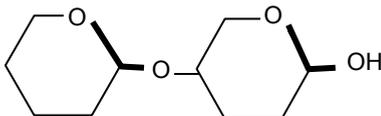


Trehalose  
 $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1)-  
 $\alpha$ -D-Glucopyranose  
 $\alpha$ -Glc(1 $\rightarrow$ 1) $\alpha$ -Glc

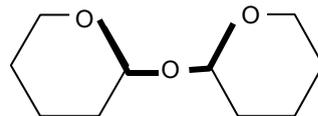


Saccharose  
 $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-  
 $\beta$ -D-Fructofuranose  
 $\alpha$ -Glc(1 $\rightarrow$ 2) $\beta$ -Fru

Die (1 $\rightarrow$ 4)-verknüpften Di- und Oligosaccharide gehen aus der Verbindung einer halbacetalischen und einer alkoholischen OH-Gruppe hervor. Sie besitzen am letzten Zuckerbaustein jeweils noch eine freie OH-Gruppe und damit ein reduzierendes Ende. Erfolgt die Glykosidbindung über zwei halbacetalische OH-Gruppen (1 $\rightarrow$ 1) wie bei der Trehalose bzw. (1 $\rightarrow$ 2) wie bei der Saccharose, entsteht ein nicht reduzierender Zucker:



reduzierendes Disaccharid



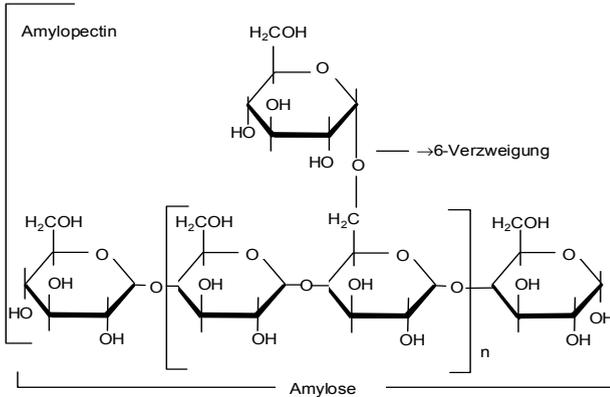
nicht reduzierendes Disaccharid

**Tabelle 13-1.** Biologisch wichtige Disaccharide

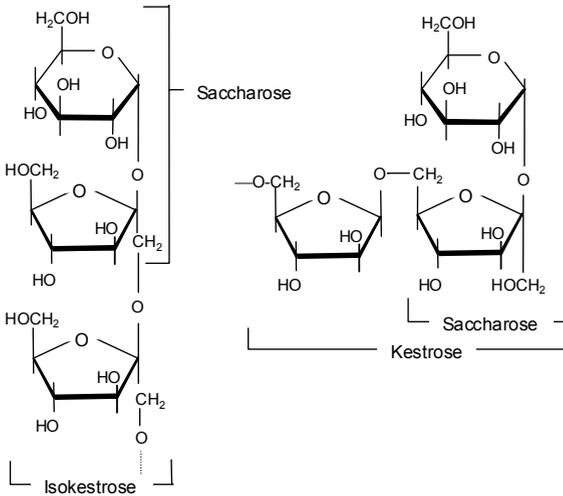
Substanzbezeichnung [Kurzform]	Vorkommen/Funktion
Maltose, Malzzucker $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-Glucopyranose [ $\alpha$ -Glc(1 $\rightarrow$ 4) $\alpha$ -Glc]	Baustein von Stärke und Glycogen, Verwendung beim Bierbrauen
Trehalose $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-Glucopyranose [ $\alpha$ -Glc(1 $\rightarrow$ 1) $\alpha$ -Glc]	Blutzucker der Arthropoden, auch in Pilzen und Süßwasserrotalgen enthalten
Lactose, Milchzucker $\beta$ -D-Galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-Glucopyranose [ $\beta$ -Gal(1 $\rightarrow$ 1) $\beta$ -Glc]	Wichtigstes Kohlenhydrat der Säugetiermilch (bis 6%)
Saccharose, Sucrose, Rübenzucker $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-Fructofuranose [ $\alpha$ -Glc(1 $\rightarrow$ 2) $\beta$ -Fru]	Auch Rohrzucker genannt, wichtigstes Reserve- und Transportdisaccharid höherer Pflanzen, haushaltsüblicher Zucker
Cellobiose $\beta$ -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-Glucopyranose [ $\beta$ -Glc(1 $\rightarrow$ 4) $\beta$ -Glc]	Kommt in der Natur in freier Form nicht vor, gilt als Baustein der Cellulose in pflanzlichen Zellwänden

Die Fortsetzung der Glycosid-Bindung mit weiteren Monosacchariden ergibt Trisaccharide, Tetrasaccharide, Pentasaccharide (= Oligosaccharide) und schließlich Polysaccharide – zusammen auch als **Glycane** bezeichnet (während Glucane Oligo- oder Polymere nur aus Glucose sind!). Aus  $\alpha$ -D-Glucose entstehen durch fortgesetzte glycosidische Bindung weiterer Moleküle von  $\alpha$ -D-Glucose beispielsweise die Polysaccharide Stärke, aus  $\beta$ -D-Glucose das Strukturpolysaccharid Cellulose.

Die aus Mono- oder Oligosacchariden durch glycosidische Anknüpfungen weiterer Zuckerbausteine hervorgehenden Polysaccharide kann man nach ihrem chemischen Aufbau einteilen in **Homoglycane** und **Heteroglycane**. Homoglycane enthalten nur ein bestimmtes Monosaccharid als Baustein. Beispiele sind die nur aus Glucose-Einheiten bestehenden Polysaccharide (Glucane bzw. **Polyglucane**) Amylose und Amylopectin. Amylose enthält bis zu 300 Glucose-Bausteine und bildet eine schraubig gewundene Kette mit je sechs Glucose-Resten je Umgang. Amylopectin ist ein verzweigtes Makromolekül, dessen Glucose-Ketten nicht nur  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4glycosidische Bindungen aufweisen, sondern auch Verzweigungen am C-6 (Baustein Isomaltose). Bei ähnlichen Glykogen ist der Verzweigungsgrad noch höher.



Wechselnde Anteile von Amylose und Amylopectin bilden die pflanzliche Stärke, ein ernährungsphysiologisch wichtiges **Reservepolysaccharid**. **Dextrane** sind Polyglucane, deren Glucose-Bausteine auch am C-1 und am C-6 glycosidisch verknüpft sind. Glycogen (tierische Stärke) ist ein hochgradig verzweigtes, dem pflanzlichen Amylopectin vergleichbares Makromolekül. Cellulose ist eine der wichtigsten pflanzlichen Gerüstsubstanzen (**Strukturpolysaccharid**) und besteht aus linearen, nicht gewundenen Ketten mit bis zu 10 000  $\beta$ -Glucose-Bausteinen.



Ein aus Fructose-Bausteinen zusammengesetztes Homoglycan ist das **Fructan** Isokestrose (mit  $\beta$ 1 $\rightarrow$ 2-Bindungen; früher Inulin genannt), das aus *Asteraceen*-Wurzelorganen (Artischocke, Dahlie, Knollen-Sonnenblume, Löwenzahn) gewonnen wird. Die ähnliche Kestrose (mit  $\beta$ 2 $\rightarrow$ 6-Bindungen) findet sich vor allem in Süßgräsern. Das Kettenende besteht jeweils aus Saccharose.

**Heteroglycane** sind im Unterschied zu den Homoglycanen aus (meist jedoch nur zwei oder drei) verschiedenen Monosacchariden aufgebaut. Sie bilden beispielsweise die große und sehr uneinheitlich zusammengesetzte Gruppe der Hemicellulosen und Pektine, die als Gerüst- oder Matrixsubstanzen der pflanzlichen Zellwand auftreten.

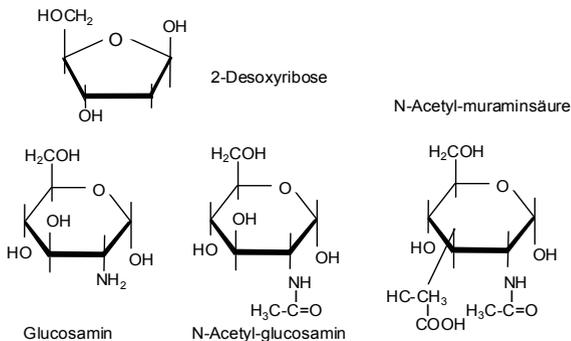
**Glycoproteine** bestehen aus einer an ein Protein gebundenen einfachen oder verzweigten, unperiodisch aufgebauten Oligosaccharidkette, die sich überwiegend aus Galactose, Mannose und den N-Acetyl-hexosaminen (N-Acetyl-glucosamin und N-Acetylgalactosamin) zusammensetzt. Oft ist die sonst seltene Fucose Endglied einer der Ketten. Glycoproteine erfüllen zahlreiche wichtige Aufgaben, darunter den zelltypspezifischen Aufbau von Zelloberflächen, die für Zell-Zell-Erkennungsmechanismen bedeutsam sind. Auch die membrangebundenen Rezeptoren für Hormone gehören in diese Funktionsklasse.

### 13.4 Einige Zuckerderivate

Die gewöhnlichen Pentosen und Hexosen sind Ausgangssubstanzen für einige naturstoffchemisch und biologisch wichtige Derivate, von denen hier die wichtigsten Gruppen erwähnt sind:

#### Desoxyzucker (= Deoxyzucker)

Die 2-Desoxy-D-ribose trägt am C-2 keine OH-Gruppe, sondern nur 2 H-Atome und weist daher auch nur 2 Chiralitätszentren auf. Diese spezielle Aldopentose ist in der Ringform Baustein der DNA (Desoxyribonukleinsäure) und kommt in freier (akkumulierter) Form in der Natur nicht vor.



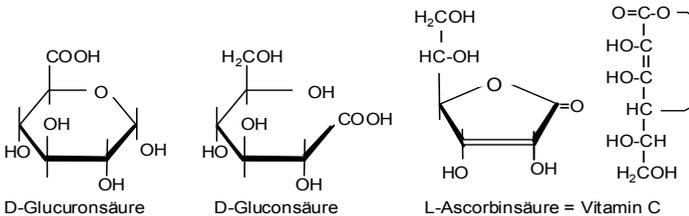
#### Aminozucker

Bei diesen Molekülen ist die OH-Gruppe am C-2 durch eine Amino-Gruppe (-NH<sub>2</sub>) ersetzt – aus D-Glucose wird 2-Amino-2-desoxy-glucose (= Glucosamin). Durch Acetylierung der Aminogruppe gelangt man zu den N-Acetyl-hexosaminen wie dem N-Acetyl-glucosamin, dem Baustein

des **Chitins**. Dieses Gerüstpolysaccharid der Arthropoden besteht aus  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften Bausteinen und entspricht strukturell demnach der pflanzlichen Cellulose. N-Acetyl-glucosamin ist ebenfalls Bestandteil der aus dem Komplexpolysaccharid **Murein** aufgebauten bakteriellen Zellwand. Der isomere Aminozucker N-Acetyl-galactosamin ist auf der Erythrozytenoberfläche an der Ausprägung der blutgruppenspezifischen **Antigene** beteiligt (vgl. Glycoproteine).

### Zuckersäuren

Die Umwandlung des C-6 einer Hexose zur Carboxyl-Gruppe führt zu den Zuckersäuren vom Typ **Glucuronsäure** oder Galacturonsäure. Polymer  $\alpha(1\rightarrow4)$ -verknüpfte D-Galacturonsäure, deren COOH-Gruppen überwiegend als Methylester (-COOCH<sub>3</sub>) vorliegen, bildet das **Pektin** der pflanzlichen Zellwände (Primärwände). Polymere der D-Glucuronsäure sind Bestandteil des **Chondroitins** im tierischen Bindegewebe. **Heparin** ist ein Mischpolysaccharid unter anderem aus D-Glucuronsäure-2-sulfat und D-Galactosamin-N,C-6-sulfat; es kommt in Mastzellen und in Endothelzellen der Blutgefäßwände vor und verhindert die spontane Blutgerinnung. Die Oxidation des Atoms C-1 ergibt Zuckersäuren wie Glucuronsäure oder Galactonsäure, deren Lactone lebensmitteltechnisch von Bedeutung sind.



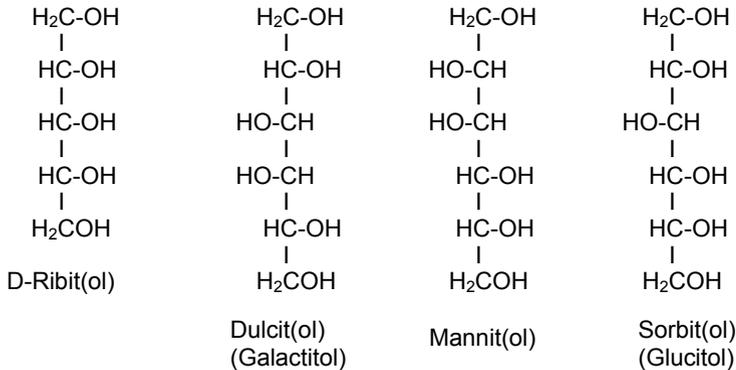
### Vitamin C

L-Ascorbinsäure leitet sich von D-Glucuronsäure bzw. vom L-Gulonolacton ab und kann daher als Zuckerderivat aufgefasst werden. Primaten fehlt das letzte Enzym der Synthesekette (Gulonolacton-Oxidase); daher ist diese Verbindung für sie ein essenzieller Nahrungsbestandteil. Die Bezeichnung Vitamin für diese Verbindung ist jedoch problematisch, da Vitamine im Allgemeinen Coenzym-Funktionen aufweisen.

### Polyole

Die Carbonyl-Gruppen der Aldosen und Ketosen kann man zu zu alkoholischen OH-Gruppen reduzieren, wobei Polyhydroxy-Verbindungen entstehen, die man Zuckeralkohole oder Polyole nennt. Aus Pentosen gehen Pentit(ol)e, aus Hexosen **Hexit(ol)e** hervor. Mannitol kommt unter anderem in Braunalgen vor, Sorbitol in vielen Vertretern der Rosengewächse (Rosaceae). Diese Verbindungen spielen zum Teil als Zuckeraustausch-

stoffe eine bedeutsame Rolle (Mannitol, Sorbitol) oder sind Bauteile anderer wichtiger Biomoleküle (Ribitol).



### 13.5 Kontrollfragen zum Verständnis

1. An welchen Struktureigenschaften erkennt man einen Zucker?
2. Was ist unter Chiralität bzw. Händigkeit zu verstehen?
3. Wie ist die Zugehörigkeit zur D- oder L-Reihe definiert?
4. Was sind anomere, epimere, enantiomere und diastereomere Zucker (Beispiele)?
5. Was versteht man unter optischer Aktivität?
6. Formulieren Sie am Beispiel der D-Glucose die Bildung eines Halbacetals.
7. Wie unterscheiden sich Furanosen und Pyranosen?
8. Wie viele Isomeren sind bei  $n$  asymmetrischen C-Atomen möglich?
9. Formulieren Sie die glycosidische Verknüpfung von  $\alpha$ -D-Glucose zu einem nicht reduzierenden Disaccharid.
10. Warum gehört Saccharose zu den nicht reduzierenden Zuckern?
11. Welche Raumgestalt nimmt ein Stärkemolekül ein?
12. Wie erklären sich die Unterschiede zwischen Amylose und Cellulose, obwohl beide aus Glucose-Bausteinen bestehen?

## Aminosäuren, Peptide, Proteine

Neben den Kohlenhydraten, Lipiden, Isoprenoiden und den Nucleinsäuren sind die aus Aminosäuren (Amino-carbonsäuren) aufgebauten Proteine die wichtigsten hochmolekularen Bestandteile der lebenden Zelle. Ihre Bezeichnung wurde bereits 1838 von Jöns J. Berzelius (1779–1848) eingeführt und leitet sich vom griechischen *proteios* = erstrangig ab, was die Wichtigkeit dieser Stoffgruppe betont. Enzyme als Proteine mit besonderer Aufgabenstellung werden hier aus der Betrachtung zunächst noch ausgeklammert. Sie bilden den Gegenstand eines eigenen Kapitels 17.

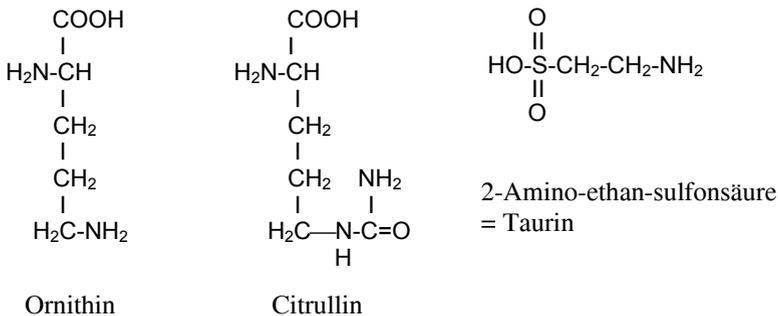
### 14.1 Proteine bestehen aus Aminosäuren

Bausteine (Monomere) der Proteine sind die Aminosäuren, die sich formal von Mono- oder Dicarbonsäuren ableiten lassen. Neben der Carboxylgruppe  $\text{-COOH}$ , die durch Dissoziation leicht ein Proton ( $\text{H}^+$ ) abgibt und somit als Säure wirkt, enthalten Aminosäuren mindestens eine weitere funktionelle Gruppe, die Namen gebende **Aminogruppe** ( $\text{-NH}_2$ ). Die einfachste biologisch relevante Aminosäure leitet sich von der Essigsäure ab – nach der Einführung einer Aminogruppe am C-2 (bei Monocarbonsäuren bezeichnet man das der Carboxylgruppe unmittelbar benachbarte C-Atom auch als  $\alpha$ -C) führt zur  $\alpha$ -Amino-Essigsäure, für die der Trivialname Glycin (abgekürzt Gly oder G) üblich ist (Tabelle 14-1).

Außer bei Glycin steht bei allen übrigen 19 in Proteinen vorkommenden (**proteinogenen**) Aminosäuren die Aminogruppe stets am  $\alpha$ -C-Atom (in  $\alpha$ -Stellung). Der Rest R ist im Glycin ein H-Atom, bei allen anderen Aminosäuren dagegen eine unverzweigte oder verzweigte Kohlenstoffkette. Beginnend mit der  $\alpha$ -Amino-Propionsäure (= Alanin/Ala, vgl. Tabelle 14-1) trägt das  $\alpha$ -C vier verschiedene Reste (Carboxyl-Gruppe, Amino-Gruppe, H-Atom sowie Rest R), ist daher asymmetrisch substituiert und stellt somit ein **Chiralitätszentrum** dar. Folglich müssen die Aminosäuren als händige (chirale) Moleküle in D- und L-Formen auftreten. Alle proteinogenen Aminosäuren weisen die **L-Konfiguration** (nach einem anderen Bezeichnungssystem S-Konfiguration) auf. Wenn man die Ami-

nosäure-Formeln in der Fischer-Projektion schreibt, weist die Amino-Gruppe immer nach links, die Carboxyl-Gruppe nach rechts. Selten kommen in der Natur auch D-Aminosäuren vor, beispielsweise in den Peptiden Amanitin (8 Aminosäuren) und Phalloidin (7 Aminosäuren), den hochwirksamen Toxinen der Knollenblätterpilze.

Im Stoffwechsel bedeutsam sind nur die L-Formen. Eine gewisse Ausnahme bilden die beiden Verbindungen Prolin und Hydroxyprolin: Hier ist die ursprünglich freie  $\alpha$ -Amino-Gruppe durch intramolekularen Ringschluss zu einer Imino-Gruppe geworden. Diese Iminosäuren werden, da sie in natürlichen Proteinen häufig sind, üblicherweise dennoch zusammen mit den anderen Aminosäuren behandelt. 4-Hydroxyprolin und auch 5-Hydroxylysin sind nicht proteinogene Aminosäuren in Strukturproteinen (beispielsweise im Kollagen). Sie entstehen aus Prolin bzw. Lysin durch Einbau einer Hydroxyl-Gruppe nach bereits abgeschlossener Proteinbiosynthese. In solchen Fällen spricht man von **posttranslationaler** Modifizierung einer Aminosäure. Neben den proteinogenen Aminosäuren spielen im Stoffwechsel auch einige nicht proteinogene eine gewisse Rolle, darunter beispielsweise Citrullin und Ornithin im Harnstoffzyklus. In diesem Zusammenhang ist auch die Verbindung Taurin (= 2-Amino-ethan-sulfonsäure) von Bedeutung.



Das L-Canavanin (= 2-Amino-4-guanidino-oxybuttersäure,  $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{-NH-O}(\text{CH}_2)_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ) aus Hülsenfrüchten ist ein weiteres Beispiel: Diese Aminosäure ist wegen ihrer Strukturähnlichkeit mit Arginin ein Inhibitor des Arginin-Stoffwechsels und daher für die Giftigkeit roher Bohnen verantwortlich.

Von den 20 proteinogenen Aminosäuren gelten 10 (nämlich Arginin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Tryptophan und Valin) für den Menschen als **essenziell** – sie müssen dem tierischen und menschlichen Organismus mit der Nahrung zugeführt werden. Davon sind Arginin und Histidin allerdings nur im Säuglingsalter essenziell.

**Tabelle 14-1.** Die 20 biogenen Aminosäuren

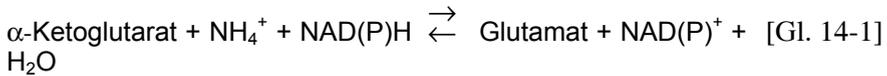
Seitenketten aliphatisch (hydrophob): R unpolar										
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\   \\ \text{R} \end{array}$ Allgemeinformel	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}</math> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}</math> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}</math> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}</math> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Glycin Glv</td> <td style="text-align: center;">Alanin Ala</td> <td style="text-align: center;">Valin Val</td> <td style="text-align: center;">Leucin Leu</td> <td style="text-align: center;">Isoleucin Ile</td> </tr> </table>	$\begin{array}{c}   \\ \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Glycin Glv	Alanin Ala	Valin Val	Leucin Leu	Isoleucin Ile
$\begin{array}{c}   \\ \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$							
Glycin Glv	Alanin Ala	Valin Val	Leucin Leu	Isoleucin Ile						
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HN} \\   \\ \text{Cyclopentane ring} \end{array}$ Prolin Pro	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}</math> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}</math> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Benzene ring} \end{array}</math> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Indole ring} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}</math> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Cystein Cys</td> <td style="text-align: center;">Methionin Met</td> <td style="text-align: center;">Phenylalanin Phe</td> <td style="text-align: center;">Tryptophan Trv</td> </tr> </table>	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Benzene ring} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Indole ring} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Cystein Cys	Methionin Met	Phenylalanin Phe	Tryptophan Trv	
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Benzene ring} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Indole ring} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$							
Cystein Cys	Methionin Met	Phenylalanin Phe	Tryptophan Trv							
Seitenketten ungeladen (hydrophil): R polar										
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{HCOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Benzene ring} \\   \\ \text{OH} \end{array}$						
Serin Ser	Threonin Thr	Asparagin Asn	Glutamin Gln	Tyrosin Tyr						
Seitenkette geladen: R kationisch			R anionisch							
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{NH}_3^+ \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{HN}-\text{C}=\text{NH}_2^+ \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Imidazole ring} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}^- \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}^- \end{array}$						
Lysin Lys	Arginin Arg	Histidin His	Aspartat Asp	Glutamat Glu						

Üblicherweise gruppiert man die 20 biologisch wichtigen Aminosäuren nach den chemischen Eigenschaften ihrer **Seitenkette R**. Die übliche Einteilung richtet sich nach deren Polarität. Diese reicht von völlig unpolar (hydrophob) bis stark polar und ist damit sehr gut wasserlöslich. Vier Gruppen lassen sich dabei unterscheiden (Tabelle 14-1).

- Aminosäuren mit hydrophober aliphatischer Seitenkette (unpolarer Rest R): Die Seitenkette besteht bei den Aminosäuren Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin aus einer unsubstituierten Kohlenwasserstoffkette. Abweichend zählt man wegen seiner besonderen Eigenschaften auch noch das Methionin dazu, welches sich durch eine Thioether-Gruppe ( $-S-CH_3$ ) auszeichnet. Grundsätzlich würde auch das bereits vorgestellte Glycin hierher gehören. Da es jedoch im Unterschied zu den übrigen Angehörigen dieser Gruppe nicht an hydrophoben Wechselwirkungen teilnimmt (s.u.), bildet es streng genommen eine eigene Gruppe. Auch Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan sind mit ihren aromatischen Seitenketten relativ unpolar (Phe > Tyr).
- Aminosäuren mit polaren, ungeladenen Gruppen in der Seitenkette: Die Aminosäuren dieser Klasse sind besser wasserlöslich als die vorigen und können besonders gut Wasserstoffbrücken bilden (s. unten). Serin und Threonin verdanken ihre Polarität der OH-Gruppe, Cystein seiner endständigen SH-Gruppe (Thiol-Gruppe). Asparagin und Glutamin sind die Säureamide der zugehörigen Aminosäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure. Unter physiologischen Bedingungen um pH  $\approx 7$  sind die polar wirkenden Gruppen dieser Aminosäuren allerdings ungeladen.
- Saure Aminosäuren (mit negativ geladener Seitenkette): Die beiden Aminosäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure sind Monoamino-dicarbonensäuren. In Abhängigkeit vom pH-Wert in der Zelle tragen die zusätzlichen Carboxyl-Gruppen nach Dissoziieren eines Protons eine negative Ladung. Die entsprechenden Ionen heißen Aspartat bzw. Glutamat.
- Basische Aminosäuren (mit positiv geladener Seitenkette): Lysin trägt an der  $\epsilon$ -Position seiner aliphatischen Seitenkette eine zweite Amino-Gruppe. Arginin besitzt eine positiv geladene Guanidino-Gruppe. Beim Histidin mit seiner Imidazol-Gruppe ist die Seitenkette ionisierbar und deswegen positiv geladen.

Die Kohlenstoffgerüste der Aminosäuren leiten sich von Zwischenprodukten des Pentosephosphatweges (Calvin-Zyklus, Kapitel 18), der Glycolyse oder des Citrat-Zyklus (Kapitel 19) ab. Glutaminsäure geht durch re-

duktive Aminierung von  $\alpha$ -Ketoglutarate (2-Oxo-glutarate) mit  $\text{NH}_4^+$  durch das Enzym Glutamat-Dehydrogenase mit  $\text{NAD(P)H}$  als Reduktionsmittel:



Serin entsteht aus 3-Phosphoglycerat und erhält seine Amino-Gruppe durch eine Transaminase-Reaktion von Glutaminsäure. Der Abbau dieser Aminosäuren verläuft analog. Die Biosynthese der aromatischen Aminosäuren (Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan) erfolgt über den **Shikimisäure-Weg**, wobei aus Erythrose-4-Phosphat und Phosphoenolpyruvat die Ringverbindung Chorisminsäure entsteht und der Ring schrittweise aromatisiert wird. Die Kondensation der Chorisminsäure mit einem Pentosephosphat und anschließendem weiterem Ringschluss ergibt das Indolgerüst des Tryptophans.

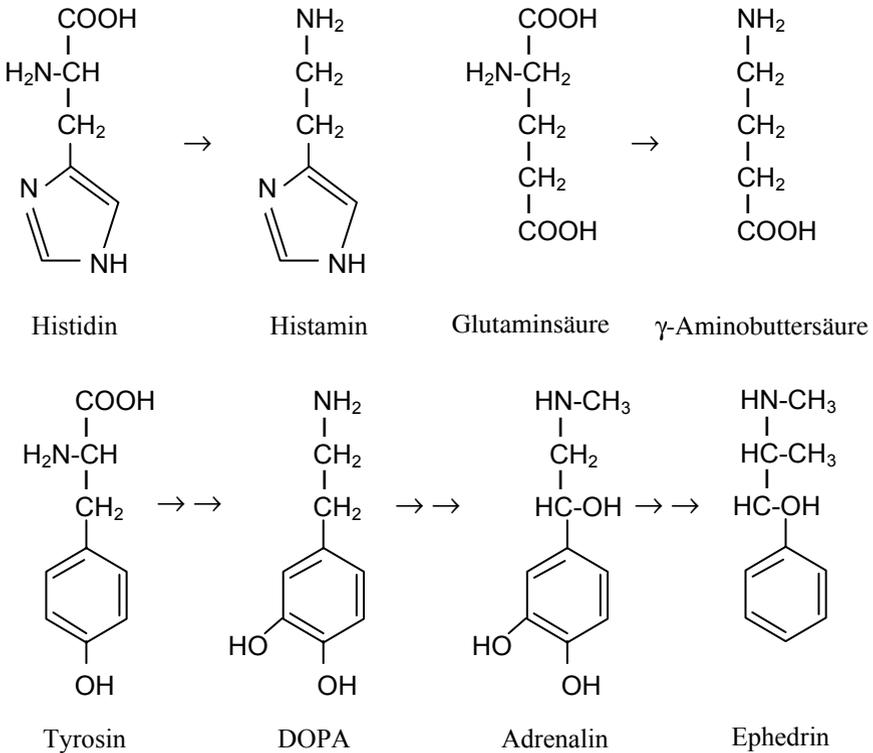
## 14.2 Einige Aminosäure-Derivate

Einige der proteinogenen Aminosäuren sind Ausgangspunkte für die Biosynthese wichtiger weiterer Naturstoffe, die zum Teil auch eine erhebliche praktische Bedeutung haben. Aus Platzgründen führen wir in diesem Zusammenhang nur wenige Beispiele eher nachrichtlich an.

### 14.2.1 Decarboxylierung führt zu Aminen

Die (enzymatische) Abspaltung der Carboxylgruppe aus einer Aminosäure führt formal zu den so genannten primären Aminen. Soweit diese Reaktion im Zellstoffwechsel eintritt, spricht man auch von **biogenen Aminen**. Viele dieser Verbindungen entfalten außergewöhnlich starke biologische Wirkungen und sind daher von besonderem pharmakologischem Interesse. Aus Histidin entsteht beispielsweise der **hormonähnliche Mediator** Histamin, der bei der zellulären Signalübertragung sowie an der Auslösung allergischer Reaktionen beteiligt ist. Aus Asparaginsäure wird nach Decarboxylierung die nicht proteinogene Aminosäure  $\beta$ -Alanin, die als Baustein im Coenzym A bzw. in der Pantothenensäure enthalten ist. Decarboxylierte Glutaminsäure ergibt  $\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA), die ebenso ein wichtiger **Neurotransmitter** ist wie das aus 5-Hydroxytryptophan entstehende Serotonin. Tyramin aus Tyrosin wirkt Uterus kontrahierend. Bedeutsam sind ferner Verbindungen, die sich vom decarboxylierten Phenylalanin ableiten und die Gruppe der  $\beta$ -Phenyl-ethylamine bilden. Hierher gehören

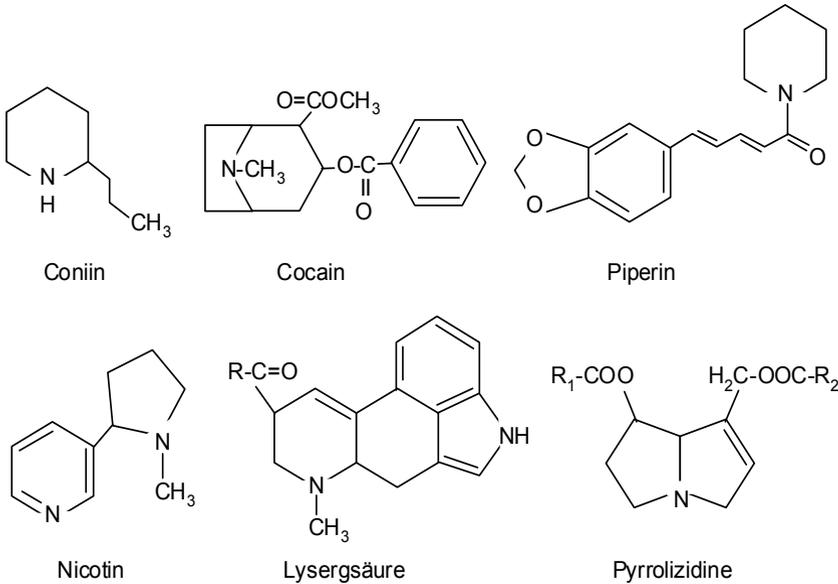
Adrenalin (Hormon der Nebennieren), Mescaline (Halluzinogen aus dem Peyotl-Kaktus), Ephedrin (aufputschendes Amphetamin) und Dopamin. Dopamin entsteht aus Tyrosin (p-Hydroxy-phenylalanin durch eine weitere Hydroxylierung des aromatischen Ringes (DOPA = 3,4-Dihydroxy-phenylalanin) und nachfolgende Decarboxylierung. Die Verbindung ist ein wichtiger Neurotransmitter, auf dessen Mangel die Parkinson-Krankheit zurückgeführt wird.



Außer den von Aminosäuren abgeleiteten Aminen gibt es in der Natur weitere Vertreter dieser Stofffamilie, die man formal als Substitutionsprodukte des Ammoniaks  $\text{NH}_3$  auffassen kann. Sie weisen die Grundstruktur  $\text{R}-\text{NH}_2$  (primäres),  $\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$  (sekundäres) oder  $\text{R}-\text{N}(\text{R}'\text{R}'')$  (tertiäres Amin) auf. Trimethylamin ist ein tertiäres Amin von betont fischartiger Duftnote. Es kommt unter anderem im Blütenduft des Roten Hartriegels (*Cornus sanguinea*) vor.

### 14.2.2 Aus Aminosäuren leiten sich viele Alkaloide ab

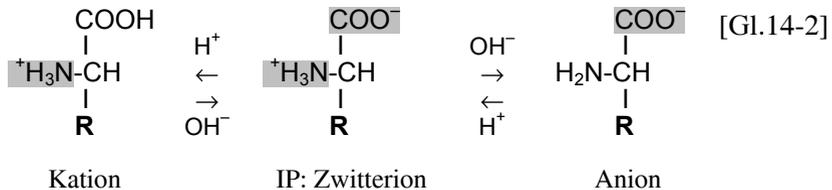
Unter dem Sammelbegriff Alkaloide fasst man eine große Anzahl N-haltiger Verbindungen von basischer Wirkung zusammen, die sich nach ihren Grundgerüsten auf zahlreiche strukturell begründete Gruppen verteilen und schätzungsweise mehr als 10 000 Verbindungen umfassen.



Die weitaus meisten sind nach ihrer Biosynthese Abkömmlinge des Aminosäure-Stoffwechsels. Vom L-Tryptophan leiten sich beispielsweise die Chinolinalkaloide ab, darunter das bekannte Chinin aus der Rinde von *Cinchona*-Arten. Aus dem Umbau von L-Arginin entstehen die Pyrrolizinalkaloide, die unter anderem in *Senecio*-Arten und anderen Korbblütengewächsen vorkommen. Von L-Ornithin nimmt die Biosynthese der Tropanalkaloide ihren Ausgang, die in Vertretern der Nachtschattengewächse vorkommen und beispielsweise für die ausgesprochene Giftigkeit von Tollkirsche (*Atropa belladonna*) oder Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*) verantwortlich sind. Wegen ihrer besonderen Wirksamkeit finden zahlreiche Alkaloide als Arzneistoffe Verwendung. Einige sind hochwirksame Halluzinogene, wie Cocain aus den Blättern des Coca-Strauches (*Erythroxylon coca*) oder die Lysergsäure-Derivate aus dem Mutterkornpilz (*Claviceps purpurea*). Coniin ist das Hauptalkaloid aus dem Schierling (*Conium maculatum*). Nikotin ist im Tabak enthalten. Piperin ist der Scharfstoff aus dem Schwarzen Pfeffer (*Piper nigrum*).

### 14.3 Aminosäuren sind Zwitterionen

Da die Aminosäuren bi- und damit **mischfunktionell** aufgebaut sind, besitzen sie sowohl basische wie saure Eigenschaften (**Ampholyte**). Ihre Carboxyl-Gruppe dissoziiert als saure Funktion Protonen ( $\text{H}^+$ ) und ihre basische Aminogruppe ( $\text{H}_2\text{N}$ -) lagert diese sehr bereitwillig an ( $\text{H}_3\text{N}^+$ -). So erhält man die im Formelbild wiedergegebene **Zwitterionen**-Formel mit je einer positiven und negativen Ladung (dipolarer Zustand), bei der eine intramolekulare Neutralisation erfolgt. In dieser Form liegen die bifunktionellen Aminosäuren in wässriger Lösung normalerweise vor, sofern ihre Seitenketten keine zusätzlichen sauren oder basischen Gruppen enthalten. Wenn beide funktionelle Gruppen einer Aminosäure je eine elektrische Ladung tragen, reagiert das betreffende Molekül nach außen neutral – man bezeichnet diesen Zustand als **isoelektrischen Punkt** (IP) – er entspricht dem pH-Wert der Elektroneutralität.

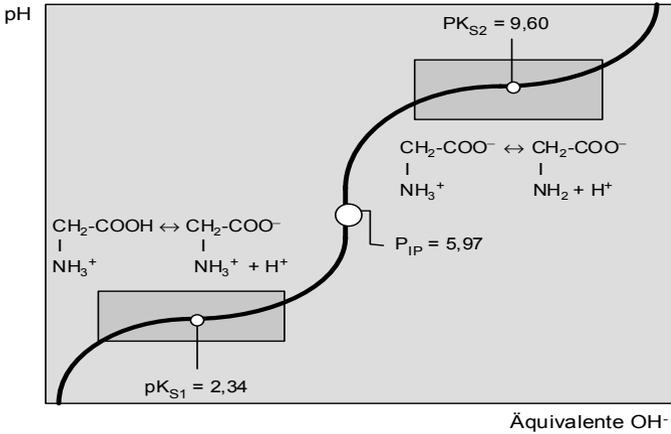


Verändert sich der pH-Wert in Richtung größerer oder geringerer Wasserstoffionen-Konzentrationen (Zugabe von Säuren bzw. Basen), verschiebt sich entsprechend auch der Anteil positiv bzw. negativ geladener Gruppen: Die Aminosäure wird zum **Anion** oder **Kation**. Analog verändert sich das Verhalten der Aminosäuren im elektrischen Feld: Bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes (Aminosäure liegt als Kation vor), wandert die Aminosäure zur Kathode, bei entsprechend höherem pH-Wert (Aminosäure liegt als Anion vor) zur Anode.

Rechnerisch ergibt sich der pH-Wert der Elektroneutralität (= isoelektrischer Punkt) einer bifunktionellen Aminosäure als arithmetisches Mittel der jeweiligen  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte der beteiligten funktionellen Gruppen:

Wegen der unterschiedlichen  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte der geladenen Gruppen einer bi- oder mehrfunktionellen Aminosäure ergibt die Titration keine Gerade, sondern eine doppelt sigmoid geschwungene rotationssymmetrische Kurve, deren Drehpunkt dem IP entspricht (Abb. 14-1). Die Kurvenabschnitte beschreiben die fortschreitende Deprotonierung. Bei sehr niedrigem pH überwiegt die kationische Form  $\text{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Bei  $\text{pK}_{\text{S}1}$  liegen äquimolare Mengen von  $\text{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  und  $\text{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  vor. Am

isoelektrischen Punkt (pIP) hat die Aminosäure Glycin gänzlich ihre zweiter-ionische Form  ${}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  angenommen.

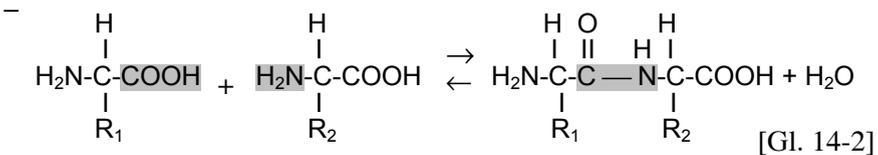


**Abb. 14-1.** Titrationskurve der Aminosäure Glycin: Die hervorgehobenen Rechtecke bezeichnen die Bereiche wirksamer Pufferung

Bei weiterer Titration mit Lauge wirkt sie weiter als **Protonen-Donator**, bis sie jenseits von  $\text{pK}_{\text{S}2}$  in der anionischen Form des **Protonen-Akzeptors**  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  vorliegt. Der isoelektrische Punkt errechnet sich für Glycin zu  $\text{pIP} = (\text{pK}_{\text{S}1} + \text{pK}_{\text{S}2})/2 = (2,34 + 9,60)/2 = 5,91$ . Aus dem Kurvenverlauf ist zu ersehen, dass die Aminosäure zwei Pufferbereiche aufweist, in denen trotz Laugenzugabe keine nennenswerte pH-Änderung eintritt.

### 14.4 Aminosäuren verbinden sich zu Peptiden

Ähnlich wie man einzelne Kohlenhydrat-Monomere (Monosaccharide) durch wiederholte Glycosidbindungen zu einer längeren, makromolekularen Kette verknüpfen kann, lassen sich auch einzelne Aminosäuren durch eine Kondensationsreaktion (**Säureamid-Bildung**) untereinander verbinden. Formal erfolgt die Verknüpfung durch die Reaktion einer Carboxyl-Gruppe der einen mit der Amino-Gruppe der nächsten Aminosäure; dabei wird Wasser eliminiert. Die entstehende Bindung heißt **Peptidbindung**:





## 14.5 Proteine haben eine dreidimensionale Struktur

Die Aufklärung der molekularen Architektur von Polypeptiden bzw. Proteinen und deren Deutung in Funktionszusammenhängen gehört zu den faszinierendsten Leistungen der modernen Biochemie. Die Gesamtstruktur eines Proteins lässt sich auf vier verschiedenen Ebenen beschreiben – Proteine weisen damit eine beeindruckende und bemerkenswert klar organisierte Strukturhierarchie auf.

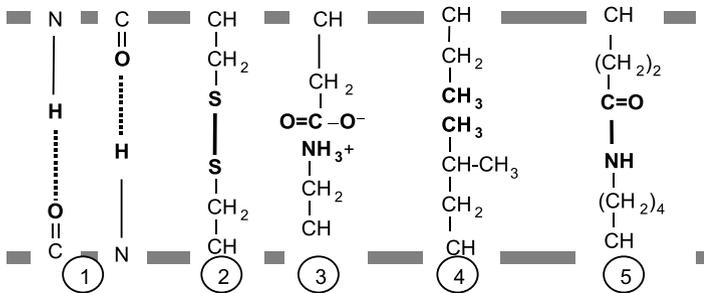
### 14.5.1 Primärstruktur: Die Reihenfolge entscheidet

Die genaue Abfolge der verschiedenen in einem Peptid linear gebundenen Aminosäuren (in Schemata sind ihre Seitenketten meist mit  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  ...  $R_n$  bezeichnet) stellt dessen Aminosäuresequenz oder **Primärstruktur** dar. Art und Reihung der einzelnen Aminosäuren eines Peptids bedingen dessen räumliche Gestalt oder Konformation. Unter Verwendung der 20 proteinogenen Aminosäuren ist bei der Synthese längerer Polypeptidketten eine große Anzahl von Strukturalternativen zu erzielen. Grundsätzlich beträgt die Anzahl der theoretisch realisierbaren Primärstrukturen ( $A_{PS}$ ) einer Kette aus 20 verschiedenen Aminosäuren, die  $n$  Monomere lang ist,  $A_{PS} = 20^n$ . Für ein Protein aus 1000 Aminosäuren Kettenlänge ergibt sich somit die überaus erstaunliche Anzahl von  $20^{1000}$  (entsprechend  $\approx 10^{1300}$ ) alternativen Primärstrukturen – eine schier unerschöpfliche Vielfalt, die eine praktisch unbegrenzte Kettenvarianz zulässt und die Einzigartigkeit spezifischer Funktionsproteine begründet. Die Primärstruktur ist heute dank automatisierter Analyseverfahren (Sequenzierverfahren, beispielsweise durch Edman-Abbau mit Phenyl-isothiocyanat) von vielen biologisch wichtigen Proteinen bekannt bzw. im Allgemeinen relativ schnell zu ermitteln.

### 14.5.2 Sekundärstruktur: Bindungen intra- und intermolekular

Polypeptide bzw. Proteine sind im Unterschied zu den meisten Polysacchariden keine einfachen Makromoleküle von fadenförmiger Gestalt, sondern nehmen eine mehr oder weniger komplexe, bereits durch ihre Primärstruktur festgelegte räumliche Gestalt (**Konformation**) an. Da die Kettenglieder um die kovalenten Einfachbindungen ihres -C-C-N-Rückgrats frei drehbar sind, kann eine längere Peptidkette prinzipiell in zahlreichen räumlichen Anordnungen vorliegen. Da für eine spezifische Funktion jedoch nur bestimmte Raummuster taugen, muss ein Proteinmolekül einen

relativ stabilen strukturellen Zustand einnehmen können, ohne dass kovalente Bindungen aufzubrechen sind.



**Abb. 14-2.** Strukturstabilisierung zwischen Peptidketten: 1 Wasserstoffbrücke, 2 Disulfidbindung (Cys-Cys), 3 ionale Wechselwirkung, 4 hydrophobe Wechselwirkung (zwischen Ile und Leu), 5 Peptidbindung (z.B. zwischen Glu und Lys)

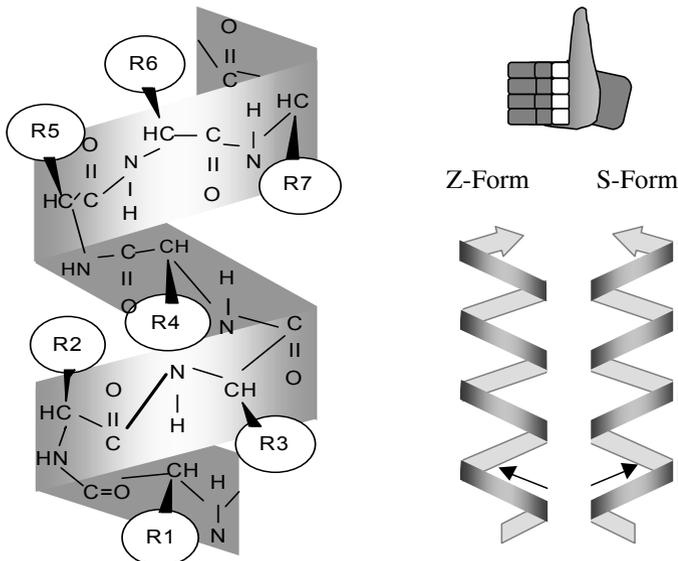
Für die Ausbildung dieser Raumgestalt, die man Konformation nennt, sind nicht kovalente Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten R der beteiligten Aminosäuren verantwortlich. Dafür bieten sich mehrere Möglichkeiten an (Abb. 14-2): Eine der wichtigsten ist die Ausbildung von **Wasserstoffbrücken**. Außer den Wasserstoffbrücken und den bei längeren Ketten immer auftretenden **Van-der-Waals-Kräften** bestehen weitere nicht kovalente und relativ schwache Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen der jeweiligen Seitenketten R. Eine Ausnahme ist allerdings die Disulfidbrücke, die unter Abspaltung von Wasserstoff zwischen den beiden endständigen SH-Gruppen von Cystein entsteht.

### $\alpha$ -Helix

Kommt es innerhalb der gleichen Kette (und demnach intramolekular) zur Ausbildung von stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den Resten R oder sonstigen Atomgruppen, vor allem in Form von Wasserstoffbrücken, ist dabei oft eine Struktur begünstigt, bei der sich die reaktiven Gruppen bereits innerhalb der eigenen Sequenz absättigen. Dabei nimmt das Polypeptid eine schraubige Grundgestalt an, bei der die C=O- und NH-Gruppen zwischen aufeinander folgenden Windungen in axialer Richtung gegenüber stehen und die jeweiligen Seitenketten R radial nach außen weisen. Das Ergebnis ist eine rechtsgängige Schraube oder  **$\alpha$ -Helix** mit durchschnittlich etwa 3,6 Aminosäure-Resten je Umgang und einer Ganghöhe zwischen den Windungen von etwa 0,54 nm. Hier bilden sich **Wasserstoffbrücken** aus (in Abbildung 14-3 nicht dargestellt), welche die Gesamtstruktur stabilisieren. Schraubig (helical) angeordnete Strukturen kennzeichnen in besonderem Maße die faserigen Proteine, wie sie

beispielsweise im Bindegewebe oder im Bewegungsapparat (Sehnen) des Säugetierorganismus vorkommen.

In den allermeisten Fällen (ebenso wie bei den  $\alpha$ -Helices der Desoxyribonucleinsäuren) ist die Polypeptidschraube **rechtsgängig**, aber linksgewunden – das Projektionsbild des Schraubenmodells zeigt daher ein „S“ mit nach rechts oben schräg aufsteigenden Vorderflanken erkennbar, auf denen man – wenn man sich das Molekül als Wendeltreppe vorstellt – jedoch Drehungen im Gegenuhrzeigersinn (Linkswindungen) ausführen muss, um nach oben zu gelangen. Bei einer linksgängigen Helix zeigt das Projektionsbild dagegen ein „Z“. Eine andere einfache Hilfsvorstellung verwendet folgendes Modell: Wenn man auf die rechte Hand mit ausgestrecktem Daumen blickt, windet sich eine rechtsgängige Helix so, wie die vier übrigen Finger gekrümmt sind (Abb. 14-3).



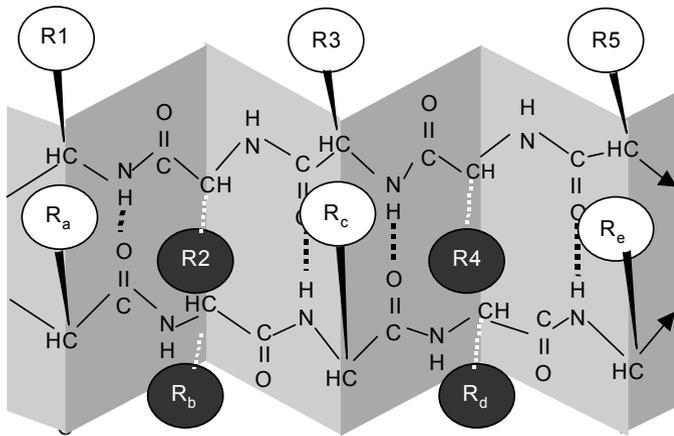
**Abb. 14-3.** Links: Schema eines  $\alpha$ -helical gewundenen Proteinabschnitts. Rechts: Die gekrümmten Finger der rechten Hand bestimmen den Windungssinn der rechtsgängigen  $\alpha$ -Helix: Linksgängige und rechtsgängige Helix

Starke Helixbildner sind die Aminosäuren Glutaminsäure, Alanin, Leucin und Methionin. Die Iminosäure Prolin lässt sich wegen ihrer Ringstruktur nicht in eine  $\alpha$ -Helix einbauen; sie bricht daher die regelmäßige Schraubenstruktur einer Polypeptidkette ab (**Helixbrecher**).

### $\beta$ -Faltblattstruktur

Relativ gleichförmig aus ähnlichen Aminosäuren zusammengesetzte Polypeptidketten(abschnitte) lagern sich dagegen abschnittsweise nebeneinander

und bilden durch die auch hier häufig eingestreuten Wasserstoffbrücken die so genannte  $\beta$ -Faltblattstruktur aus. Dabei können die benachbarten, sich gegenüberliegenden Ketten(abschnitte) **parallel** oder **antiparallel** (gegenläufig) zueinander ausgerichtet sein. In vielen Strukturproteinen finden sich Struktureinheiten mit bis zu fünf nebeneinander liegenden Ketten. Solche Faltblattbereiche erzeugen im Protein eine gewisse Steifigkeit – etwa im Seidenfibroin, das ausschließlich aus Aggregaten antiparalleler  $\beta$ -Faltblattstrukturen („Peptidrost“) besteht. Auch das  **$\beta$ -Keratin** der Haare besitzt diese Struktur. In Raummodellen komplexerer Proteine verwendet man zur Wiedergabe von Faltblattgrundstrukturen gewöhnlich einen breiten Pfeil, dessen Spitze zum C-Terminus der betreffenden Kette weist.



**Abb. 14-4.**  $\beta$ -Faltblattstruktur eines Proteins aus zwei parallelen Kettenabschnitten mit den Aminosäure-Resten  $R_1$ - $R_5$  und  $R_a$ - $R_e$ . Die schwarz markierten Reste liegen hinter dem Faltblatt

### 14.5.3 Tertiärstruktur: Proteine mit Domänen und Motiven

Die verschiedenen Raumgebilde der Sekundärstruktur erfassen im Allgemeinen nur einzelne Abschnitte bzw. Bereiche innerhalb eines Makropeptids. Zur Konformation eines Proteins gehört aber auch die räumliche Festlegung derjenigen Kettenabschnitte, die sich zwischen den  $\alpha$ -Helices oder  $\beta$ -Faltblättern befinden. Über nicht-kovalente Wasserstoffbrücken und vergleichbare Wechselwirkungen sowie über die kovalenten Disulfidbrücken können auch Schleifen oder Biegungen der Polypeptidkette so stabilisiert werden, dass ein kompaktes, gefaltetes, aber geordnetes Knäuel (**globuläres Protein**) entsteht. Bei den besonders häufig auftretenden

$\beta$ -Schleifen beschreibt die Aminosäurekette gleichsam eine 180°-Haarnadelkurve – die Biegung umfasst nur vier Aminosäure-Reste (als dritten fast immer Glycin), wobei das verbliebene Carbonyl-C der ersten mit dem verbliebenen Amino-H der vierten Aminosäure eine Wasserstoffbrücke bildet.

Bei vielen Proteinen falten sich die Ketten meist so, dass mehrere Helix- oder Faltblattabschnitte jeweils für sich eine kompakte, globuläre, relativ unabhängige Substruktur aus etwa 50–300 Aminosäure-Resten (manchmal mit hydrophilem Außen- und stärker hydrophobem Innenbereich) ergeben. Solche kompakten Binnenformen im Gesamtmolekül eines Proteins bezeichnet man als **Domänen**. Soweit erkennbar, bilden sie in den bisher untersuchten Proteinen eventuell wiederkehrende substrukturelle Faltungsmusterserien, die man als **Motive** bezeichnet.

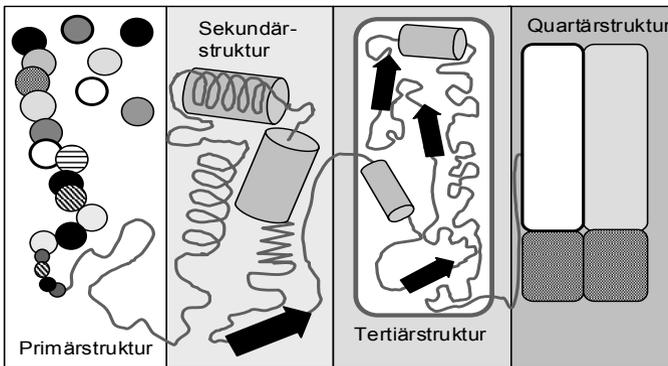
Die durch die Sekundär- und Tertiärstruktur vorgegebene Konformation ist allerdings nicht so starr wie die Peptidbindungen der Primärstruktur, sondern verhält sich fallweise ausgesprochen dynamisch: Viele Proteine können ihre Faltung in Abhängigkeit ihrer Funktionszustände verändern. Solche Konformationsänderungen sind unter anderem der Schlüssel zum Verständnis von **Enzymwirkungen** (Kapitel 15).

Vor allem globuläre Proteine (**Globuline**) zeichnen sich gewöhnlich durch eine komplexe Tertiärstruktur aus. Bei der Gesamtfaltung weisen die eher hydrophoben Strukturanteile überwiegend in das Innere des Makromoleküls, die hydrophilen und damit hydratisierbaren nach außen. Daraus folgt die gute Wasserlöslichkeit der Globuline.

#### 14.5.4 Quartärstruktur: Komplexe Proteine mit Untereinheiten

Nur wenige Funktionsproteine bestehen aus einem einzigen Makromolekül mit den entsprechenden Organisationshierarchien von der Primär- bis zur Tertiärstruktur. Das nur mit einer Peptidkette aus 153 Aminosäuren aufgebaute **Myoglobin**, das zu etwa 75% als  $\alpha$ -Helix vorliegt, war das erste Protein, dessen Tertiärstruktur aufgeklärt wurde. Viel häufiger schließen sich die zu einem globulären Protein gefalteten Peptidketten zu noch höheren, räumlich festgelegten Aggregaten zusammen. Deren genaue Zusammensetzung und räumliche Anordnung bezeichnet man als Quartärstruktur (Abb. 14-5). Mit dieser Strukturebene beschreibt man die Anordnung mehrerer **Untereinheiten** zu einem funktionstüchtigen **Gesamtprotein**. So ist beispielsweise das Hämoglobin aus den roten Blutzellen (Erythrozyten) ein tetrameres Protein aus vier Untereinheiten, je zwei identischen  $\alpha$ -Ketten mit 146 und zwei  $\beta$ -Ketten mit 141 Aminosäureresten von artspezifischer Primärstruktur. Das Enzym Urease besteht aus insgesamt sechs

Untereinheiten. Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase/Oxygenase (Ru-bisCO), das Schlüsselenzym des Calvin-Zyklus im lichtunabhängigen Reaktionsbereich der Photosynthese (Kapitel 18), ist ein besonders komplex aufgebautes Enzymprotein – es besteht aus acht größeren Baueinheiten mit einem Molekulargewicht von je etwa 55 000 und acht kleineren von je etwa 14 000.



**Abb. 14-5.** Strukturhierarchie eines Proteins: Makropeptide lassen sich auf vier Strukturebenen beschreiben: Die zahlreichen Aminosäuren einer Peptidkette bilden die Primärstruktur (*links*). Bestimmte Kettenabschnitte können besondere Geometrien aufweisen (Sekundärstruktur: Faltblatt- oder Helixabschnitte), deren genaue Positionierung die Tertiärstruktur ergibt. Mehrere Polypeptidketten können die Baueinheiten noch komplexerer Proteine sein (Quartärstruktur)

### 14.5.5 Raumstruktur und Denaturierung

Bei globulären Proteinen sind ungefähr die Hälfte aller vorhandenen Seitenketten an der Stabilisierung der Sekundär- bzw. Tertiärstruktur beteiligt. Dennoch befindet sich auf den Außenflanken des Proteinmoleküls eine genügende Anzahl geladener Gruppen, die in Wechselwirkungen mit Wassermolekülen treten, so dass sich Proteine bei Lösung in Wasser mit einer geschlossenen **Hydrathülle** umgeben.

Viele lösliche Proteine flocken bei starkem Erhitzen, aber auch nach Behandlung mit bestimmten Stoffen (z.B. Säuren, Basen, organischen Lösemitteln u.a.) aus – sie koagulieren unter Veränderung ihrer Löslichkeit. Mit dieser Ausflockung (**Koagulation**, Präzipitation, Fällung) ist gewöhnlich eine beträchtliche Strukturänderung verbunden, bei der auch die biologischen Eigenschaften (Hormonwirkung, katalytische Wirkung von

Enzymproteinen) verloren gehen. Die Koagulation ist also gleichzeitig **Denaturierung** und Inaktivierung.

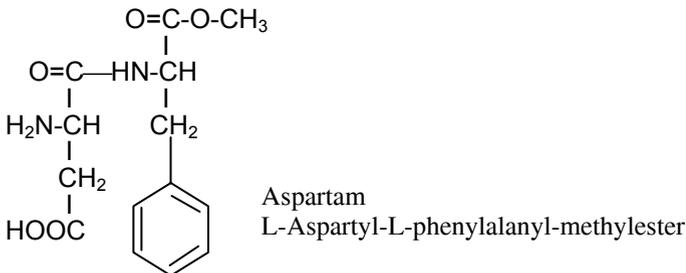
Beim Denaturieren wird die Hydrathülle erheblich gestört. Außerdem werden die Nebervalenzen (nicht kovalenten Wechselwirkungen) gelöst, welche das betreffende Protein in seiner festgelegten räumlichen Anordnung (Konformation) stabilisieren. Die Polypeptidkette entfaltet sich kurzfristig, und es kommt zwischen den verschiedenen Kettenabschnitten sofort zu zufälligen Wechselwirkungen und Bindungen. Das Protein geht dabei von einem Zustand hochgradiger Ordnung (natives Protein) in ein beliebig ungeordnetes, nach Zufallsaspekten geknäueltes (engl.: *random coil*) und unlösliches Protein über.

Bei sehr komplexen Proteinen ist die Denaturierung unumkehrbar (irreversibel). Bei weniger kompliziert aufgebauten Proteinen ist zumindest experimentell eine langsame **Renaturierung** möglich. Die typgemäß korrekte Faltung solcher Proteine stellt sich in solchen Fällen also aufgrund der von der Primärstruktur programmierten physikalisch-chemischen Bindungskräfte von selbst ein – ein überzeugendes Beispiel für die bedeutende Rolle der **Selbstorganisation** gerade in der molekularen Dimension des Lebens.

## 14.6 Zur Funktion einiger Peptide

Bereits die Peptide niedriger Kettenlänge übernehmen wichtige biologische Funktionen. Einige Beispiele aus einer beachtlich vielfältigen Aufgabenpalette sind:

- Das Dipeptid L-Aspartyl-L-phenylalanyl-methylester ist ein unter dem Handelsnamen Aspartam bekannter **Süßstoff** von der etwa 150fachen Süßkraft der Saccharose. Die entsprechende Verbindung mit dem enantiomeren D-Phenylalanin schmeckt übrigens extrem bitter.



- Glutathion (GSH), ein Tripeptid der Struktur Glu-Cys-Gly ( $\gamma$ -Glutamyl-cysteinyl-glycin), in dem die Glutaminsäure ausnahmswei-

se nicht über ihr  $\alpha\text{C}$ , sondern über das  $\gamma\text{C}$  verknüpft ist, wirkt im Zellstoffwechsel als **Antioxidans**, indem es oxidierende Verbindungen reduziert.

- **Enkephaline** sind Pentapeptide z.B. der Struktur Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu oder Tyr-Gly-Gly-Phe-Met. Sie gehören zu den Neuropeptiden und binden an die **Opiat-Rezeptoren** des Gehirns, woraus sich ihre Schmerz lindernde Wirkung ableiten lässt. Die hier ebenfalls bindenden Endorphine sind Neuropeptide mit 20-30 Aminosäuren.
- Einige Oligopeptide wirken als **Hormone**, darunter das Oxytocin (aus 9 Aminosäuren), das die Uteruskontraktion auslöst, sowie das Vasopressin (ebenfalls aus 9 Aminosäuren), das den Blutdruck steigert. Zu den länger-kettigen **Peptidhormonen** gehören das Adenocorticotrope Hormon (ACTH) mit 39 Aminosäuren und Insulin mit zwei Peptidketten aus 31 bzw. 20 Aminosäuren.
- Das aus Bakterien gewonnene **Antibiotikum** Gramicidin ist ein cyclisches Decapeptid aus zwei identischen Pentapeptiden, von denen jedes ein D-Phenylalanin enthält.

## 14.7 Aufgabenfelder der Proteine

Die beachtliche Bandbreite der Beteiligung von Proteinen an biologischen Prozessen verdeutlicht die folgende Übersicht wichtiger Einsatzgebiete:

- **Enzymatische Katalyse**  
Nahezu sämtliche chemischen Reaktionen im Zellstoffwechsel werden von besonderen Makromolekülen katalysiert, die man **Enzyme** nennt. Aufbau und Wirkungsweise der Enzyme. Mit den Leistungsprofilen dieser wichtigen Hilfsstoffe befasst sich Kapitel 15.
- **Transportproteine**  
Spezielle Proteine transportieren kleinere Moleküle entweder durch Membranen zwischen den Zellkompartimenten (**Metabolittransport**) oder auch über längere Distanzen. Ein Beispiel ist der Sauerstofftransport im Hämoglobin der Erythrozyten. Das Hämoglobin bindet an allen vier Häm-Gruppen je ein Sauerstoffmolekül  $\text{O}_2$  koordinativ (Kapitel 8).
- **Speicherproteine**  
Viele zur Klasse der Globuline gehörende Proteine sind Nahrungs- bzw. Energiespeicher, darunter beispielsweise das **Albumin** der Milch oder die Reserveproteine in den Samen der Hülsenfrüchte (Vertreter der Familie *Fabaceae*).

- **Bewegungsproteine**

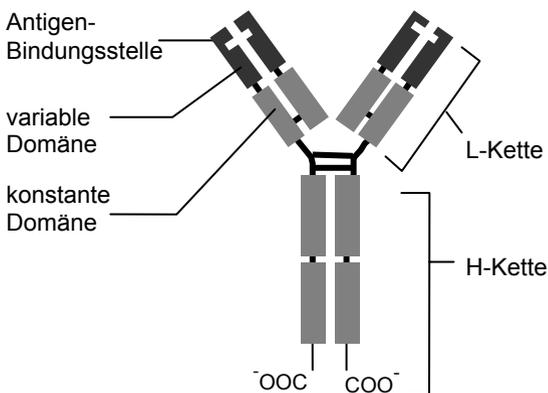
Zwei verschiedene Arten von Proteinfilamenten (**Actin** und **Myosin**) vermitteln durch gleitende Bewegung aneinander vorbei die Kontraktion von Muskeln. Vergleichbare kontraktile Systeme sind auch bei der Chromosomenbewegung in der Mitose (Anaphase) oder im Axonem der Spermieißel beteiligt.

- **Stütz- bzw. Skleroproteine**

Die bemerkenswerte Zugfestigkeit von Haut, Sehnen und Knochen gewährleistet das Faserprotein **Kollagen**. Im Kollagen sind drei ausnahmsweise linksgängige Helices zu einer rechtsgängigen Superhelix verdrillt.

- **Rezeptorproteine**

Besondere Proteinstrukturen vermitteln die Antwort von Nervenzellen auf spezifische Reize. Sie sind unter anderem auch in der postsynaptischen Membran lokalisiert, wo sie durch Acetylcholin oder andere Neurotransmitter stimuliert werden können und ein chemisches Signal in einen elektrischen Impuls umwandeln.



**Abb. 14-6.** Struktur eines Immunglobulins G (IgG): Je zwei H- und L-Ketten bilden eine Y-förmige Figur. Die Ketten sind untereinander durch Disulfidbrücken verbunden

- **Antikörperproteine**

Antikörper als Komponenten der Immunabwehr erkennen Viren, Bakterien oder Fremdzellen und binden diese. Die dominierende Gruppe unter diesen Proteinen sind die **Immunglobuline** (Abb. 14-6), die aus 2 längeren H- und 2 kürzeren L-Ketten bestehen und eine Y-förmige Gestalt aufweisen. Die hochspezifische Antigen-Bindungsstelle befindet sich am Ende der L-Ketten.

- **Kontrollproteine**

Zum koordinierten Wachsen und Differenzieren von Zellen und Organismen gehört die zeitlich-räumlich exakt abgestimmte Expression genetischer Information. **Repressorproteine** liefern dazu wichtige Steuerungselemente, indem sie bestimmte Bereiche der DNA stilllegen. Bei höheren Organismen haben viele so genannte Wachstumsfaktoren Proteinnatur.

#### 14.8 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Benennen Sie die wichtigeren hochmolekularen Stoffklassen einer Zelle.
2. Welche Konfiguration weisen die biogenen (proteinogenen) Aminosäuren auf?
3. Wie viele dissoziablen Gruppen besitzen Serin, Lysin und Asparaginsäure?
4. Nach welchen Kriterien teilt man die Aminosäuren ein?
5. Unter welchen Bedingungen geht eine bifunktionelle Aminosäure in ein monofunktionelles Ion über?
6. Wie sieht das „Rückgrat“ (Atomfolge) eines beliebigen Peptids aus?
7. Inwiefern haben Peptidmoleküle eine festgelegte Richtung?
8. Wie viele verschiedene Pentapeptide sind möglich?
9. Geben Sie ein Beispiel für die Umwandlung einer Aminosäure in ein biologisch aktives Amin.
10. Was versteht man unter der Konformation eines Proteins?
11. Welche Strukturhierarchien kennzeichnen den Proteinaufbau?
12. Warum besitzen Proteine eine weitaus größere Strukturvielfalt als polymere Kohlenhydrate?

## Enzyme und Enzymwirkungen

Die im vorangehenden Kapitel vorgestellten Proteine, die unmittelbare Produkte der Umsetzung der in den Nucleinsäuren abgespeicherten biologischen Information und somit Abbilder der Gene darstellen, erfüllen im Organismus zentrale Aufgaben. Besonders deutlich wird dieser Sachverhalt an den Enzymen, die zu den biologisch wichtigsten Funktionsproteinen gehören. Sie wirken als Biokatalysatoren und bestimmen durch ihre Direktbeteiligung an nahezu allen biochemischen Prozessen das gesamte Stoffwechselgeschehen in der lebenden Zelle. Sie stehen im Folgenden im Vordergrund der Betrachtung.

### 15.1 Biochemische Reaktionen und Gleichgewicht

Die meisten biochemischen Reaktionen (Stoffwechselprozesse) verlaufen umkehrbar. Die Reaktionspartner setzen sich dabei jedoch häufig nicht vollständig um, sondern streben ein bestimmtes Gleichgewicht an. Bei der Veresterung der Edukte Essigsäure und Ethanol zum fruchtig duftenden Essigsäureethylester und Wasser liegen folglich alle Komponenten gleichzeitig nebeneinander vor, obwohl die vereinfachte Formeldarstellung der Reaktion einen vollständigen Ablauf von links nach rechts nahelegt:



Im Blick auf die Gleichgewichtseinstellung ließe sich die Reaktionsgleichung auch nach dem schon früher vorgestellten Massenwirkungsgesetz (vgl. Kapitel 10) schreiben.

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{CO-O-CH}_2\text{CH}_3) \times c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \times c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} = K \quad [\text{Gl. 15-2}]$$

Das zu erwartende Gleichgewicht ist von beiden Seiten der Reaktionsgleichung zu erreichen. Darin zeigt sich, dass die Gleichgewichtskonstante  $K$  konzentrationsabhängig ist. Konzentrationsveränderungen nur eines Reaktionspartners führen zwangsläufig zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes mit Konzentrationsänderungen aller übrigen Komponenten. Ferner ist die Lage des Gleichgewichtes auch von Druck und Temperatur abhängig. Auch darin kommt das im Jahre 1884 von Le Chate-

lier formulierte Prinzip der „Flucht vor dem Zwang“ zum Ausdruck (vgl. Kapitel 10). Mitunter liegt das Gleichgewicht weit auf einer Seite. Im Gleichgewicht ist weder die Hin- noch die Rückreaktion messbar, weil Bildung und Zerfall gleich groß sind.

## 15.2 Katalysatoren erniedrigen die Aktivierungsenergie

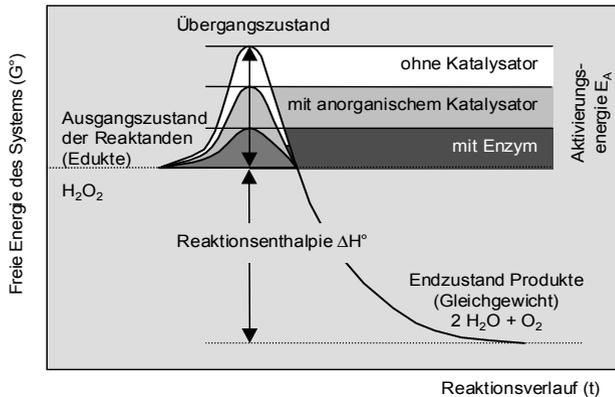
Unabhängig davon, ob eine Reaktion exergonisch oder endergonisch verläuft, wird die stoffliche Umsetzung nicht allein nach Maßgabe der freien Energie  $\Delta G$  eingeleitet (vgl. Kapitel 3). Vielmehr ist die Aktivierungsenergie entscheidend, die von  $\Delta G$  unabhängig ist. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff ( $O_2$ ) liegt das Reaktionsgleichgewicht der Komponenten einer Wachs- oder Paraffinkerze ganz aufseiten der Oxidationsprodukte  $CO_2$  und  $H_2O$ . Unter Standardbedingungen erreicht sie diesen Zustand jedoch nicht von selbst – eine Kerze kann man erfahrungsgemäß Jahre lang aufbewahren. Man muss sie vielmehr anzünden, um sie aus ihrem metastabilen Zustand mit Luftsauerstoff reagieren zu lassen. Die vom Zündholz ausgehende Erwärmung entspricht der erforderlichen Aktivierungsenergie, die den Verbrennungsprozess einleitet.

Allgemein verläuft die Umwandlung eines Eduktes S (= Substrat) in das Produkt P über den Übergangszustand  $S'$ , der immer eine höhere freie Energie  $G^\circ$  als S oder P aufweist. Bei einem hohen Bedarf an Aktivierungsenergie läuft eine (bio)chemische Reaktion ausgesprochen träge ab. Erniedrigt man diese experimentell, erfolgt der Reaktionsablauf ungleich rascher. Abbildung 15-1 zeigt das Energiediagramm einer solchen Reaktion. Bestimmte Hilfsstoffe, Katalysatoren genannt, können nun die Aktivierungsenergie wirksam erniedrigen und damit die Einstellung der Gleichgewichte beträchtlich beschleunigen, ohne deren Lage zu beeinflussen. Katalysatoren nehmen zwar an der Reaktion teil, gehen aber unverändert und unverbraucht daraus hervor und stehen anschließend erneut für die katalytische Wirkung zur Verfügung.

Ein Beispiel ist die Zerlegung von Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$  zu Wasser und molekularem Sauerstoff nach



Unter Standardbedingungen läuft die Reaktion sehr langsam ab, obwohl Wasserstoffperoxid nur eine metastabile Verbindung ist, die stabil gegenüber schwachen, aber instabil gegenüber starken Einflüssen ist. Elementares Platin (Pt) lässt die Zerlegung jedoch ungleich rascher ablaufen (Tabelle 15-1).



**Abb. 15-1.** Reaktionsablauf nach Arrhenius: Energieprofil der Zerlegungsreaktion einer metastabilen Verbindung am Beispiel von Wasserstoffperoxid

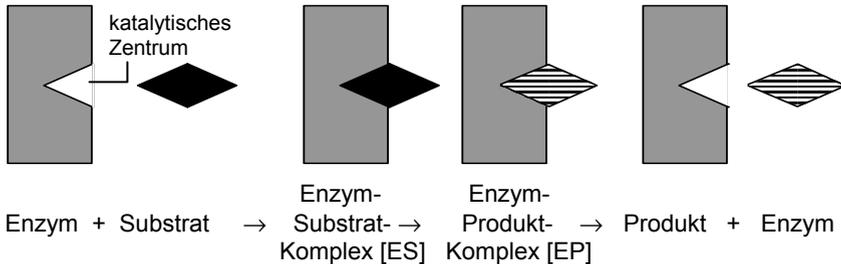
**Tabelle 15-1.** Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie bei der Zerlegung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  – Vergleich der unkatalysierten und der katalysierten Reaktion

Bedingung	relative Reaktionsgeschwindigkeit	Aktivierungsenergie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
unkatalysiert	1	77
elementares Platin	800	50
Enzym Katalase	$3 \cdot 10^{11}$	8

Die Rolle anorganischer Katalysatoren, deren Typenvielfalt und Spezifität überschaubar begrenzt ist, fällt in biochemischen Reaktionen katalytisch wirksamen Proteinen zu, die man früher Fermente und heute nach einem Vorschlag von Friedrich Wilhelm Klüfer aus dem Jahre 1878 einheitlich Enzyme nennt. Sie wirken somit als Biokatalysatoren und sind wegen der nahezu beliebig großen Strukturvielfalt der Proteine ungleich spezifischer und damit meist auch leistungsfähiger als anorganische Katalysatoren. Tabelle 15-1 betont eindrucksvoll die geradezu unschlagbare Überlegenheit organischer (biologischer) Katalysatoren. Dennoch bleibt auch im Fall der Enzyme festzustellen, dass unter ihrer katalytischen Wirkung nur der Eintritt von Reaktanten in den Reaktionsweg wesentlich erleichtert und damit die Einstellung des Reaktionsgleichgewichts beschleunigt wird, die Lage des Gleichgewichts aber grundsätzlich unbeeinflusst bleibt. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  für eine definierte stoffliche Umsetzung hat den gleichen Wert bei unkatalysierten wie bei katalysierten Reaktionen. Auch unter Beteiligung hochwirksamer Enzyme kann eine Reaktion nur dann ablaufen, wenn sie energetisch überhaupt möglich ist.

### 15.3 Enzyme arbeiten hochspezifisch

Eine chemische Verbindung, die bei einer enzymkatalysierten Reaktion verändert werden soll, nennt man das Substrat des betreffenden Enzyms. Im Ablauf der Katalyse muss zwischen dem Enzym  $E_1$  und seinem Substrat  $S_1$  nach den Vorstellungen von Leonor Michaelis (1875–1949) und Maud Menten (1879–1960) eine kurzzeitige Bindung zum Enzym-Substrat-Komplex  $[E_1S_1]$  erfolgen. Die Bildung solcher Enzym-Substrat-Komplexe unterscheidet Enzyme von fast allen nicht enzymatischen Katalysatoren.



**Abb. 15-2.** Modellvorstellung zur Enzym-Substrat-Bindung nach dem Schloss-Schlüssel-Prinzip (*oben*) und schematischer Ablauf einer Enzymreaktion (*unten*)

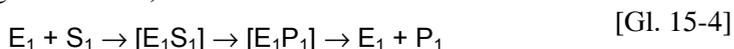
Da im Zellstoffwechsel innerhalb gleicher oder eng benachbarter Reaktionsräume stets eine größere Anzahl verschiedener Substratmoleküle vorhanden ist, muss Enzym  $E_1$  aus dieser vielfältigen Stoffauswahl jeweils sein spezifisches Substrat  $S_1$  erkennen. Bestimmte Aminosäureseitenketten in einer definierten Region des Enzymproteins (Substratbindungsstelle, aktives = katalytisches Zentrum) erkennen und binden das richtige Substratmolekül, gewöhnlich nicht kovalent (Ionen- und Wasserstoffbrücken), über hydrophobe Wechselwirkungen oder auch nur unter Vermittlung durch Van-der-Waals'sche Kräfte, doch sind auch Fälle von kovalenter Substratbindung bekannt. Die gezielte Anlagerung eines genau festgelegten Substrates bezeichnet man als **Substratspezifität** eines Enzyms.

Im Augenblick der Substratbindung bringt ein weiterer Bereich aus der Primärstruktur des Enzyms das gebundene Substrat in einen **Übergangszustand** und katalysiert eine ganz bestimmte Reaktion. Von der Vielzahl strukturell-chemischer Veränderungen, die beispielsweise an einem enzymgebundenen Glucose-Molekül thermodynamisch bzw. energetisch möglich sind, führt Enzym  $E_1$  nur eine einzige durch, nämlich die seinem katalytischen Leistungsprofil entsprechende. Enzyme besitzen außer einer ausgeprägten Substratspezifität somit auch eine ausgeprägte **Wirkspezifität**. Um die räumlich-strukturellen Voraussetzungen für die Substrat- und

die Wirksamkeit zu gewährleisten, sind die Enzymproteine auf Grund ihrer theoretisch nicht ausschöpfbaren Strukturvielfalt und der sich daraus ergebenden Konformationen geradezu optimal geeignet. Mit polymeren Kohlenhydraten wären solche Leistungsprofile nicht zu erfüllen.

Substratbindungsstelle und katalytisch wirksamer Bereich sind am Enzymmolekül oft eng benachbart, oft erst durch die passende räumliche Faltung des Enzymmoleküls. Beide Wirkbereiche fasst man als **aktives Zentrum** des Enzyms zusammen. In der modellhaften Darstellung einer enzymkatalysierten Reaktion (Abb. 15-2) lässt sich das aktive Zentrum als besondere Passstelle am Enzymprotein („Parkbucht“) wiedergeben. Zur Verdeutlichung der Substratspezifität verwendet man nach einem Vorschlag von Emil Fischer (1852–1919, Nobelpreis 1902) aus dem Jahre 1894 gerne das Bild vom Schloss (Substrat) und dem dazu exakt passenden Schlüssel (Enzym).

Bei vielen Enzymkatalysen wird bei der Substratbindung sowohl das Schloss geringfügig verändert als auch in gewissem Maße der Schlüssel verbogen – das spezifische Substrat induziert an seinem Enzym die richtige Passform unter (leichter) Konformationsänderung und sichert sich damit den ungehinderten Zugang zu seiner Bindungsstelle (*induced fit*, dynamische Erkennung). Nach Ablauf einer Katalyse, deren Details hier verzichtbar sind, liegt das Produkt  $P_1$  zunächst noch in Bindung am Enzym vor (Enzym-Produkt-Komplex  $[E_1P_1]$ ), dann lösen sich beide Reaktionspartner voneinander. Das entstandene Produkt  $P$  könnte nun in einer Synthese- oder Stoffabbaukette zum Substrat  $S_2$  für ein weiteres, nachgeschaltetes Enzym  $E_2$  werden, während  $E_1$  wieder für die nächste Katalyse zur Verfügung steht. Der Gesamtprozess lässt sich demnach folgendermaßen darstellen (vgl. Abb. 15-2):



## 15.4 Manche Enzyme benötigen Coenzyme

Vielfach besteht das katalytisch wirksame, funktionsfähige Enzym tatsächlich nur aus einem Protein definierter Konformation und ist allein aufgrund seiner Gesamtstruktur aktiv. Andere Enzyme brauchen jedoch zusätzliche Cofaktoren, entweder Metallionen wie  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  oder seltener Komplexionen wie  $\text{MoO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{SeO}_3^{2-}$  (vgl. Tabelle 15-2).

Die bemerkenswerte Giftigkeit mehrwertiger Kationen bestimmter Schwermetalle wie  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  oder  $\text{As}^{3+}$  beruht in vielen Fällen darauf, dass sie sich irreversibel an beliebige freie anionische Gruppen eines

Enzymproteins binden und dadurch dessen Konformation verändern, womit eine erhebliche Funktionsbeeinträchtigung oder gar Totalblockade einhergeht. Die Ionen von Eisen, Kupfer, Mangan, Molybdän und Selen können bei Enzymreaktionen ihre Oxidationsstufe ändern.

**Tabelle 15-2.** Metallionen bzw. Metalle als Cofaktoren ausgewählter Enzyme

Cofaktor	Enzymbeispiele
$\text{Cu}^{2+}$	Cytochrom-Oxidase
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Katalase, Peroxidase, Cytochrom-Oxidase
$\text{K}^{+}$	Pyruvat-Kinase
$\text{Mg}^{2+}$	Hexokinase, Phosphatasen
$\text{Ni}^{2+}$	Urease
$\text{Zn}^{2+}$	Carboanhydrase, Ethanol-Dehydrogenase
$\text{Mo}^1$	Denitrogenase
$\text{Se}^1$	Glutathion-Peroxidase

<sup>1</sup> in anionischer Form mit unterschiedlichen Oxidationszahlen

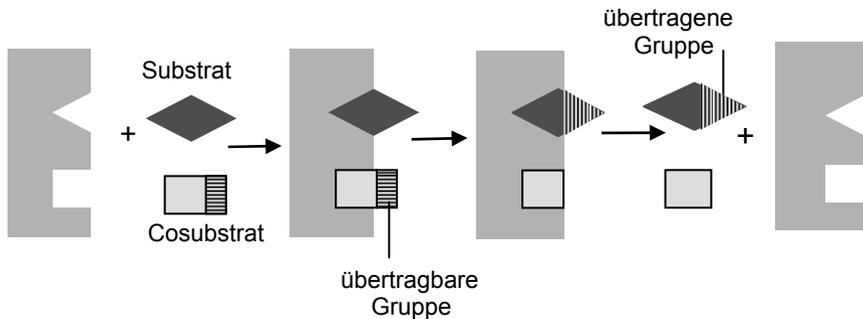
In anderen Fällen benötigt das Enzymmolekül (**Apoenzym**) ein weiteres organisches Molekül (**Coenzym**), mit dem es sich zum aktionsfähigen **Holoenzym** zusammenschließt. Sofern das Coenzym sehr fest oder sogar kovalent an das Enzymprotein gebunden ist wie im Fall der Katalase, bezeichnet man es als **prothetische Gruppe**. Vielfach trennen sich Apoenzym und locker gebundenes Coenzym (beispielsweise bei der Glucokinase) nach erfolgter Katalyse wieder durch Dissoziation.

**Tabelle 15-3.** Einige Vitamine und ihre Rolle als Coenzyme

Vitamin	Substanzname	Coenzym von
B <sub>1</sub>	Thiamin	Decarboxylasen, Transferasen
B <sub>2</sub>	Riboflavin	Desaminasen
B <sub>6</sub>	Pyridoxin	Aminotransferasen und -decarboxylasen
B <sub>12</sub>	Cobalamin	Isomerasen, Lyasen
H	Biotin	Pyruvatcarboxylase

Die meisten als **Vitamine** bezeichneten Verbindungen haben eine spezifische Coenzymfunktion bei Enzymreaktionen (vgl. Tabelle 15-3). Viele davon müssen beispielsweise auch dem menschlichen Organismus mit der Nahrung zugeführt werden, da er sie gewöhnlich nicht selbst aufbauen kann. Das zuerst entdeckte und so benannte Vitamin C ist nach heutigem Verständnis jedoch kein Coenzym, sondern dient im Zellstoffwechsel als Antioxidans (vgl. Halliwell-Asada-Pathway).

Die Coenzyme sind als Reaktionspartner an der Enzymkatalyse beteiligt und werden durch sie verändert. Sie gehen im Unterschied zum eigentlichen Katalysator also nicht unverändert aus dem Ablauf hervor, beispielsweise  $\text{NAD}^+$  oder NADPH, sondern müssen in einer weiteren Reaktion wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückverwandelt werden. Daher verwendet man zunehmend den Begriff **Cosubstrat**. Enzymkatalysen mit Cosubstrat, wie sie beispielsweise bei Gruppen-Übertragungen vorliegen, kann man sich nach folgendem Modell (Abb. 15-3) vorstellen:



**Abb. 15-3.** Modell zur enzymatischen Gruppenübertragung mit Cosubstrat

Mitunter besitzen Enzyme, welche die gleiche biochemische Reaktion katalysieren, (geringfügig) unterschiedliche Strukturen, weil sie entweder von verschiedenen Genen codiert werden oder aus mehreren, zu minimaler Kettenvariabilität neigenden Untereinheiten bestehen. In solchen Fällen spricht man von **Isoenzymen**. Ein bekanntes Beispiel ist die aus vier Untereinheiten aufgebaute Lactat-Dehydrogenase (LDH). Je nach Kombination von deren als A und B bezeichneten Bauvarianten werden daraus – beispielsweise nach elektrophoretischer Trennung – die fünf Isoenzyme  $\text{A}_4$ ,  $\text{A}_3\text{B}$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $\text{AB}_3$  und  $\text{B}_4$  (Hybridformen) erhalten.

**Multi-Enzym-Komplexe** sind dagegen Zusammenschlüsse von Untereinheiten unterschiedlicher Funktion, die hintereinander am gleichen Substrat mehrere Umwandlungen katalysieren, beispielsweise die Pyruvat-Decarboxylase (vgl. Kapitel 19) oder die Fettsäuresynthase.

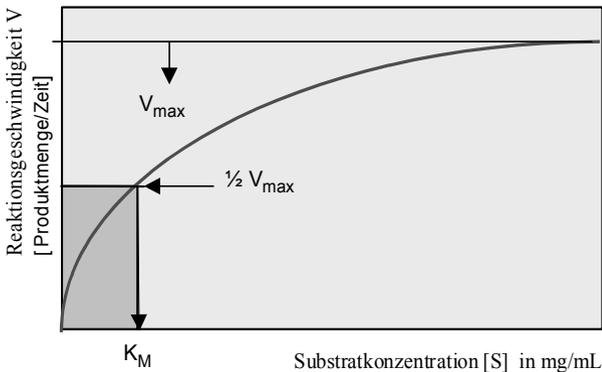
### 15.5 Enzyme haben besondere kinetische Eigenschaften

Die Katalysegeschwindigkeit  $v$  (Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen als Produktmenge je Zeiteinheit) einer Enzymreaktion ist bei konstanter Enzymmenge nicht linear abhängig von der Konzentration des umzusetzenden Substrates  $[S]$ . Nur bei sehr kleinem  $[S]$  ist  $v$  angenähert linear proportional. Bei wachsendem oder sehr hohem  $[S]$  nimmt die Abhängigkeit von  $v$  dagegen einen hyperbolischen Verlauf (Abb. 15-4).

Bereits im Jahre 1913 haben Michaelis und Menten die zugrunde liegenden Effekte genauer untersucht und zur Erklärung das allgemeine Ablaufmodell einer enzymkatalysierten Reaktion vorgeschlagen (Abb. 15-3). Rechnerisch stellt sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration nach der Michaelis-Menten-Beziehung dar als:

$$v = \frac{-d(S)}{dt} = \frac{d(P)}{dt} \quad [\text{Gl. 15-5}]$$

mit  $v$  = Reaktionsgeschwindigkeit,  $-d(S)$  = Änderung der Substratkonzentration,  $d(P)$  = Änderung der Produktkonzentration und  $dt$  = betrachtetes Zeitintervall.



**Abb. 15-4.** Enzymkinetik: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $V$  von der Substratkonzentration  $[S]$

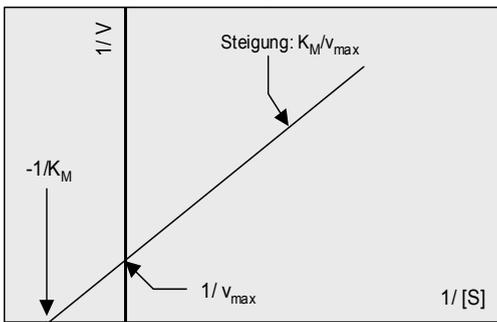
Aus dem hyperbolischen Kurvenverlauf in Abb. 15-4 ist nicht abzuleiten, bei welcher Substratkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit ihren Maximalwert  $v_{\max}$  annimmt, weil sich die Kurve dem Wert für  $V_{\max}$  asymptotisch nähert. Dagegen ist graphisch ungleich genauer zu bestimmen, bei welchem  $[S]$  die Reaktion mit halbmaximaler Geschwindigkeit ( $v_{\max}/2$ ) abläuft bzw. welche Substratkonzentration vorliegen muss, damit die Hälfte aller vorhandenen Enzymmoleküle in einen Enzym-Substrat-

Komplex überführt wird. Die zugehörige Substratkonzentration bezeichnet man als **Michaelis-Konstante**  $K_M$ . Die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  der Reaktion beträgt nach der Michaelis-Menten-Gleichung:

$$V_0 = v_{\max} [S] / K_M + [S] \quad [\text{Gl. 15-6}]$$

Sobald  $K_M$  und  $v_{\max}$  bekannt sind, kann man nach dieser Gleichung die Reaktionsgeschwindigkeit für jede beliebige Substratkonzentration berechnen.

Zur genaueren graphischen Bestimmung von  $K_M$  bietet sich eine weitere Möglichkeit an. Dazu wählt man die doppelreziproke Darstellung der Enzymkinetik ( $1/V$  als Funktion von  $1/[S]$ ) im **Lineweaver-Burk-Diagramm** (Abb. 15-5). Diese kinetischen Daten gelten nur für nicht allosterisch regulierte Enzyme.



**Abb. 15-5.** Bestimmung von  $v_{\max}$  und  $K_M$  im Lineweaver-Burk-Diagramm

Der  $K_M$ -Wert ist ein quantitatives Maß für die Stabilität eines Enzym-Substrat-Komplexes und somit für die **Affinität** eines Enzyms zu seinem Substrat. Je kleiner sein Zahlenwert, desto stärker bindet ein Enzym das Substrat aus einer verdünnten Lösung und um so niedriger ist die erforderliche Substratkonzentration für die halbmaximale Reaktionsgeschwindigkeit. Die  $K_M$ -Werte verschiedener Enzyme variieren in einem großen Bereich; für die meisten bisher untersuchten liegen sie zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-7}$  M. Für ein bestimmtes Enzym ist  $K_M$  eine spezifische Größe. Dagegen hängt  $v_{\max}$  von der jeweils vorhandenen Enzymkonzentration ab.

Um die Leistungsfähigkeit eines einzelnen Enzymmoleküls anzugeben, verwendet man fallweise die **Wechselzahl**. Sie gibt an, wie viele Substratmoleküle ein einzelnes Enzymmolekül in der Zeiteinheit (min oder s) zum Produkt umsetzt. Man erhält sie experimentell durch den Quotienten aus  $v_{\max}$  und der Gesamtmenge des vorhandenen Enzyms (in mol). Bei den meisten Enzymen liegt die Wechselzahl zwischen  $10^3$  und  $10^5$ . Bei der Katalase ist sie mit ca.  $5 \cdot 10^9$  ungewöhnlich hoch. Sie wird nur noch von der Carboanhydrase übertroffen.

## 15.6 Enzymaktivitäten werden reguliert

Ein geordneter Stoffwechsel ist in der Zelle nur möglich, wenn die benötigten Enzyme im richtigen Kompartiment in genügender Anzahl und im passenden Aktivitätszustand vorhanden sind. Damit bieten sich für den Organismus grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten an, die katalytische Tätigkeit seiner Enzyme so zu kontrollieren und zu koordinieren, dass systemerhaltende Antworten auf Veränderungen der Umgebung möglich sind.

### 15.6.1 Kontrolle der Enzymverfügbarkeit

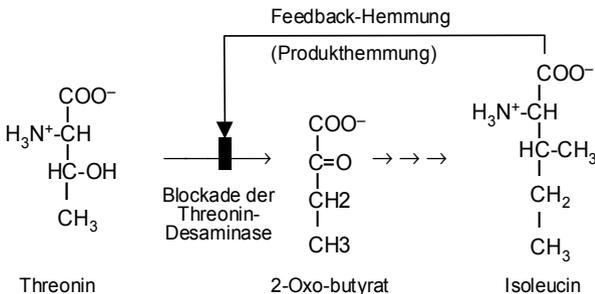
Enzymproteine sind primäre Genprodukte und damit direkte Abbilder der betreffenden Gene. Die Menge eines in der Zelle vorhandenen Enzyms hängt demnach von seiner Syntheserate und seinem Abbau ab. Die nötigen Schritte einer Kontrolle der Enzymsynthese sind komplex und berühren zentrale Fragen der Molekulargenetik (vgl. **Jacob-Monod-Modell**). Auch das Abschalten eines Enzyms durch Einbau von Phosphat-Gruppen (= **kovalente Modifikation**) oder der proteolytische Abbau sind Möglichkeiten, die Verfügbarkeit katalytisch wirksamer Funktionsmoleküle zu steuern.

### 15.6.2 Kontrolle der Enzymaktivität

Besondere Bedingungen im Wirkmilieu können die Enzymaktivität durch reversible Hemmung modulieren. Sofern dabei die Raumgestalt des Enzymproteins (Konformation) unverändert bleibt, spricht man von **isosterischen Effekten**. So kann etwa ein zum eigentlichen Substrat strukturell ähnliches Molekül, das vom Enzym aus Gründen der Substratspezifität nicht umgesetzt wird, dennoch um die Bindung am aktiven Zentrum konkurrieren und damit zum Inhibitor I werden. Die Konkurrenz unterliegt allerdings dem Massenwirkungsgesetz (vgl. Kapitel 10). Daher kann der kompetitive Inhibitor durch Erhöhung der Substratkonzentration aus dem aktiven Zentrum des Enzyms verdrängt werden. Ein Beispiel für diese **kompetitive Hemmung** ist die Wirkung von Malonsäure (Malonat) auf die Succinat-Dehydrogenase, ein Enzym aus dem Tricarbonsäure-Zyklus (vgl. Kapitel 19), das Succinat unter Dehydrierung in Fumarat umwandelt. Malonat ähnelt dem Succinat strukturell, kann jedoch nicht zur Fumarsäure dehydriert werden.

In seltenen Fällen liegt auch eine reversible **nicht kompetitive** (unkompetitive) Hemmung vor. Dabei bindet ein Inhibitor nicht an das aktive

Zentrum des Enzyms, sondern an einer anderen Stelle des [ES]-Komplexes. Dieser Hemmtyp kann anhand seiner kinetischen Daten von der kompetitiven Hemmung unterschieden werden. Im Stoffwechsel tritt die Aktivitätsregulation eines Enzyms durch einen kompetitiven Inhibitor oft in der Form einer Rückkopplungshemmung (**Produktthemmung**) auf: Das Produkt einer nachgeschalteten Enzymreaktion kann durch kompetitive Hemmung die Aktivität des Eingangsenzyms einer Synthesekette blockieren und dadurch im Fall erhöhter Konzentration seine eigene Nachlieferung unterbinden (Abb. 15-6).

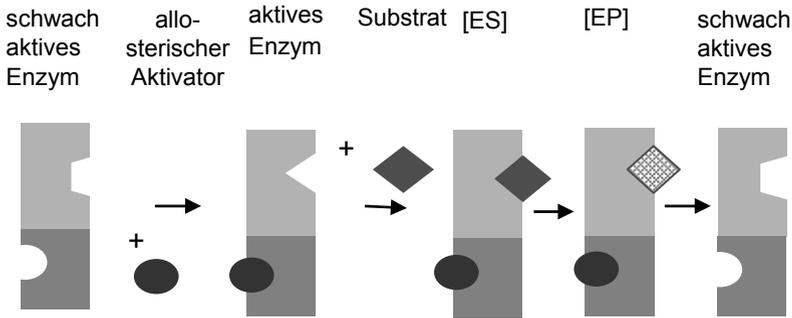


**Abb. 15-6.** Mechanismus der feedback-Hemmung der Threonin-Desaminase

Diesen Mechanismus zeigt ein Beispiel aus der Aminosäure-Synthese: Threonin wird in fünf Reaktionsschritten durch die Enzyme  $E_1$  bis  $E_5$  in Isoleucin umgewandelt. Dieses kann nun das Startenzym der Threoninumwandlung, die Threonin-Desaminase ( $E_1$ ), über einen **feedback-Effekt** kompetitiv hemmen. Erst wenn im Stoffwechsel akuter Bedarf an Isoleucin besteht und dessen Konzentration abnimmt, wird das aktive Zentrum des Enzyms erneut für Threonin zugänglich (Abb. 15-6).

Ein weiteres sehr gut untersuchtes Beispiel ist die enzymatische Zerlegung von Saccharose in Glucose und Fructose. Produktreguliert ist dabei das Enzym Saccharase.

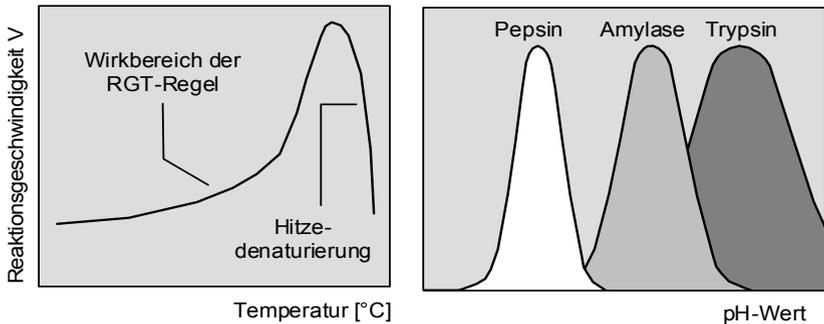
Die katalytische Aktivität vieler Enzyme lässt sich auch dadurch modifizieren, dass bestimmte kleinere Moleküle (Effektoren, Modulatoren) an einer Bindungsstelle außerhalb des aktiven Zentrums, eventuell an einer anderen Untereinheit des Enzymproteins, angreifen. Sie verändern die räumliche Gestalt des Enzyms (oder seiner Untereinheiten) und erzwingen dadurch aktive oder inaktive Konformationen. Man spricht wegen der Änderung der Raumgestalt des Enzyms von **allosterischen Effekten** (Abb. 15-7). Positive Effektoren stabilisieren die aktive Form des Enzyms und heißen deshalb Aktivatoren, negative erschweren durch Konformationsänderung die Bindung des Substrates und wirken somit als **Inhibitoren**.



**Abb. 15-7.** Effekt eines allosterischen Aktivators. Die Bindungsstelle für den positiven Modulator befindet sich auf einer anderen Untereinheit des Enzymproteins als das aktive Zentrum

### 15.7 Die Enzymaktivität ist von Temperatur und pH-Wert abhängig

Wie alle stofflichen Prozesse zeigen auch enzymatisch gesteuerte Abläufe eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (Abb. 15-8). Unter physiologischen Bedingungen (Temperaturbereich zwischen etwa 0 und 35 °C) folgt die Enzymkinetik weitgehend der **RGT-Regel** (Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel; Van't Hoff'sche Regel), nach der sich die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C ungefähr verdoppelt (so genannter **Q<sub>10</sub>-Wert**  $\approx 2$ ).



**Abb. 15-8.** Abhängigkeit der Enzymaktivität von Temperatur (*links*) und pH-Wert (*rechts*)

Bei höheren Temperaturen werden die Enzyme der meisten Organismen jedoch zunehmend inaktiviert, da sie temperaturabhängig irreversibel denaturiert werden (vgl. das Kochen eines Frühstückseies). Extrem thermophile Prokaryoten wie das Archaeon *Thermus aquaticus* aus heißen vulkanischen Quellen ertragen jedoch schadlos Temperaturen von  $>90$  °C

und müssen daher Enzyme mit einem erstaunlichen Temperaturprofil enthalten. Aus solchen Prokaryoten stammen meist auch die für höhere Temperaturen vorgesehenen Waschmittelenzyme oder die DNA-Polymerasen, die in der PCR-Technik eingesetzt werden. Die molekularen Grundlagen dieser erstaunlichen Temperaturtoleranz sind bislang noch nicht bekannt.

Die Proteinnatur der Enzyme erklärt auch die charakteristische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert am jeweiligen Wirkort. Bei Veränderung des Ionenmilieus durch Säure- oder Lauge wird unter massiver (Zer)Störung der über Wasserstoffbrücken oder anderer Wechselwirkungen aufgebauten Hydrathülle und der intramolekular vorhandenen geladenen Gruppierungen die Konformation der Enzymproteine bis hin zum Funktionsverlust modifiziert (vgl. Kapitel 14).

## 15.8 Enzyme tragen genormte Bezeichnungen

Zu Beginn der biochemischen Forschung vor 1900 erhielten die noch nicht in allzu großer Anzahl und Genauigkeit bekannten Enzyme einfache Trivialnamen. Die Verdauungsenzyme Pepsin oder Trypsin, ferner das die Zellwand mancher Bakterien auflösende Lysozym (im Jahre 1922 entdeckt von Alexander Fleming, 1881–1955, Nobelpreis 1945) oder das Stärke spaltende Ptyalin (ein Enzymgemisch) sind Beispiele dafür.

Nach der Entdeckung und Charakterisierung zahlreicher weiterer Enzyme verwendete man insbesondere für die Stoff abbauenden Biokatalysatoren unterscheidende Bezeichnungen durch Anhängen der Endsilbe „-ase“ an den Substratnamen. Einige wie beispielsweise Amylase, Lipase, Ribonuclease oder Urease sind bis heute in Gebrauch. Seit 1961 gibt es jedoch international standardisierte Regeln zur Einteilung und Benennung von Enzymen. Nach Art der jeweils katalysierten Reaktion unterscheidet man danach sechs Hauptklassen und innerhalb dieser Gruppen jeweils mehrere Unterklassen entsprechend der Knüpfung oder Lösung chemischer Bindungen. Eine orientierende Übersicht dazu bietet Tabelle 15-4.

Innerhalb dieses Klassifizierungssystems erhält jedes Enzym eine 4-stellige Kennziffer und einen systematischen Namen. Das für die Reaktion



zuständige Enzym heißt ATP: Glucose-Phosphotransferase. Seine Klassifizierungsnummer lautet E.C.2.7.1.1; darin bezeichnet die erste Ziffer die betreffende Hauptklasse (Transferasen), die zweite die entsprechende Unterklasse (Phosphotransferasen). Ziffer (3) besagt, dass die Phosphotransferase eine OH-Gruppe als Akzeptor aufweist, und Ziffer (4) steht für den Sachverhalt, dass der Akzeptor der übertragenen Phosphat-Gruppe eine

D-Glucose ist. Neben dieser Komplettsbezeichnung ist jedoch auch der Trivialname Hexokinase in Gebrauch. Eine laufend fortgeschriebene Liste aller bisher benannten ca. 10 000 Enzyme ist unter [www.biochem.ucl.ac.uk](http://www.biochem.ucl.ac.uk) einzusehen. Die Transferasen sind mit etwa 2300 darin die umfangreichste Enzymklasse.

**Tabelle 15-4.** Internationale Enzym-Klassifizierung: Hauptklassen-Benennung

Nr	Enzymklasse	Katalysierte Reaktion
1	Oxidoreductasen	Elektronentransfer (H-Atome)
2	Transferasen	Gruppenübertragungen
3	Hydrolasen	Hydrolyse-Reaktionen
4	Lyasen	Lösen von Gruppen an Doppelbindungen durch Entfernen anderer
5	Isomerasen	Gruppentransfer mit Isomerenbildung
6	Ligasen	Kondensationsreaktionen u.a. mit Bildung von C-C-, C-O- und C-N-Bindungen

### 15.9 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Sind die Substrate am Enzym kovalent oder nicht kovalent gebunden?
2. Ist für eine Katalyse die freie Reaktionsenthalpie oder die Veränderung der Aktivierungsenergie entscheidend?
3. Wie lässt sich das Leistungsprofil eines Biokatalysators quantifizieren?
4. Was versteht man unter Isoenzymen?
5. Erläutern Sie den Begriff aktives Zentrum.
6. Warum bezeichnet man manche Coenzyme besser als Cosubstrate?
7. Wie ist die Michaelis-Konstante definiert?
8. Erläutern Sie den Grundmechanismus einer kompetitiven Hemmung.
9. Was versteht man unter Kooperativität?
10. Wie unterscheiden sich die Reaktionskinetiken isosterisch und allosterisch regulierter Enzyme?
11. Wie werden Enzymaktivitäten von physiko-chemischen Reaktionsparametern wie Temperatur und pH-Wert beeinflusst?
12. Nach welchen Kriterien teilt man die Enzyme ein?

Als Lipide fasst man eine recht heterogene Naturstoffgruppe fettartiger Substanzen zusammen, die in den Organismen einerseits wichtige strukturelle Aufgaben übernehmen, beispielsweise als Bausteine von Membranen, als Cofaktoren von Enzymen oder als Hormone und intrazelluläre Botenstoffe, andererseits als Speicherlipide auch bedeutende Depots organisch gebundener Energie darstellen. Gemeinsam ist ihnen die Synthese ihrer zentralen Bausteine aus aktivierter Essigsäure (Acetyl-Coenzym A, vgl. Kapitel 19) sowie die Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln, da sie immer größere apolare Molekülbauteile aufweisen – die davon abgeleitete Eigenschaft bezeichnet man auch bei anderen Molekülspezies als lipophil bzw. hydrophob.

## 16.1 Fettsäuren sind langkettige Monocarbonsäuren

In fast allen Lipiden sind unverzweigte **Monocarbonsäuren** mit Kettenlängen zwischen 12 und 20 C-Atomen enthalten – man bezeichnet sie als Fettsäuren (vgl. Kapitel 12). Die weitaus meisten in biologischen Strukturen enthaltenen Fettsäuren sind geradzahlig, da ihre Biosynthese jeweils über die Verknüpfung von C<sub>2</sub>-Einheiten der aktivierten Essigsäure (Acetyl-Coenzym A) verläuft. Sofern in den Fettsäuren nur C-C-Einfachbindungen vorliegen, spricht man von gesättigten Fettsäuren (Tabelle 16-1). Fettsäuren mit einer oder mehreren C=C-Doppelbindungen bezeichnet man als ungesättigt. In den mehrfach ungesättigten Fettsäuren sind die Doppelbindungen fast nie konjugiert (wie in der Folge -C=C-C=C-), sondern liegen gewöhnlich durch eine Methylengruppe getrennt (-C=C-CH<sub>2</sub>-C=C-) und somit isoliert vor. Die genauen Positionen der Doppelbindungen gibt man durch ein Delta ( $\Delta$ ) mit nachgestellter Hochzahl an: Die Angabe 18:2( $\Delta^{9,12}$ ) bedeutet, dass die betreffende Fettsäure 18 C-Atome und 2 Doppelbindungen aufweist, die vom C-9 und vom C-12 ausgehen. Die Zählung der C-Atome erfolgt jeweils vom Carboxyl-Ende her. Im systematischen Namen verwendet man zusätzlich die Alkennomenklatur und spricht von -en, -dien

bzw. -trien bei 1, 2 oder 3 vorhandenen Doppelbindungen (Tabelle 16-2). Wegen der Doppelbindungen sind **cis/trans-Konfigurationen** möglich (vgl. Kapitel 12).

**Tabelle 16-1.** Wichtige natürlich vorkommende Fettsäuren

C-Skelett	Aufbau	Trivialname
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Laurinsäure
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Myristinsäure
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Palmitinsäure
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Stearinsäure
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Arachinsäure
18:1( $\Delta^9$ )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ölsäure
18:2( $\Delta^{9,12}$ )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Linolsäure
18:3( $\Delta^{9,12,15}$ )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Linolensäure
20:4( $\Delta^{5,8,11,14}$ )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Arachidon- säure

**Tabelle 16-2.** Bezeichnungen wichtiger natürlicher Fettsäuren

Systematischer Name	Trivialname
<i>n</i> -Dodecansäure	Laurinsäure
<i>n</i> -Tetradecansäure	Myristinsäure
<i>n</i> -Hexdecansäure	Palmitinsäure
<i>n</i> -Octadecansäure	Stearinsäure
<i>n</i> -Eicosansäure	Arachinsäure
<i>cis</i> -9-Octa-decensäure	Ölsäure
<i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-Octa-decadiensäure	Linolsäure
<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-Octa-decatriensäure	Linolensäure
<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-Icosa-tetraensäure	Arachidonsäure

Die biologisch relevanten ungesättigten Fettsäuren gehören nahezu ausschließlich der *cis*-Form an. Das letzte C-Atom einer Fettsäure wird unabhängig von der Kettenlänge immer als  $\omega\text{C}$  (Omega-C) bezeichnet. Linolensäure gehört zu den **Omega-3-Fettsäuren**, weil ihre dritte Doppel-

bindung vom C-15 ausgeht, während Linolsäure eine Omega-6-Fettsäure ( $\omega$ -6-FS) darstellt. Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren vom Typ  $\omega$ -3 kann ein Säugetierorganismus nicht selbst herstellen, sondern muss sie über die Nahrung beziehen. Diese Verbindungen sind daher essenziell.

Während die Fettsäuren wegen ihrer langen unpolaren Kohlenwasserstoffketten kaum wasserlöslich sind, lösen sich ihre K- und Na-Salze in Wasser sehr gut und wirken als **Detergentien** (Seife). Beim Waschvorgang in hartem (kalkreichen) Wasser bilden sich ihre schwer löslichen Ca-Salze (Seifenflocken).

## 16.2 Fette sind die Glycerolester verschiedener Carbonsäuren

Zu den vergleichsweise einfachsten Lipiden gehören die Triacylglyceride, die man auch als **Triglyceride**, Neutralfette oder einfach als Fette bezeichnet. In den Triacylglyceriden sind entweder drei identische oder jeweils verschiedene Fettsäuren über ihre Carboxyl-Gruppe mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin (Glycerol) verestert. Einfache Triacylglyceride nur mit den 16:0, 18:0 und 18:1-Fettsäuren heißen entsprechend Tristearat, Tripalmitat bzw. Trioleat. Die meisten in der Natur vorkommenden Fette sind jedoch immer gemischte Glyceride, deren Zusammensetzung man entsprechend angibt, beispielsweise als 1-Palmitoyl-2,3-distearoyl-glycerin.

Abhängig von ihrer Fettsäurezusammensetzung haben die Triacylglyceride bei Zimmertemperatur unterschiedliche Konsistenz. Olivenöl hat einen hohen Anteil ungesättigter bei einem Anteil von mehr als 20% gesättigter Fettsäuren und ist daher ein flüssiges Fett. In der Butter machen die ungesättigten und gesättigten Fettsäuren je etwa 40% aus, weswegen dieses Fett bei Zimmertemperatur streichfähig ist. Im festen, harten Rindertalg überwiegt dagegen der Anteil der gesättigten Fettsäuren. Bei der technischen Fetthärtung (beispielsweise bei der Margarineherstellung aus Sonnenblumenöl oder anderen Pflanzenölen) werden die Doppelbindungen katalytisch hydriert (Additionsreaktion, vgl. Kapitel 12), womit ihr Schmelzpunkt steigt.

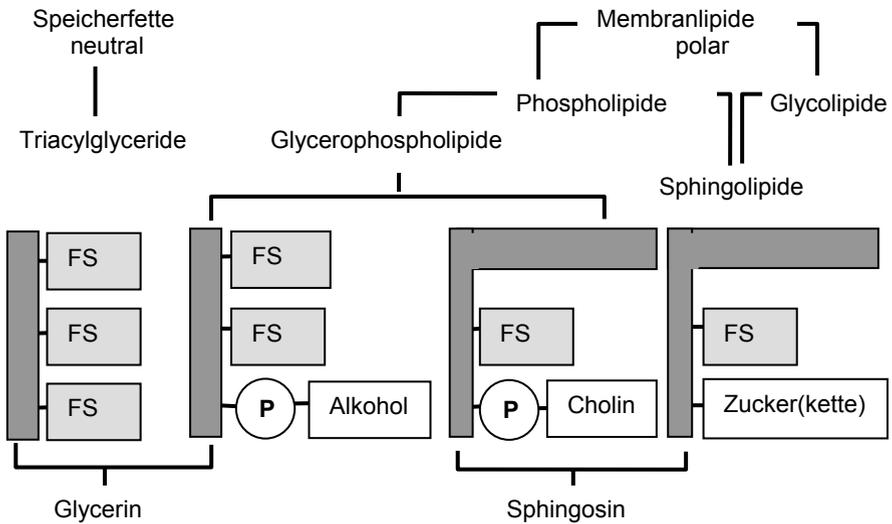
Von den fetten Ölen sind begrifflich und sachlich die **ätherischen Öle** zu unterscheiden, die wie die Mono- und Diterpene meist Derivate des Isoprens sind und Duftsubstanzen darstellen. **Mineralöle** sind dagegen reine Kohlenwasserstoffe. Sie können im Stoffwechsel nicht durch Lipasen abgebaut werden und sind daher unverdaulich.

Triacylglyceride sind ideale (aber nicht immer erwünschte) Energiespeicher. Da ihre Kohlenstoffatome ungleich stärker reduziert sind als in den Kohlenhydraten, liefert der oxidative Fettabbau auch mehr als das

Doppelte an Energie – nämlich  $38 \text{ kJ g}^{-1}$  gegenüber nur  $17 \text{ kJ g}^{-1}$  bei den Kohlenhydraten. Ein Durchschnittsmensch von  $70 \text{ kg}$  Körpergewicht speichert etwa  $400\,000 \text{ kJ}$  Energiereserven in Form von Triacylglyceriden,  $100\,000 \text{ kJ}$  als Protein, aber nur  $2500 \text{ kJ}$  als Glykogen. Würde er seine Energiereserven ausschließlich in Form von Polysacchariden speichern, wäre er rund  $55 \text{ kg}$  schwerer. Schon allein auf diesem Hintergrund wird deutlich, warum in der Evolution die Triacylglyceride als Energiespeicher bevorzugt wurden.

### 16.3 Strukturlipide bilden das Grundgerüst einer Membran

Alle Zellen sind von einer Membran umgeben. Eucyten enthalten im Unterschied zu den Procyten (Bakterien) auch noch zahlreiche zellinnere Membranen, die der **Kompartmentierung** dienen. Die Zell- oder Plasmamembran (Plasmalemma) schließt eine Zelle zur Außenwelt ab und bildet eine wirksame Barriere mit lebenswichtigen Kontrollfunktionen zum extrazellulären Raum.



**Abb. 16-1.** Lipide – eine typologische Übersicht. FS = Fettsäure, P = Phosphat-Gruppe

Die Architektur einer Biomembran weist gegenüber den einfachen Speicherlipiden (Fetten) eine entscheidende Qualität auf: Die Baugruppen der inneren und äußeren Membranoberfläche sind polar und damit der wässri-

gen Phase der Zellkompartimente bzw. des Zellmilieus zugewandt, während ihre innere **Lipiddoppelschicht** aus gebundenen Fettsäure-Resten hydrophob reagiert und deswegen den einfachen Durchtritt polarer Moleküle nicht zulässt (Abb. 16-2). Die Lipidbausteine einer Membran verhalten sich somit wegen ihrer polaren und unpolaren Baugruppen amphipatisch bzw. amphiphil.

Lipide bilden die stabilisierende Grundsubstanz einer Membran und haben nur selten eine spezielle Funktion. Sie werden durch nicht-kovalente, kooperative Wechselwirkungen zusammengehalten, unter anderem durch die Van-der-Waals-Kräfte der benachbarten Kohlenwasserstoffketten. Erstaunlicherweise treten sie, obwohl sie lediglich die Matrix einer Membran bilden, in zahlreichen Molekülspezies mit meist organspezifischer Vielfalt auf. Diese Bausteine der Membranlipide gehören den folgenden Typen an (Tabellen 16-3 und 16-4, Abb. 16-1).

### Phospholipide

(auch Glycerolphosphatide oder Glycerolphospholipide genannt) tragen am C-1 und C-2 des Glycerins je eine hydrophob wirkende Fettsäure und am C-3 einen stark polaren, daher hydrophilen Rest, der einerseits über eine Phosphorsäureesterbindung an das Glycerin gekoppelt ist und andererseits über eine weitere Esterbindung eine spezielle Kopfgruppe trägt (Tabelle 16-3):

**Tabelle 16-3.** Übersicht zur Typologie der Phospholipide

Phospholipid	Substituent am C-3	Formelbild
Phosphatidyl-ethanolamin	Ethanolamin	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Phosphatidyl-cholin	Cholin	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Phosphatidyl-serin	Serin	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{N}^+\text{H}_3$   $\text{COO}^-$
Phosphatidyl-inositol	<i>myo</i> -Inositol	$-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$
Phosphatidyl-glycerol	Glycerin	$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

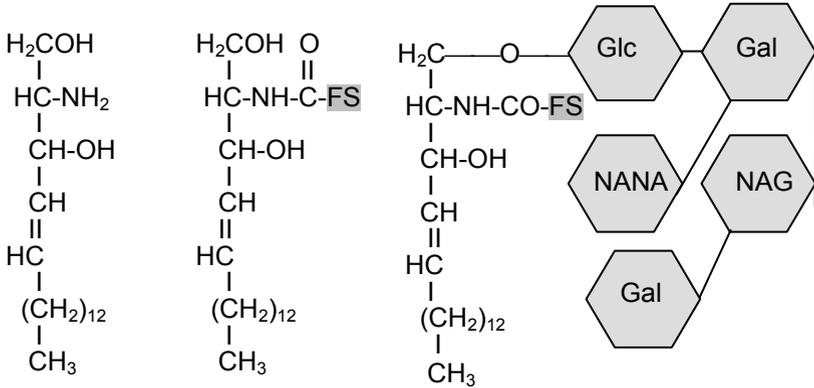
Diese kann beispielsweise Ethanolamin ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ ), Cholin ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), Serin ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{NH}_3^+$ ) oder eine andere Komponente sein. Entsprechend heißen diese **Glycerophospholipide** Phosphatidyl-ethanolamin, Phosphatidyl-cholin (= Lecithin) bzw. Phosphatidyl-serin (Serin-Kephalin).

**Tabelle 16-4.** Typologie der Sphingolipide

Sphingolipid	Substituent am C-3	Formelbild
Ceramid	-H	
Sphingomyelin	Phosphocholin	$PO_3^- - CH_2 - CH_2 - N^+(CH_3)_3$
Glucosylcerebrosid	Glycosphingosine	Glucose (Glc)
Galactosylcerebrosid		Galactose (Gal)
Globosid		Di- bis Tetra-saccharid
Gangliosid		Oligosaccharid

**Sphingolipide**

Bei den komplex aufgebauten Sphingolipiden ist das Glycerin der Phospholipide durch den langkettigen Aminodialkohol **Sphingosin** ( $HOCH_2-CHNH_2-CHOH-CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_3$ ) oder eines seiner Derivate ersetzt. Sphingosin leitet sich von decarboxyliertem Serin und Palmitinsäure ab. Seine ersten drei C-Atome entsprechen dem Glycerin. An die Amino-Gruppe am C-2 ist meist eine 16:0-, 18:0- oder 22:1-Fettsäure als Säureamid gebunden. Sind keine weiteren Substituenten vorhanden, bezeichnet man die Moleküle als Ceramide.



Sphingosin

Ceramid

Gangliosid

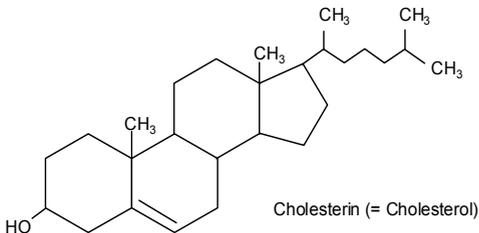
Glc = Glucose, Gal = Galactose

NAG = N-Acetyl-galactosamin

NANA = N-Acetyl-neuraminsäure

Am C-1 können jedoch auch Phosphocholin sowie ein Monosaccharid (bei Cerebrosiden) oder eine Oligosaccharid-Kette (wie bei den Gangliosiden oder Globosiden) sitzen. Die letzteren bezeichnet man auch als Glycolipide. Die ausgesprochen variantenreichen Sphingolipide erhielten ihren Namen deswegen, weil sie bei ihrer Entdeckung im 19. Jahrhundert genauso rätselhaft waren wie die Sphinx.

Außer den in Abb. 16-1 skizzierten Membranlipid-Typen enthalten eukaryotische Zellen als **Strukturlipide** auch noch die **Sterole**. Sie leiten sich biosynthetisch von Isopren-Einheiten ab und umfassen jeweils drei 6-gliedrige Kohlenstoffringe und einen 5-gliedrigen. Der wichtigste Vertreter dieser umfangreichen Stofffamilie, zu dem auch die fettlöslichen Vitamine (darunter  $D_3$  = Cholecalciferol) und etliche Hormone (Testosteron, Östradiol, Cortisol) gehören, ist in tierischen Zellen das **Cholesterin**. Auch diese Verbindung verhält sich amphipatisch: Als hydrophilen Kopf trägt sie eine endständige OH-Gruppe, während das Ringssystem und seine Alkyl-Seitenkette hydrophob reagieren. Aus Cholesterin entstehen in der Leber die strukturell ähnlichen Gallensäuren, die im Darm als Detergentien wirken und die Nahrungsfette emulgieren. Damit sind sie den Lipasen bei der Verdauung leichter zugänglich.



Das Gift verschiedener Giftschlangen, beispielsweise der Klapperschlangen und der Kobra, enthält das Enzym **Phospholipase A**, welche die Fettsäuren am C-2 von Glycerophospholipiden abspaltet. Dabei entsteht aus Lecithin ein Abbauprodukt, das als starkes Detergens wirkt und die Membranen von Erythrozyten auflöst. Die dadurch hervorgerufene Hämolyse ist der eigentlich lebensbedrohliche Effekt eines Schlangenbisses.

Bei den Globosiden und Gangliosiden übernimmt das Ceramid die Verankerung in der Lipiddoppelschicht. Globoside mit einer Oligosaccharidkette aus fünf oder sechs Zucker-Resten sind in den Erythrozytenmembranen für die Ausprägung der Blutgruppen-Antigene verantwortlich. Endet das Oligosaccharid mit N-Acetyl-galactosamin, liegt das A-Antigen vor; beim B-Antigen ist dagegen Galactose endständig.

Bei den **Gangliosiden**, den komplexesten Sphingolipiden, ist in der an das Ceramid gebundenen Oligosaccharidkette mindestens ein saurer Zu-

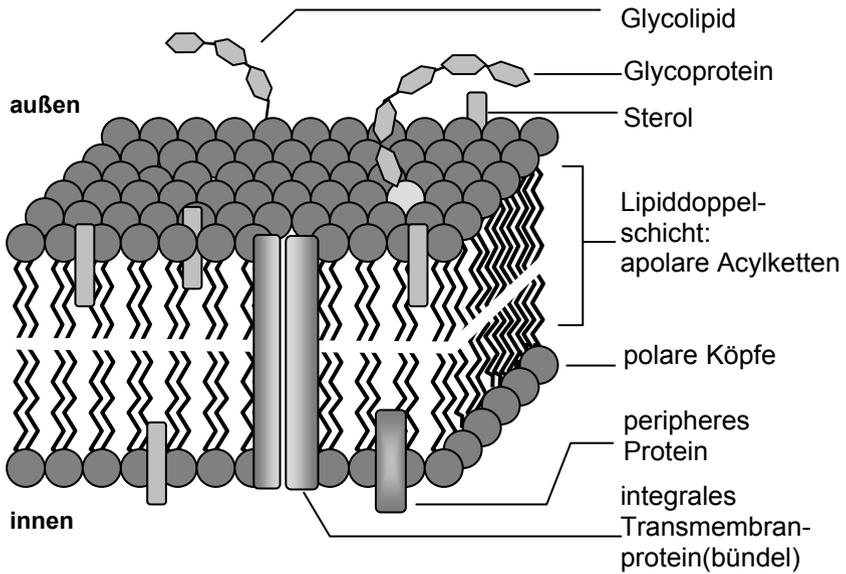
cker gebunden, oft die aus 9 C-Atomen bestehende N-Acetylneuraminsäure (NANA). Ganglioside sind vor allem im Nervensystem enthalten. Eine bedeutsame erbliche Störung des Gangliosidabbaus ist die Tay-Sachs-Krankheit, die sich durch lipidgefüllte Lysosomen in den Nervenzellen auszeichnet. Auch einige weitere Enzymdefektkrankheiten betreffen einen unvollständigen Abbau von Membranlipiden, darunter das Fabry-Syndrom und die Gaucher-Krankheit.

In diesem Zusammenhang sind außerdem die Lipoproteine zu erwähnen, die allerdings keine Membrankomponenten darstellen. Vielmehr erfüllen sie im Körper Transportaufgaben. Triacylglyceride und Cholesterin werden im Körper in Form von Lipoprotein-Partikeln transportiert, deren Proteinkomponente die hydrophoben Lipide in den wässrigen Transportmedien in Lösung halten. Außerdem enthalten sie bestimmte Signalsequenzen, die den gerichteten Transport in bestimmte Zellen kontrollieren. Die Plasmalipoproteine klassifiziert man nach ihrer molekularen Masse (Dichte). Von gesundheitlich besonderer Bedeutung ist das jeweilige Verhältnis von Lipoproteinen geringer Dichte (*low density lipoproteins*, **LDL**) und solchen hoher Dichte (*high density lipoproteins*, **HDL**). LDL sind die wichtigsten Cholesterin-Carrier im Blutserum.

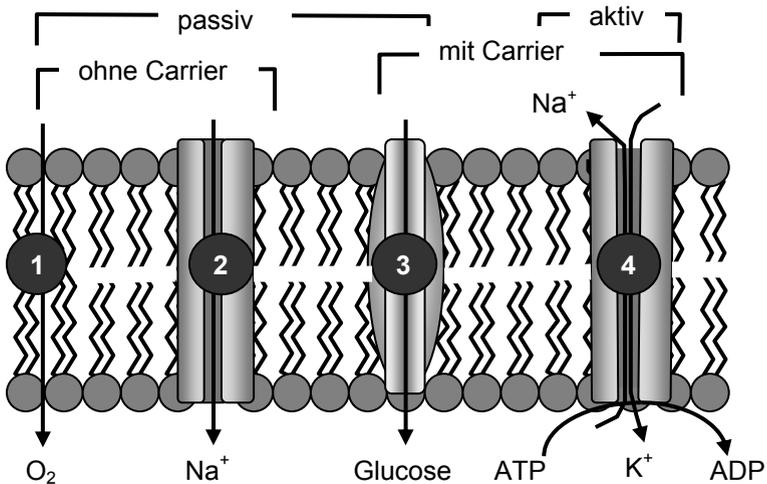
#### **16.4 Biomembranen enthalten Funktionsproteine**

Nach dem erstmals von Danielli und Davson 1935 entwickelten Membranmodell sollen die in erheblicher Menge enthaltenen Membranproteine, die für die spezifischen Funktionen einer Biomembran zuständig sind, auf beiden Membranoberflächen adsorbiert sein. Die weitere Forschung kam aber schon bald zu der Erkenntnis, dass die Membranproteine tatsächlich ziemlich fest mit den Membranlipiden verbunden sind. Heute gilt im Wesentlichen das **Fluid-Mosaic-Konzept** von Singer und Nicolson aus dem Jahre 1972, wonach die Lipiddoppelschicht eine Art flüssig-kristallines Grundgerüst ähnlich einem wabernden Mosaik bildet, in dem die Membranproteine lateral frei beweglich sind wie Eisberge im Meer (vgl. Abb. 6-2).

Trotz ihrer unterschiedlichen Aufgaben und Zusammensetzung haben alle Biomembranen einen erstaunlich konstanten Durchmesser um 4 nm, wovon jeweils 0,5 nm auf die hydrophilen Köpfe der Membranoberflächen und etwa 1,5 nm auf die Fettsäure-Reste entfallen. Biomembranen entstehen in der Zelle nicht völlig neu aus ihren molekularen Bausteinen, sondern durch seitliches Flächenwachstum und anschließendes Abtrennen.



**Abb. 16-2.** Fluid-Mosaic-Strukturmodell einer Biomembran: Die einzelnen Baueinheiten sind zylindrisch, der polare Kopf hat den gleichen Durchmesser wie die beiden Acylketten



**Abb. 16-3.** Elementare Mechanismen für die Membranquerung: 1 einfache Diffusion, 2 Diffusion durch den Aquaporinkanal eines integralen Membranproteins, 3 erleichterte Diffusion mit Hilfe eines Proteincarriers, 4 aktiver (energieabhängiger) Transport (Antipport von  $Na^+$  und  $K^+$ )

Die Gesamtmasse der integralen **Membranproteine** übertrifft die der Lipide im Allgemeinen beträchtlich. Die Verknüpfung der Membranproteine mit der Lipiddoppelschicht kommt über hydrophobe Helices und auch über kovalente Bindungen (Thioester zwischen Palmitinsäure und Cystein) zustande.

Membranen erfüllen unverzichtbare Aufgaben als kontrollierende Instanzen von Stoffbewegungen zwischen den Kompartimenten einer Zelle sowie zwischen der Zelle und ihrem Außenmilieu. Da eine komplette Abschottung für die zellulären Fließgleichgewichte nicht möglich ist, lassen Biomembranen selektive Stoffpassagen zu. Dazu sind vier elementare Mechanismen denkbar, die passiv oder aktiv sowie ohne oder mit Beteiligung eines Proteins als Transporter ablaufen, wie Abb. 16-3 schematisch verdeutlicht.

### 16.5 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Warum sind die in den Lipiden enthaltenen Fettsäuren im Allgemeinen geradzahlig?
2. Was versteht man unter Omega-3-Fettsäuren?
3. Von welchen strukturellen Eigenschaften hängen die Schmelzpunkte der Fettsäuren ab?
4. Warum bezeichnet man die Speicherfette auch als neutrale Fette?
5. Was versteht man unter den amphipathischen Eigenschaften der Membranlipide?
6. Wie unterscheiden sich Glycerophospholipide von den Sphingolipiden?
7. Welche Unterklassen der Sphingolipide sind von Bedeutung?
8. Nennen Sie einige hydrophile Baugruppen in Membranlipiden.
9. Welche Komponenten übernehmen in aller Regel die spezifischen Aufgaben einer biologischen Membran?
10. Welche Rolle spielt das Cholesterin?

## Nucleotide und Nucleinsäuren

Weil die äußerlich erkennbaren Merkmale des Erscheinungsbildes eines Lebewesens wie Farbe oder Geruch letztlich immer stoffliche Eigenschaften sind, vermutete man schon lange Zeit zu Recht, dass auch die dafür verantwortlichen Gene eine stoffliche Natur aufweisen. Nachdem die klassische Genetik bis etwa zum ersten Drittel des 20. Jahrhunderts alle Gesetzmäßigkeiten erarbeitet hatte, nach denen erbliche Eigenschaften auf die Folgegeneration weitergegeben werden und welche Beziehungen zwischen den bereits ausgang des 19. Jahrhunderts entdeckten Chromosomen und den Erbanlagen bestehen, interessierte man sich konsequenterweise auch für die chemische Natur der Gene. Heute ist ein Gen molekular definiert als ein Abschnitt auf der DNA, der erblich festgelegte Strukturen oder Leistungen eines Lebewesens codiert. Die wissenschaftshistorisch wichtigsten Stationen dieses Erkenntnisprozesses, der die Biologie des 20. Jahrhunderts in eine ungeahnte Dimension geführt hat, sind:

- 1869: In Tübingen hatte Friedrich Miescher in Eiterzellen und später in Basel auch in den Zellkernen von Lachssperma die Kernsäuren (**Nucleinsäuren**) entdeckt. In den Zellkernen ist hauptsächlich die DNA enthalten. Ihre Bedeutung für die Vererbung blieb unklar; man hielt sie Jahrzehnte lang für ein relativ uninteressantes Biomolekül ähnlich wie Stärke oder Zellulose.
- 1903 Theodor Boveri begründete in Würzburg die **Chromosomentheorie** der Vererbung. Einen wichtigen Pionierbeitrag dazu leistete ab 1905 in New York die meist vergessene Amerikanerin Nettie Stevens – sie hatte an der Taufliège *Drosophila* entdeckt, dass das Geschlecht durch bestimmte Chromosomen festgelegt wird.
- 1909: Der dänische Botaniker Wilhelm Johannsen führte für die Erbanlagen den Begriff **Gen** ein und prägte auch die Begriffe Genozw. Phänotyp, ohne allerdings eine Vorstellung von deren stofflicher Natur zu haben. Schon Gregor Mendel, mit dem die Genetik im 19. Jahrhundert ihren Ausgang nahm, ging bei seinen berühmten Versuchen mit Erbsen von zunächst nicht genau definierbaren Anlagen aus, die er in seinen Versuchsprotokollen mit Buchstaben bezeichnete und „Elemente“ nannte.

- 1925: Im Labor von Thomas H. Morgan und Herman J. Muller erstellte man durch Kreuzungsversuche genauere **Chromosomenkarten** für die Lage einzelner Gene.
- 1944: Oswald Avery und seine Mitarbeiter fanden am Rockefeller Institute in New York durch Jahre lange Versuche an Erregern der Lungenentzündung (Pneumokokken) heraus, dass die DNA der eigentliche **Träger der Erbanlagen** ist. Sie erkannten DNA als „transformierendes Prinzip“, mit der man im Reagenzglas die Eigenschaften eines bestimmten Bakterienstammes erblich auf einen anderen übertragen konnte.
- 1941: George Beadle und Edward Tatum fanden in Stanford/Kalifornien an dem Schimmelpilz *Neurospora* heraus, dass ein bestimmtes Gen für die Synthese eines bestimmten Enzyms zuständig ist.
- 1944: Der Physiker Erwin Schrödinger schrieb im irischen Exil sein viel beachtetes Buch „Was ist Leben?“ und schlug darin für die Gene ohne Kenntnis der Nucleinsäuren eine Sequenzstruktur aus wenigen Bausteinen ähnlich wie eine Morse-Botschaft vor.
- 1953: Nach Vorarbeiten des Österreichers Erwin Chargaff, der 1949 die **Basenpaarung** herausgefunden hatte, beschrieben James D. Watson und Francis H. Crick in Cambridge/Großbritannien die Doppelhelix-Struktur der DNA nach vorausgegangenen Röntgenstrukturanalysen von Rosalind Franklin und Maurice Wilkins. Die Klärung der stofflichen Natur eines Gens rückte näher, weil jetzt das eigentliche Problem der molekularen Basis klarer zu formulieren war.
- 1961: Marshall Nirenberg und Johannes H. Matthaei fanden, nachdem Francis Crick und seine Mitarbeiter 1961 generell einen **Triplet-Code** vorgeschlagen und eine *messenger*-RNA entdeckt hatten, im gleichen Jahr das erste RNA-Codewort (UUU für Phenylalanin).
- 1965: Der **genetische Code** ist vollständig bekannt. Damit konnte nun erstmalig der Genbegriff exakter gefasst werden.
- 1970: Werner Arber u.a. entdeckten die Restriktionsendonucleasen und leiten damit die Ära der Gentechnologie ein.
- 1973: Stanley Cohen und Annie C. Y. Chang führten die ersten gentechnischen Experimente mit rekombinanter DNA durch.
- 1985: Kary B. Mullis entwickelte (auf einem kalifornischen Highway) die Polymerase-Kettenreaktion (PCR).
- 2000: Das Erbgut von *Drosophila melanogaster* und *Arabidopsis thaliana* ist vollständig entziffert.
- 2001: Craig Venter und Francis Collins präsentierten die erste Fassung des menschlichen Gencodes.

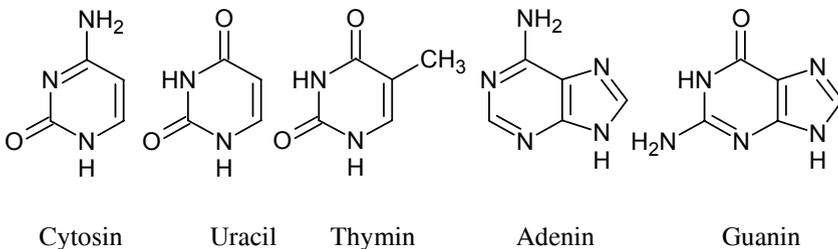
## 17.1 Basen bilden Nucleoside und Nucleotide

Die Bausteine der von Friedrich Miescher entdeckten und zunächst unverstandenen Nucleinsäuren sind die Nucleotide. Eine DNA und RNA ist daher ein Polynucleotid. Die monomeren Bestandteile dieser Baugruppen zeigt Tabelle 17-1. Danach bestehen Nucleotide jeweils aus den Komponenten Phosphorsäure, Nucleobase und Nucleopentose.

**Tabelle 17-1.** Benennung und Abkürzungen der Standardkomponenten von RNA und DNA

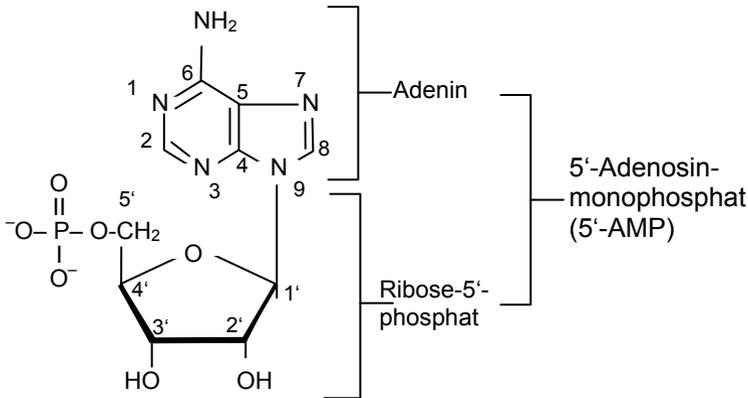
Nucleobase		Ribonucleosid		Desoxyribonucleosid		Nucleotid	
						RNA	DNA
Adenin	Ade	Adenosin	A	Desoxyadenosin	dA	AMP	dAMP
Guanin	Gua	Guanosin	G	Desoxyguanosin	dG	GMP	dGMP
Thymin	Thy			Desoxythymidin	dT	TMP	dTMP
Cytosin	Cyt	Cytidin	C	Desoxycytidin	dC	CMP	dCMP
Uracil	Ura	Uridin	U				

Ein Nucleotid besteht zunächst aus einer organischen, stickstoffhaltigen Base (heterozyklische Nuclein- bzw. Nucleobase). Diese leitet sich entweder von einem Purin-Körper ab (Adenin, Guanin) oder von einem Pyrimidin-Grundgerüst (Cytosin, Thymin, Uracil). Thymin kommt nur in der DNA, Uracil nur in der RNA vor. Die DNA von höheren Pflanzen und Tieren enthält auch einige seltenere Basen wie 5-Methylcytosin. In der bakteriellen DNA ist N-Methyladenin enthalten. Seltene Basen wie Hypoxanthin und Pseudouracil finden sich in bestimmten Regionen der tRNAs. Die Ringatome in den Purin- und Pyrimidin-Ringen werden jeweils mit 1 bis n nummeriert.



Zweiter Baustein eines Nucleotids ist im Fall der DNA die Pentose D-Desoxyribose, bei der RNA die Ribose. Zur besseren Unterscheidung werden die C-Atome dieser Pentosen mit 1' bis 5' gekennzeichnet. Die Formelbilder beider Zucker sind in Kapitel 13.4 dargestellt. Die Baugruppe aus Zucker und Base nennt man Nucleosid. Darin sind die Zucker N-glycosidisch mit dem 1'-Ende an die Basen gebunden. Die Purin-Nucleoside erhalten die Endung -osin, die Pyrimidin-Nucleoside enden auf -idin (Tabelle 17-1).

Dritte Komponente ist ein Phosphorsäure-Rest: Eine Phosphat-Gruppe ist mit einer OH-Gruppe des Zuckers verestert – das Nucleosid stellt nunmehr ein Nucleotid und somit ein Nucleosidphosphat dar. Die in Tabelle 17-1 aufgelisteten Monophosphate sind jeweils die 5'-Nucleotide.



Nucleotide spielen in den Organismen auch außerhalb der Nucleinsäuren eine bedeutende Rolle. Die **Coenzyme** (Cosubstrate) ADP und ATP enthalten weitere Phosphat-Reste, die untereinander durch Phosphorsäureanhydrid-Bindungen verknüpft sind. ATP (vgl. Kapitel 18) ist die universelle Energiewährung der Zelle. Der  $\Delta G^\circ$ -Wert für die Abspaltung der dritten Phosphat-Gruppe nach  $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$  beträgt  $-31 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\text{P}_i = \text{PO}_4^{3-}$ ), für die Abspaltung des Pyrophosphat-Reste  $\text{PP}_i (= \text{P}_2\text{O}_7^{4-})$  nach  $\text{ATP} \rightarrow \text{AMP} + \text{P-P}$  sogar  $-36 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die H-übertragenden Cosubstrate  $\text{NAD}^+$  bzw.  $\text{NADP}^+$  sowie  $\text{FAD}$  bestehen aus Dinucleotiden mit je zwei Mononucleotid-Bausteinen (vgl. Formelbild in Kapitel 19.3).

Im Nucleotid ist eine zweite Veresterung mit der OH-Gruppe am C3'-Ende der Pentose möglich, Auf diese Weise entstehen die zyklischen Nucleotide wie 3',5'-*cyclo*-AMP, kurz auch nur **cAMP** genannt, das eine spezielle Funktion als *second messenger* erfüllt. Ein *second messenger* diffundiert innerhalb der Zelle an bestimmte Stellen und löst

dort eine Reaktionskaskade aus, nachdem ein *first messenger* wie ein Hormon (beispielsweise Adrenalin oder Glucagon) an einen spezifischen Rezeptor an der Zelloberfläche gebunden hat.

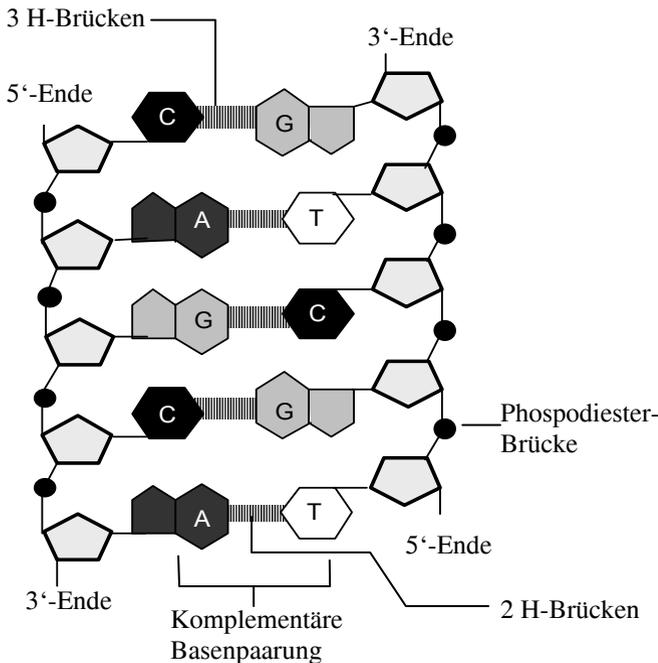
Die Biosynthese der Purin- und Pyrimidin-Nucleotide verläuft auf unterschiedlichen Wegen. Bei den Purin-Nucleotiden beginnt die Synthese mit einer mehrfach phosphorylierten Ribose, dem 5-Phosphoribosyl-1-pyrophosphat, das am C-1 eine Pyrophosphat-Gruppierung ( $PP_i$ ) trägt. Die einzelnen Komponenten des heterozyklischen Ringssystems werden in einer komplexen Reaktionsfolge mit 11 Schritten nacheinander durch Gruppenübertragung aus Glutamin, Glycin, Formylfolsäure, Asparaginsäure angefügt. Zuletzt erfolgt in je zwei weiteren Schritten der Umbau zu AMP oder GMP. Bei der Biosynthese der Pyrimidine entsteht dagegen zuerst der 6-gliedrige Ring, der dann mit Ribose-5-phosphat verknüpft wird. Ausgang der Ringsynthese ist Asparaginsäure, die mit Carbamoylphosphat verknüpft wird.

Beim Abbau der Purine entsteht über Xanthin zunächst Harnsäure, daraus Allantoin (wird von vielen Säugetieren ausgeschieden) und Allantoin-säure. Die Ringe werden zerlegt, indem Glyoxylat ( $HCO-COO^-$ ) und Harnstoff  $(NH_2)_2C=O$  abgespalten werden. Durch weitere hydrolytische Zerlegung entstehen  $CO_2$  und  $NH_3$ . Analog verläuft auch der Abbau von Purin-Alkaloiden aus einigen Genussmitteln, darunter das Coffein aus Kaffee und Tee.

## 17.2 Zahlreiche Nucleotide bilden das Polynucleotid der DNA

Nachdem man bis zum Beginn der 1950er Jahre ursprünglich von einer vergleichsweise einfachen DNA-Struktur mit ständig wiederholten Tetranucleotidfolgen -ATGC-ATGC-ATCG- ausgegangen war und Erwin Chargaff 1950 die unterschiedlichen Mengenanteile von AC/TG entdeckt hatte, formte sich allmählich das Bild einer aperiodischen **Basensequenz** in den Nucleinsäuren: Im Polynucleotid bilden die Nucleotide eine unregelmäßige Folge. Je drei Nucleotide bilden ein Triplet; die Tripletfolge nennt man die Primärstruktur der DNA. Sie stellt eine bedeutungstragende (syntaktische) Information dar. Die Nucleotide sind untereinander über ihre Phosphat-Reste durch **Phosphorsäurediester**-Bindungen verknüpft: Die am 3'-Ende beispielsweise von AMP sitzende Phosphat-Gruppe verbindet sich mit dem 5'-OH des nachfolgenden Nucleotids (vgl. Abb. 17-3).

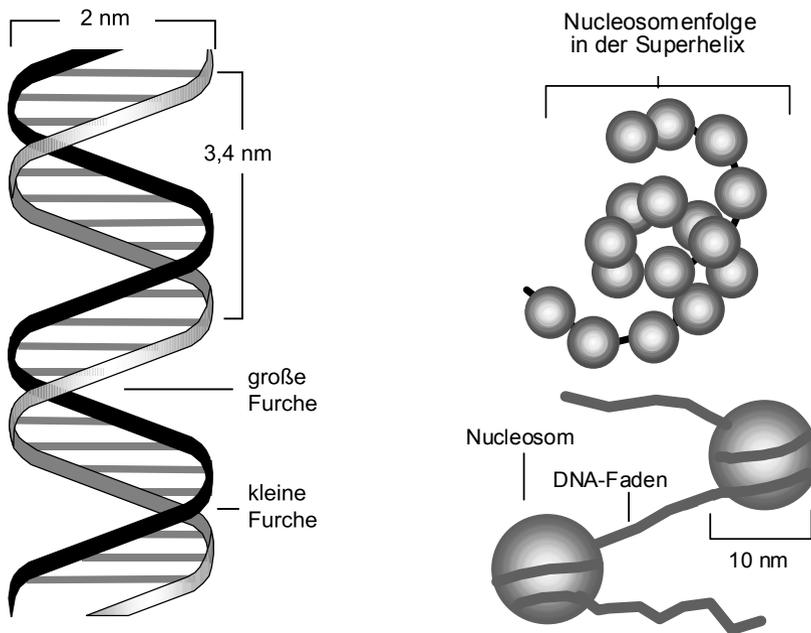
Während die RNA überwiegend einsträngig oder abschnittsweise zwei-strängig vorliegt (vgl. Abb. 17-3), besteht die DNA generell aus einem



**Abb. 17-1.** Ausschnitt aus einer doppelsträngigen DNA. Phosphodiester-Brücken stabilisieren die beiden kovalenten Stränge in axialer, H-Brücken in lateraler Richtung

Doppelstrang. Darin sind die beiden unverzweigten Nucleotid-Ketten nach Watson und Crick als rechtsgängige (links gewundene) Spiralen ( $\alpha$ -Helix) coaxial umeinander gewunden. Beide Spiralen verbinden sich über ihre Basen bzw. zwischen ihnen ausgebildete **Wasserstoffbrücken**. Je eine Purinbase paart aus sterischen Gründen jeweils mit einer Pyrimidinbase. Die Paarungen lauten demnach **A-T** (mit 2 H-Brücken) und **G-C** (mit 3 H-Brücken). Im Polynucleotid-Doppelstrang der DNA verlaufen die Hauptvalenzketten aus abwechselnden Phosphorsäure- und Desoxyribose-Resten jeweils antiparallel: Eine der beiden Ketten ist in  $3' \rightarrow 5'$ -Richtung angeordnet, der jeweilige Partnerstrang entsprechend in  $5' \rightarrow 3'$ -Richtung. Dem  $5'$ -Ende (Phosphat-Ende) des einen Strangs liegt daher das  $3'$ -Ende (OH-Ende) des anderen gegenüber.

Die jeweilige Binnenrichtung bezeichnet man auch als **Polarität** der DNA. Die Basenpaare liegen ungefähr rechtwinklig zur Längsachse der DNA und sind modellhaft etwa den Tritten einer Strickleiter vergleichbar, während die Zucker-Phosphorsäure-Folge den Holmen entspricht. Jede ihrer



**Abb. 17-2.** Sekundärstruktur der rechtsgängigen DNA-Doppelhelix (*links*) und Organisation des Chromatins in Nucleosomen, die sich zu Superhelixes anordnen (*rechts und oben*)

Windungen umfasst etwa 10 Basenpaare. Der Durchmesser der Doppelhelix liegt bei 2 nm, der Abstand zwischen den Basenpaaren beträgt 0,34 nm. Außer den H-Brücken sind an der Stabilisierung der Helix weitere intermolekulare Wechselwirkungen beteiligt.

Die Sekundärstruktur weist eine räumliche Besonderheit auf: Da der Abstand der Zucker-Phosphat-Stränge nicht konstant ist, stehen sich an der Grenze zwischen benachbarten Windungen der DNA-Doppelhelix je eine große und eine kleine Furche genau gegenüber (Abb. 17-2). Der Geometrie dieser Furchen entsprechen häufig bestimmte Domänen von Proteinen, die spezifisch an die DNA binden.

Durch Erhitzen (Schmelzen) kann man die beiden DNA-Stränge voneinander trennen und anschließend *in vitro* je einen neuen Partnerstrang synthetisieren. Diese Technik ist die Basis der außerordentlich folgenreichen Polymerase-Kettenreaktion (PCR) nach Kary B. Mullis.

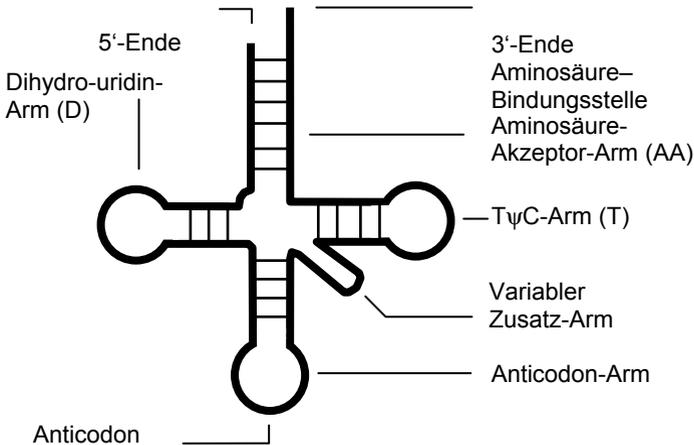
Auf der Basis der von Watson und Crick 1953 entwickelten Vorstellungen zur Struktur der DNA sind alle Grundfunktionen des genetischen Materials erklärbar, nämlich

- Speicherung genetischer Information,
- Verdoppelung und Vererbung (vertikaler Gen-Transfer),
- Ausprägung (Exprimieren) der genetischen Information,

die im Rahmen dieser Darstellung jedoch nicht weiter verfolgt werden.

In den Zellkernen (Karyoplasma) der Eukaryoten liegt die DNA nicht frei vor, sondern in Bindung mit basischen Proteinen von relativ hohem Arginin- und Lysin-Gehalt, die man als Histone bezeichnet. Die DNA-Protein-Komplexe sind das Chromatin des Zellkerns – eine Bezeichnung, die sich von der guten Färbbarkeit der Zellkerne in mikroskopischen Präparaten ableitet (beispielsweise mit Fe-Hämatoxylin und Methylenblau). Andererseits kann man cytochemisch auch nur die Nucleinsäuren der Zellkerne darstellen, vor allem mit der oft verwendeten und sehr spezifischen **Feulgen-Reaktion**.

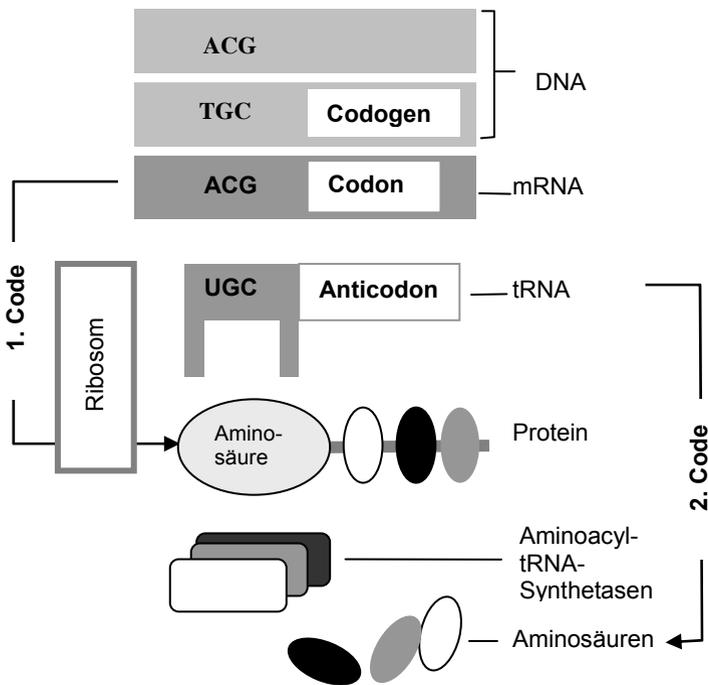
Die in 5 verschiedenen Versionen vorliegenden **Histone** bilden oktamerer **Nucleosomen** von kugelförmiger Quartärstruktur mit zwei Rillen. Je ein Kettenabschnitt von etwa 140 Basenpaaren der DNA-Doppelhelix wickelt sich in diesen Rillen um das Nucleosom, während ein Folgeabschnitt von ungefähr 60 Basenpaaren eine freie Verbindung zum nächsten Nucleosom bildet. Die Nucleosomen sind untereinander durch ein spezielles Histon verbunden. Auf diese Weise entsteht eine perlschnurartige Gesamtstruktur, die ihrerseits nochmals eine Spiralförmigkeit annimmt wie eine verdrehte Telefonschnur und somit eine Superhelix ergibt. Nur während der Kernteilungen (Mitose, Meiose) nimmt das Chromatin die kompakte Gestalt von Chromosomen an.



**Abb. 17-3.** Kleeblattstruktur einer tRNA: Der Aminosäure-Akzeptor-Arm und der TC-Arm weisen eine ununterbrochene Doppelhelix auf. Am Anticodon-Arm und D-Arm ist die Doppelhelix unvollständig

## 17.3 Die Sekundärstruktur der RNA

Die wichtigsten Unterschiede zwischen RNA und DNA betreffen neben der Verwendung von Ribose sowie Uracil statt Thymin die Tatsache, dass dieses Polynucleotid gewöhnlich **einsträngig** vorliegt. Einige tRNAs, die im Cytosol spezifisch ihre jeweilige Aminosäuren binden, ehe diese an den Ribosomen in die wachsende Polypeptidkette eingebaut werden, zeigen jedoch eine Sekundärstruktur, die abschnittsweise intramolekulare Basenpaarungen aufweisen und daher **anteilig doppelsträngig** sind. Die Raumstruktur solcher RNA-Spezies lässt sich schematisch am besten mit dem so genannten **Kleeblatt-Modell** wiedergeben (Abb. 17-3).



**Abb. 17-4.** Signalfluss vom codogenen Strang der DNA bis zum fertigen Protein („Dogma der Molekularbiologie“)

Zum **Exprimieren** der in der DNA gespeicherten genetischen Information kooperieren verschiedene Nucleinsäuretypen miteinander in besonderer Weise (Abb. 17-4). Im Wege der **Transkription** wird die Information des codogenen Strangs der DNA in die Codon-Folge der *messenger*-RNA (**mRNA**) umgeschrieben. Je ein Basentriplett steht für eine

bestimmte Aminosäure, wobei für etliche Aminosäuren mehrere Codewörter (**Codons**) vorgesehen sind – die 20 proteinogenen Aminosäuren werden durch  $4^3 = 64$  Codewörter vertreten. Diesen Übersetzungsschlüssel bezeichnet man als **1. genetischen Code**. Am Ribosom findet das Umlesen der Basenfolge einer mRNA mit Hilfe mehrerer transfer-RNAs (**tRNA**) in die Aminosäuresequenz des Proteins statt. Diesen Prozess bezeichnet man als **Translation**. Die Bindungsstelle, an die eine der bisher ca. 40 bekannten tRNAs ihre jeweilige Aminosäure verankert, liegt dem **Anticodon** diametral gegenüber. Die Zuordnung der Aminosäurespezifität am AA-Arm (Abb. 17-3) zum Anticodon bildet den **2. genetischen Code** (Abb. 17-4), der noch wenig verstanden ist. Die weiteren Details der Genexpression, der Genregulation und der Proteinbiosynthese sind im Kontext dieses Buches nicht weiter dargestellt.

#### 17.4 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Warum heißen RNA und DNA Kernsäuren, obwohl sie Basen enthalten?
2. Aus welchen Nucleobasen besteht die RNA, aus welche die DNA?
3. Wie sind die Nucleobasen und die Nucleopentosen in den Nucleosiden verknüpft?
4. Warum bezeichnet man die Nucleoside auch als N-Glycoside?
5. Wodurch unterscheiden sich RNA und DNA?
6. Wie lauten die typischen Basenpaarungen in der doppelsträngigen DNA?
7. Welche Windungsrichtung (Gängigkeit) weist die DNA-Doppelhelix auf?
8. Welche Bindungen stabilisieren die RNA und die DNA in axialer Richtung?
9. Welche verschiedenen RNA-Spezies gibt es? Welche Aufgaben erfüllen sie?
10. Was versteht man unter Transkription, was unter Translation?
11. Was ist der 2. Genetische Code?
12. Nennen Sie ein Beispiel für eine posttranslationale Modifikation.

## Photosynthese

Die Grundphänomene der Photosynthese sind bereits seit dem 18. Jahrhundert bekannt. Der englische Pfarrer Joseph Priestley (1733–1804) fand 1779 heraus, dass eine grüne Pflanze (bezeichnenderweise eine Minze) „die Luft erneuert“ und damit die Vitalität einer Maus unter der Glasglocke sichert. Jan Ingenhousz (1730–1799), niederländischer Hofarzt, entdeckte um 1788 die Bedeutung des Lichtes bei diesem Versuch. Wenige Jahre später zeigte der Schweizer Pfarrer Jean Senebier (1742–1809), dass die von einer Pflanze produzierte Trockenmasse größer ist als der entsprechende Verbrauch von  $\text{CO}_2$  und schloss damit auf Wasser als Betriebsstoff der Photosynthese. Robert Mayer (1814–1878) formulierte 1842 den Energieerhaltungssatz und erkannte, dass Pflanzen die Energie des Lichtes aufnehmen und in die chemische Energie ihrer Biomasse umwandeln. Damit waren bereits um die Mitte des 19. Jahrhundert wesentliche Komponenten dieser wichtigen pflanzlichen Stoffwechsellleistung bekannt, wenngleich die strukturellen und biochemischen Details noch lange unklar blieben.

Unter **Assimilation** versteht man generell die Herstellung körpereigener Substanz aus körperfremden Ausgangsstoffen. Der mit Abstand wichtigste Assimilationsprozess ist die Kohlenstoffassimilation. Grundsätzlich stehen dafür zwei verschiedene Wege offen: Entweder nehmen die Organismen den Kohlenstoff bereits als organische Substanz auf (und sind dann C-heterotroph wie Pilze und Tiere), oder sie synthetisieren organische Verbindungen aus dem anorganischen Ausgangsstoff Kohlenstoffdioxid und Wasser (C-Autotrophie der Pflanzen, vgl. Tabelle 18-1).

Im  $\text{CO}_2$  ist der Kohlenstoff maximal oxidiert (Oxidationszahl +4) und energiearm. Seine Assimilation zu energiereichen organischen Verbindungen (Oxidationszahl von C in Kohlenhydraten gewöhnlich  $\pm 0$ ) ist daher ein Reduktionsvorgang von beträchtlichem Energiebedarf. Die notwendige Energie kann aus der Oxidation anorganischer Verbindungen (z.B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Methan) gewonnen werden. Diesen Stoffwechsel- und Ernährungstyp bezeichnet man als **Chemosynthese** bzw. Chemolithotrophie. Er kommt nur bei Prokaryoten vor, darunter bei farblosen Bakterien (*Thiobacillus*, *Nitrobacter* u.a.). Andere Prokaryoten wie die grünen und purpurnen Schwefelbakterien (Chlorobiaceae und Chroma-

tiaceae) nutzen als Elektronenquelle beispielsweise  $\text{H}_2\text{S}$ . Die schwefelfreien grünen Purpurbakterien (Vertreter der Rhodospirillaceae sowie Chloroflexaceae) verwenden als  $e^-$ -Quelle dagegen organische Stoffe. Ungleich bedeutsamer als Energiequelle ist jedoch das Sonnenlicht. Diese folgenreiche Betriebsart des Stoffwechsels, die das Gesicht der Biosphäre prägt, ist die Photosynthese bzw. **Phototrophie**. Die vor etwa  $2,7 \cdot 10^9$  Jahren erstmals aufgetretenen Cyanobakterien (Blau„algen“) und Chloroxybakterien sowie alle entwicklungsgeschichtlich jüngeren, mit Chlorophyll *a* ausgestatteten grünen Land- und Wasserpflanzen nutzen als  $e^-$ -Quelle ausschließlich  $\text{H}_2\text{O}$ . Je nach Art des genutzten Elektronen-Donators für die Reduktion des gebundenen  $\text{CO}_2$  sind die folgenden Ernährungstypen zu unterscheiden:

**Tabelle 18-1.** Autotrophe Stoffwechselftypologien und ihre Benennung

Primäre Energiequelle	Primärer $e^-$ -Donator	Primäre C-Quelle	
Licht ⇒ <b>Photo-</b>	anorganisch: $\text{H}_2\text{O}$ ⇒ <b>litho-</b>	anorganisch $\text{CO}_2$ ⇒ <b>auto-</b>	-trophie
chemische Reaktion ⇒ <b>Chemo-</b>	anorganisch: $\text{H}_2\text{S}$ ⇒ <b>litho-</b>	anorganisch $\text{CO}_2$ ⇒ <b>auto-</b>	
chemische Reaktion ⇒ <b>Chemo-</b>	organisch: ⇒ <b>organo-</b>	anorganisch $\text{CO}_2$ ⇒ <b>auto-</b>	

## 18.1 Die Photosynthese gliedert sich in zwei Reaktionsbereiche

Die photosynthetische, reduktive Assimilation von Kohlenstoffdioxid, meist vereinfacht nur Photosynthese genannt, ist ein vergleichsweise komplexer Vorgang. Da im Ergebnis in den produzierten organischen Substanzen oder Assimilaten sowohl die verwendete Ausgangssubstanz  $\text{CO}_2$  als auch die Energie des Lichtes steckt, lässt sich der Gesamtprozess in zwei Teilbereiche gliedern, die

- **Energieumwandlung:** photochemischer Reaktionsbereich mit den Lichtreaktionen sowie die
- **Substanzumwandlung** im biochemischen Reaktionsbereich

mit den lichtunabhängigen Reaktionen, die völlig unzutreffend häufig auch Dunkelreaktionen genannt werden, obwohl sie grundsätzlich nur im Licht ablaufen. Beide Teilprozesse sind funktionell und räumlich getrennt. Zentraler Ort des photosynthetischen Stoffwechselgeschehens in den grünen Pflanzen sind die meist ca. 2–4  $\mu\text{m}$  breiten und 5–10  $\mu\text{m}$  langen Chloroplasten. Auf deren **Thylakoiden**, Abfaltungen der inneren Chloroplastenmembran, sind die photochemischen Abläufe lokalisiert. In den Prokaryoten wie den Cyanobakterien stehen dafür Pigment tragende und frei im Cyto-

plasma liegende Thylakoide zur Verfügung. Die biochemischen, den Einbau des CO<sub>2</sub> und die seine Umwandlung in Kohlenhydrate betreffenden Reaktionen, finden dagegen im Stroma (Matrix) der Chloroplasten bzw. im Cytoplasma der photosynthetisch aktiven Protocyten statt.

Bei den prokaryotischen Cyanobakterien, den eukaryotischen Algen und den grünen Pflanzen ist der Photosyntheseapparat in allen wesentlichen Leistungsmerkmalen identisch. Dieser Befund unterstützt die etablierte **Endosymbiontentheorie**, wonach die Plastiden in der Zellevolution aus symbiontischen Cyanobakterien hervorgegangen sind. Die Photosynthese als bedeutsamste organismische Primärproduktion ist demnach im Prinzip immer noch eine bakterielle Stoffwechselleistung.

Für die beiden Teilbereiche der Photosynthese gelten bei den photohydrotrophen Cyanobakterien, Chloroxybakterien und Pflanzen die folgenden Bruttogleichungen, die man nach dem Erstformulierer Cornelis van Niel (1897–1985) auch van-Niel-Gleichungen nennt.

Die **Energieumwandlung** nach Lichtabsorption:



und **Substanzumwandlung** durch lichtunabhängige CO<sub>2</sub>-Reduktion:



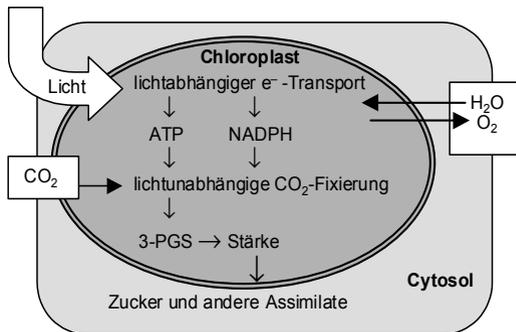
lassen sich zusammenfassen zu



mit einem Energiebedarf von  $\Delta G^\circ = 2875 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die vereinfachte Form der (**van Niel-)** **Bilanzgleichung** der Photosynthese lautet demnach



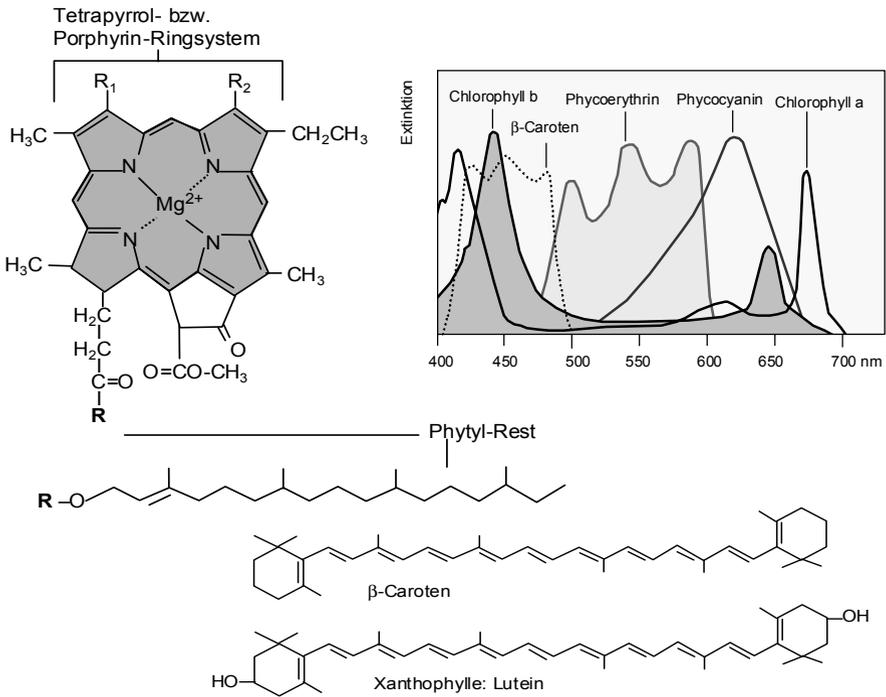
Die der Photosynthese grüner Eucyten zugrunde liegenden Abläufe und Teilprozesse lassen sich unter Berücksichtigung ihrer Zelltopographie schematisch zusammenfassen zu (Abb. 18-1):



**Abb. 18-1.** Funktionsdiagramm der Photosynthese eukaryotischer Zellen

### 18.2 Lichtreaktionen: Pigmentsysteme wandeln Lichtenergie

Auf den Thylakoiden der photosynthetisch aktiven Organismen sind verschiedene Pigmente lokalisiert – bei den Cyanobakterien Chlorophyll *a*, Phycobiliproteine sowie Carotenoide, bei den Chloroxybakterien und grünen Pflanzen immer Chlorophyll *a*/Chlorophyll *b* neben Carotenoiden. Carotenoide (häufig auch Carotinoide genannt) leiten sich aus dem Terpen-Stoffwechsel ab. **Carotene** wie das  $\beta$ -Caroten ( $\beta$ -Carotin) sind reine Kohlenwasserstoffe, während die **Xanthophylle** wie das Lutein wenige sauerstoffhaltige Gruppen tragen.



**Abb. 18-2.** Struktur und Absorptionsspektren wichtiger an der Photosynthese beteiligter Antennenpigmente

Farbgebende Baueinheit der Chlorophylle (Chlorophyll *a*:  $R_2 = -CH_3$ , Chlorophyll *b*:  $R_2 = -CHO$ , Chlorophyll *a/b*:  $R_1 = -CH=CH_2$ , Bacteriochlorophyll:  $R_1 = O=CHCH_3$ ) ist das Tetrapyrrol- bzw. Porphyrin-Ringsystem mit seiner Folge konjugierter Doppelbindungen. Bei den Cyanobakterien und Rotalgen wird Chlorophyll *b* durch Phycobiliproteine ersetzt, deren Pyrrol-Ringe linear angeordnet sind. Diese Pigmente bestimmen das farbige Erscheinungsbild der betreffenden Zellen oder Gewebe.

Sie dienen als Antennen für den Empfang (Absorption) elektromagnetischer Strahlung (Licht) im Wellenlängenbereich zwischen ungefähr 400 (blau) und 700 nm (rot) (Abb. 18-2).

Nach dem **Planck-Gesetz**  $E = h\nu = h \times c/\lambda$  ( $h$  = Planck-Konstante,  $6,6256 \cdot 10^{-34}$  J s;  $\lambda$  = Wellenlänge in nm,  $\nu$  = Frequenz der Strahlung,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit, ca.  $3 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>) besitzt Licht der Wellenlänge 700 nm eine Energie von 171 kJ mol<sup>-1</sup> Photonen. Zahlreiche membrangebundene Chlorophyllmoleküle und ihre Hilfspigmente (Carotenoide und/oder Phycobiliproteine) bilden auf den Thylakoiden **Lichtsammelkomplexe** (*light harvesting complex* = LHC). Sie fangen die eintreffenden Photonen (Lichtquanten) ein und leiten deren absorbierte Energie in ein Reaktionszentrum fort, in dem außer Chlorophyll *a* auch spezielle Proteine enthalten sind. Die Absorption eines Photons im LHC, im Kontext der Photosynthese auch **Exciton** genannt, dauert etwa  $10^{-15}$  s, die Weiterleitung seiner Energie zum Reaktionszentrum rund  $10^{-12}$  s. Lichtsammelkomplex und Reaktionszentrum bezeichnet man zusammen als **Photosystem**. Nach ihren Absorptionsmaxima bei 680 bzw. 700 nm lassen sich die beiden Photosysteme II (PS II, P<sub>680</sub>) und I (PS I, P<sub>700</sub>) unterscheiden, wobei PS II dem PS I vorgeschaltet ist: Die Numerik spiegelt die Entdeckungsgeschichte wider. Beide Photosysteme kooperieren miteinander, (**Emerson-Enhancement-Effekt**).

### 18.2.1 Die 1. Lichtreaktion: O<sub>2</sub>-Entwicklung und ATP-Bildung

Durch Absorption von **Photonen** (Quanten, Exzitonen) in den LHC geht das Chlorophyll von PS II in einen angeregten Zustand P<sub>680</sub>\* über und wird dabei ein starkes Reduktionsmittel und wegen seines hohen negativen **Redoxpotenzial** zum Elektronen-Donator. Die freie Energie (Gibbs-Energie  $\Delta G$ ; vgl. Kapitel 3) errechnet sich nach

$$\Delta G = -z \times F \times \Delta E \quad [\text{Gl. 18-5}]$$

Darin steht  $F$  für die Faraday-Konstante (Kapitel 3) und  $z$  für die Anzahl der Elektronen und  $\Delta E$  für das Redoxpotenzial (gemessen in Volt).

Das angeregte P<sub>680</sub>\* gibt nun ein energiereiches Elektron (e<sup>-</sup>) an den nachgeschalteten Elektronen-Akzeptor Pheophytin (Ph) ab und wandelt diesen in die geladene Form Ph<sup>-</sup> um. Damit erfolgt im Reaktionszentrum des PS I eine Ladungstrennung: P<sub>680</sub>\* wird nach e<sup>-</sup>-Abgabe zum kationischen Radikal P<sub>680</sub><sup>+</sup> und stellt nunmehr wegen seiner erhöhten Elektronenaffinität ein starkes Oxidationsmittel dar. Sein erniedrigtes (positives) Redoxpotenzial reicht aus, um das Elektronen-Defizit von P<sub>680</sub><sup>+</sup> mit Hilfe eines Mn-haltigen Komplexes aus dem **Elektronen-Donator** H<sub>2</sub>O

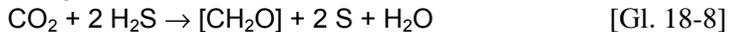
auszugleichen. Dazu wird Wasser nach der folgenden Reaktionsgleichung zerlegt. Man bezeichnet diesen Teilprozess als **Photolyse des Wassers**:



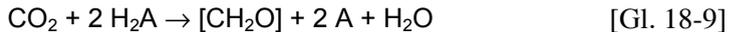
Die dabei entstehenden **Hydroxid-Radikale** ( $\text{OH}^\cdot$ ) sind außerordentlich kurzlebig und reagieren unmittelbar weiter nach:



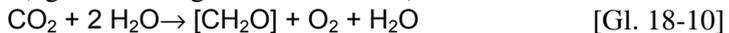
Diesen heute verbreitetsten Typ mit Sauerstoffentwicklung nennt man **oxigene Photosynthese** im Unterschied zu den nicht oxigenen Photosynthese-Formen bei bestimmten Photobakterien. Der photosynthetisch freigesetzte Sauerstoff stammt dabei ausschließlich aus der Photolyse des **Elektronen-Donators Wasser** und nicht, wie man zeitweilig vermutete, aus den Reaktionen des **Wasserstoff-Akzeptors** (und Elektronen-Akzeptors) Kohlenstoffdioxid. Dieser Grundmechanismus der Lichtreaktion war im Wesentlichen bereits 1931 bekannt, als Cornelis van Niel für die Stöchiometrie der Photosynthese grüner Schwefelbakterien zu folgender Reaktionsgleichung kam:



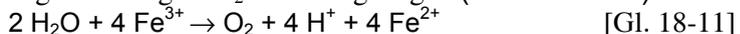
oder allgemeiner:



Darin bezeichnet  $\text{CO}_2$  den oxidierten H-Akzeptor,  $\text{H}_2\text{A}$  den H-Donator,  $[\text{CH}_2\text{O}]$  den reduzierten (hydrogenierten) H-Akzeptor sowie A den dehydrogenierten, oxidierten H-Donator. Setzt man für  $\text{H}_2\text{A}$  den von Cyanobakterien und grünen Pflanzen verwendeten Wasserstoff-(Elektronen-)Donator  $\text{H}_2\text{O}$  ein, erhält man die **Van-Niel-Grundgleichung** der oxigenen Photosynthese (vgl. Gleichungen 18-3 und 18-4):



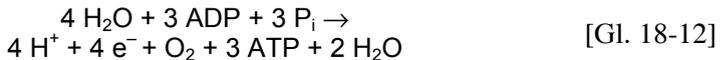
Die  $\text{O}_2$ -Herkunft aus den lichtabhängigen Prozessen am PS I ist auch durch Verwendung von isopenmarkiertem Wasser ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) und der photosynthetischen Freisetzung von  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  nachgewiesen, ferner durch isolierte Chloroplasten, die im Licht den künstlichen Elektronen-Akzeptor 2,6-Dichlorphenol-indophenol (DCPIP) reduzieren und eine  $\text{O}_2$ -Entwicklung ohne gleichzeitige  $\text{CO}_2$ -Fixierung zeigen (**Hill-Reaktion**):



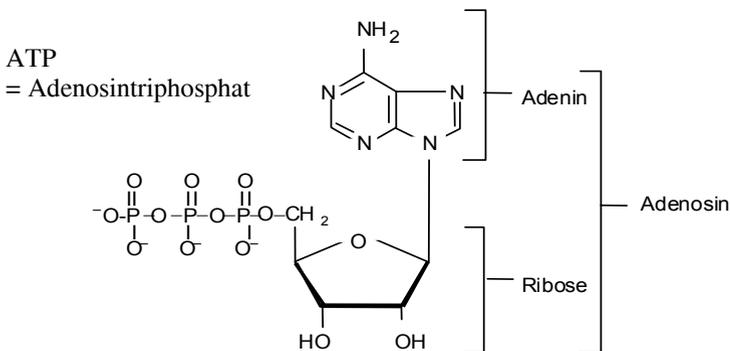
Der photochemische Reaktionsbereich der Photosynthese besteht in seinen ersten Teilschritten im Wesentlichen aus dem lichtgetriebenen Transfer angeregter Elektronen gegen das chemische Potenzialgefälle von einem anorganischen Donator auf einen organischen Akzeptor.

Der primäre  $\text{e}^-$ -Akzeptor Pheophytin wird durch  $\text{e}^-$ -Aufnahme vom Reduktionsmittel  $\text{P}_{680}^*$  seinerseits zum starken Reduktionsmittel und übergibt sein  $\text{e}^-$  an nachgeschaltete Elektronen-Carrier (Plastochinone  $\text{PQ}_\text{A}$  und  $\text{PQ}_\text{B}$ , Cytochrom $_{\text{bf}}$ -Komplex, Plastocyanin (PC). Sobald am Cytochrom-Komplex Elektronen fließen, entsteht hier an der Thylakoidmembran ein

**Protonengradient** – der Thylakoidinnenraum fällt dabei um rund 3,5 pH-Einheiten auf pH 4. Der Rückfluss der Protonen auf die Stromaseite der Membran treibt nach der chemiosmotischen Theorie von Peter Mitchell (1962) mit Hilfe einer ATP-Synthase über die **protonenmotorische Kraft** die Bildung von Adenosintri-phosphat (ATP) aus Adenosindiphosphat (ADP) und anorganischem Phosphat ( $P_i$ ) an: Der pH-Gradient von rund 3,5 Einheiten entspricht einem  $\Delta G$  von rund  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Ereignisse an den Transmembran-Komplexen im **Photosystem II** fasst Abb. 18-3 schematisch zusammen. Die Bruttogleichung der 1. Lichtreaktion am PS II lässt sich somit formulieren als:



Je mol von neu gebildetem ATP fließen beim  $\text{H}^+$ -Gradientenabbau 3 mol Protonen durch den Cytochrom-Komplex. Nach Absorption von 8 Photonen durchlaufen das PSII insgesamt 4 mol Elektronen, bilden 1 mol  $\text{O}_2$  und ungefähr 3 mol ATP. Man nennt diese lichtabhängige ATP-Synthese am PSII **Photophosphorylierung**. Mit der ATP-Bildung wird die absorbierte Strahlungsenergie über den lichtgetriebenen Elektronenfluss am Ende der 1. Lichtreaktion in chemischer Energie (genauer: in der „energiereichen“ Bindung der dritten Phosphatgruppe am ATP-Molekül) konserviert. ATP bezeichnet man daher als **Energieäquivalent** der absorbierten Lichtstrahlung.



ATP ist auch hier als universelle Energiewährung der Zelle im Einsatz. Die Hydrolyse der dritten Phosphatesterbindung liefert konzentrationsabhängig  $\Delta G = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$  (unter Standardbedingungen  $\Delta G^\circ = 31 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dieser durchaus ansehnliche Betrag wird für endergonische Synthesereaktionen genutzt.

### 18.2.2 Die 2. Lichtreaktion erzeugt NADPH

**Photosystem I** (PS I) besitzt zu PSII funktionsanaloge LHC, die nach Anregung durch Lichtquanten die absorbierte Energie durch **Resonanz-Effekte** (Ladungstransfer durch wechselseitige Anregung) auf das Reaktionszentrum  $P_{700}$  übertragen und dieses in das Reduktionsmittel  $P_{700}^*$  überführen. Wie beim PS II löst die Absorption von Lichtenergie auch hier eine Ladungstrennung aus: Ein Elektron geht vom  $P_{700}^*$  auf ein Akzeptor-molekül  $A^\ominus$  über, wobei  $A^{\ominus-}$  und  $P_{700}^+$  mit stark negativem Redoxpotenzial entstehen.

$P_{700}^+$  erhält zum Ausgleich seiner Bilanz vom reduzierten, frei in der Lipiddoppelschicht der Thylakoidmembran diffundierenden Plastocyanin ein Elektron der Elektronentransportkette vom PS II und geht damit wieder in den Grundzustand über. PS II und PS I sind also in Serie geschaltet. Das Gesamtsystem weist bei Belichtung einen linearen, nicht-zyklischen Elektronenfluss auf. Die Elektronen gelangen über zugeschaltete Elektronen-Carrier schließlich auf den **terminalen Elektronen-Akzeptor**  $NADP^+$ .

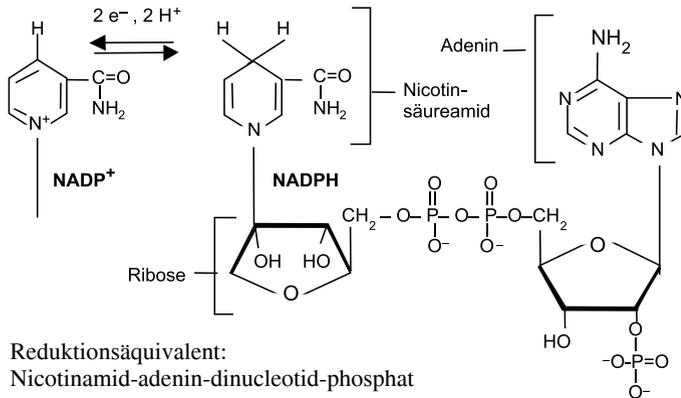
Reduziertes  $NADP^+$  (= NADPH) ist ein Wasserstoff übertragendes Molekül beteiligt sich als Cosubstrat an Reduktionen und wird daher auch als **Reduktionsäquivalent** der photosynthetischen Energieumwandlung bezeichnet. Anstelle der vollständigen Wiedergabe mit  $NADPH + H^+$  verwendet man für die reduzierte Form vorzugsweise die einfachere Schreibweise NADPH. Beim Vergleich der Strukturformel mit derjenigen von ATP fällt die Ähnlichkeit einzelner Baugruppen auf. Die Bruttogleichung der am PS I ablaufenden 2. Lichtreaktion der Photosynthese lautet:



Licht bewirkt somit einen Elektronenfluss vom primären Elektronen-Donator Wasser bis zum terminalen Elektronen-Akzeptor NADP.

Diesen Weg mit seiner Abfolge der beteiligten Redox-Stationen (Elektronen-Carrier) entsprechend den jeweiligen Potenzialen zeigt zusammenfassend Abbildung 18-3. Man nennt dieses Bild das **Z-Schema** der Lichtreaktionen, weil das Redoxdiagramm vom  $P_{680}$  bis zum  $P_{700}^*$  einem gekippten Z ähnelt.

Eventuell können die angeregten Elektronen von  $P_{700}^*$  auf der Thylakoidmembran auch direkt zum  $P_{700}^+$  zurückfließen. Am Cytochrom-Komplex leisten sie wiederum eine ATP-Bildung. Man nennt diesen Spezialweg im Unterschied zur Standardfolge den **zyklischen Elektronentransport**. Die Lichtreaktionen können die chemische Energie also fallweise auch ausschließlich in ATP konservieren und ihr Leistungsprofil damit dynamisch dem aktuellen Energiebedarf im Chloroplasten anpassen.

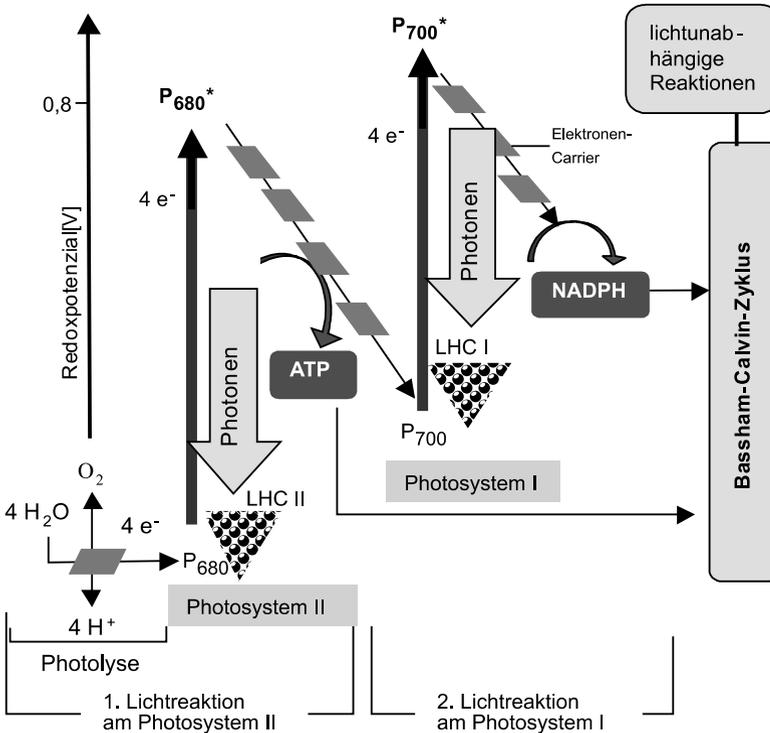


### 18.3 Biochemie nach der Photochemie: Der Calvin-Zyklus

Die im Chloroplasten in Membrannähe, aber nicht membrangebunden ablaufenden Prozesse der  $\text{CO}_2$ -Bindung (-Fixierung) und -Umwandlung sind unabhängig vom Photonenfluss, solange genügende Mengen an ATP und NADPH aus den Lichtreaktionen zur Verfügung stehen. Man bezeichnet sie daher auch als lichtunabhängige Reaktionen der Photosynthese. Diese biochemischen Reaktionen umfassen die eigentlichen anabolen (stoffbildenden) Leistungen der Chloroplasten. Die Bindung des  $\text{CO}_2$ , die nachfolgende Umwandlung in Kohlenstoffverbindungen (Kohlenhydrate, Proteine, Fette u.a.) und die erneute Bereitstellung von Reaktionspartnern für Kohlenstoffdioxid lässt sich als Kreisprozess auffassen und heißt **reduktiver Pentosephosphat-Zyklus** oder nach den Entdeckern **Bassham-Calvin-Benson-Zyklus**, meist jedoch nur kurz als Calvin-Zyklus zitiert (nach Melvin Calvin 1911–1997; Nobelpreis 1961). Er lässt sich in den carboxylierenden (Kapitel 18.3.1), den reduzierenden (Kapitel 18.3.2) und die regenerierende Phase (Kapitel 18.3.3) untergliedern (vgl. Abb. 18-4). Bei seiner Aufklärung in den frühen 1950er-Jahren war der Einsatz von isopenmarkiertem, radioaktivem Kohlenstoffdioxid ( $^{14}\text{CO}_2$ ) außerordentlich hilfreich.

#### 18.3.1 Phase 1: Ribulose-1,5-bisphosphat wird carboxyliert

Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre oder gelöst in Wasser (als Hydrogencarbonat-Anion ( $\text{HCO}_3^-$ ) bzw. Carbonat-Anion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ist das Substrat der Eingangsreaktion des Calvin-Zyklus.



**Abb. 18-3.** Stationen des photosynthetischen Elektronenflusses vom Wasser (PS II) bis zur Bildung von Reduktionsäquivalenten (Abschluss von PS I)

Die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes besorgt das mit den Chloroplasten assoziierte Enzym Carboanhydrase. Für wasserlebende Algen ist der rasche Übergang zum gelösten CO<sub>2</sub> von Bedeutung, da die Aktivität der Carboanhydrase hier wie eine CO<sub>2</sub>-anreichernde Pumpe wirkt. In der Atmosphäre liegen bei einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 0,036 % rund  $18 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  vor. Im Meerwasser sind es (abhängig vom pH-Wert) etwa  $2,2\text{--}2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Die Diffusionsraten für CO<sub>2</sub> in der Luft betragen etwa  $0,16 \text{ cm s}^{-1}$ , im Meerwasser dagegen nur  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ . Photosynthetische marine Organismen sind angesichts von vier Zehnerpotenzen Unterschied in den Diffusionsgeschwindigkeiten gegenüber Landpflanzen daher in der CO<sub>2</sub>-Versorgung nicht unbedingt im Vorteil.

Die **Carboxylierung** als erstes Ereignis des **Calvin-Zyklus** ist eine Verknüpfung von CO<sub>2</sub> mit dem Akzeptormolekül Ribulose-1,5-bisphosphat (Ru-1,5-bP), das aus seiner Endiol-Form (mit Doppelbindung zwischen dem C-2 und dem C-3) reagiert. Der Einbau von CO<sub>2</sub> führt zur Bildung einer kurzlebigen Zwischenverbindung aus sechs C-Atomen

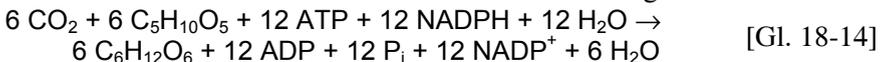
(= 2-Carboxy-3-ketoribitol-1,5-bisphosphat), die sofort in zwei Moleküle 3-Phosphoglycerinsäure (3-PGS) zerfällt. Bei dem relativ hohen pH-Wert im Stroma der Chloroplasten liegt allerdings nicht die freie 3-Phosphoglycerinsäure, sondern das entsprechende Anion 3-Phosphoglycerat vor. Das Enzym Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase (Ru-1,5-bPCase, auch **RubisCO** genannt) katalysiert diesen stark exergonischen Schritt ( $\Delta G^\circ = -52 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Da 3-PGS eine C<sub>3</sub>-Monocarbonsäure ist, bezeichnet man alle Pflanzen dieses Reaktionstypus auch als **C<sub>3</sub>-Pflanzen** (vgl. Kapitel 18.5).

### 18.3.2 Phase 2: Reduktion zum Kohlenhydrat

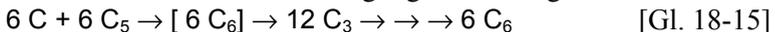
In der nun anschließenden reduzierenden Phase des Calvin-Zyklus wird 3-PGS zu dem Triose-Phosphat 3-Phosphoglycerinaldehyd (3-PGA, manchmal auch Glycerinaldehyd-3-phosphat oder GAP genannt) reduziert. Dieser endergonische Teilschritt erfordert die Kopplung mit einer Energie liefernden Reaktion und verläuft in zwei Stufen unter Verbrauch von NADPH.

Der  $\Delta G^\circ$ -Wert für die Reduktion von CO<sub>2</sub> auf die Energiestufe eines Zuckers beträgt  $477 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wenn 8 mol Photonen (s. oben) mit einem durchschnittlichen Energiegehalt von zusammen 1 600 kJ in den Lichtreaktionen die notwendigen Energie- und Reduktionsäquivalente bereitstellen, beträgt der Wirkungsgrad der Photosynthese unter Standardbedingungen  $477 : 1\,600$  oder rund 30%.

Das Enzym Triosephosphat-Isomerase stellt ein Gleichgewicht zwischen 3-PGA und dem isomeren Dihydroxyacetonphosphat (DHAP) ein. Die Aldolase verknüpft 3-PGA und DHAP zu Fructose-1,6-bisphosphat (F-1,6-bP). Davon ist jedoch nur ein reduziertes Kohlenstoffatom ein Nettogewinn. Um ein komplettes Hexosemolekül als Nettoprodukt zu erhalten, sind sechs Durchgänge des Reaktionsweges von der Carboxylierung bis zur reduzierenden Phase erforderlich. Die Bilanz ergibt sich damit zu:



oder unter ausschließlicher Berücksichtigung der beteiligten C-Atome:



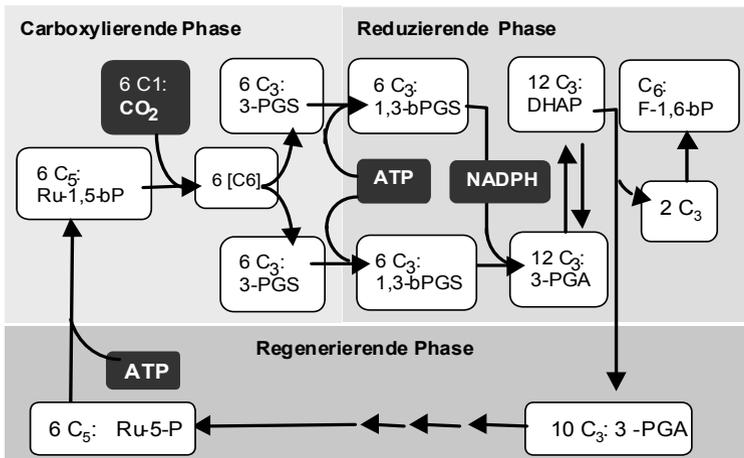
Bei dieser Bilanzierung wird ersichtlich, dass im Chloroplasten ein bedeutender Pool an Ribulose-1,5-bisphosphat (Rub-1,5-bP) vorhanden sein müsste, aus dem ständig Akzeptormoleküle für den Carboxylierungsschritt abfließen. Zusatzreaktionen des Calvin-Zyklus regenerieren nun das Pentosephosphat Ru-1,5-bP jeweils aus dem Reaktionsablauf.

### 18.3.3 Phase 3: Regeneration des CO<sub>2</sub>-Akzeptors

Von den durch 6 Carboxylierungsschritte insgesamt anfallenden 12 C<sub>3</sub>-Körpern (Triosephosphate) werden nur 2 C<sub>3</sub>-Einheiten zur Bildung von einem Molekül F-1,6-bP abgezweigt. Die restlichen 10 C<sub>3</sub>-Körper dienen der Wiederbereitstellung des CO<sub>2</sub>-Akzeptors durch eine komplexe Reaktionsfolge, deren Details hier entbehrlich sind. Deren Bruttobilanz lautet:



Der komplette Umlauf des Zyklus (Abb. 18-4) mit Regeneration des CO<sub>2</sub>-Akzeptors erfordert somit 18 mol ATP und 12 mol NADPH. Die benötigten 18 mol ATP repräsentieren ein Energieäquivalent von zusammen rund 576 kJ, die 12 mol NADPH von 2 640 kJ. Das Energieinvestment in den Komplettyklus liegt damit bei 3 220 kJ. Zieht man davon den Energieinhalt der gewonnenen 12 C<sub>3</sub>-Körper (3-PGA/DHAP) ab, bleibt eine Differenz von  $\Delta G^\circ = -280 \text{ kJ}$  übrig – etwa 10% des ursprünglich aufgewendeten Betrags. Damit würde der Calvin-Zyklus unter Standardbedingungen mit einer energetischen Ausbeute von rund 90% ablaufen.



**Abb. 18-4.** Einzelreaktionen (summarisch) des Calvin-Zyklus. Die Abkürzungen sind im Text erläutert

F-1,6-bP ist das erste im Calvin-Zyklus synthetisierte Hexosebisphosphat. Noch im Chloroplasten dient es zur Synthese von Stärke, die in Form von Stärkegranula für kurze Zeit intraplastidär gespeichert wird (= transitorische Stärke), ehe sie wieder zu Saccharose umgebaut wird. Über die pflanzlichen Leitgewebe, in der Regel in den Siebröhren des Phloems, wird Saccharose zu Depotgeweben mit Amyloplasten (Früchte, unterirdische Speicherorgane wie Wurzeln und Knollen, bei Gehölzen auch par-

enchymatische Markstrahlen) transportiert, wo in den Speicherplastiden erneut eine Stärkesynthese stattfindet.

#### 18.4 Die Photorespiration ist CO<sub>2</sub>-Abgabe im Licht

Unter bestimmten Bedingungen geben grüne Pflanzen lichtabhängig unter gleichzeitigem O<sub>2</sub>-Verbrauch CO<sub>2</sub> ab. Wegen der zunächst vermuteten Ähnlichkeit mit der mitochondrialen CO<sub>2</sub>-Freisetzung (vgl. Kapitel 19) und der Lichtabhängigkeit nennt man diesen Prozess **Lichtatmung** oder Photorespiration. Sie ist jedoch keine eigentliche Atmungsleistung mit Energiegewinn, sondern eine Begleiterscheinung der Photosynthese, denn zumindest ihre Eingangsreaktionen laufen in den Chloroplasten ab.

In dieser Reaktionsfolge steht nicht die Carboxylase-Funktion der Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase im Vordergrund, sondern die Möglichkeit, mit O<sub>2</sub> oxidativ zu spalten (**Oxygenase-Funktion**, daher RubisCO genannt). Dieser Reaktionsschritt erfolgt immer dann, wenn im Blatt unter Lichtsättigung bei hoher Temperatur ein hoher O<sub>2</sub>-Partialdruck vorliegt. Spaltprodukte der RubisCO-Katalyse sind 3-Phosphoglycerat (3-PGS), CO<sub>2</sub> und 2-Phosphoglycolat, das noch im Chloroplasten zu Glycolat dephosphoryliert wird. Die Weiterverarbeitung des Glycolats zu Glyoxylat, Glycin und Serin erfolgt dagegen in den Peroxisomen, die in grünen Pflanzenzellen stets eng mit den Chloroplasten assoziiert sind.

Den Verbrauch von ATP und NADPH deutete man zunächst als Verschwendung oder gar als Fehlleistung der RubisCO, versteht ihn heute jedoch als Regulationsmöglichkeit der Pflanze: Bei voller Beleuchtungsstärke, hoher Temperatur und (nach davon induziertem Schließen der Spaltöffnungen!) geringem CO<sub>2</sub>-Angebot können die Chloroplasten ihre Kohlenhydratproduktion abkoppeln, während die nicht abschaltbaren Lichtreaktionen weiterlaufen müssen. Mit der dann wirksamen Oxygenase-Funktion der RubisCO vermeidet der Chloroplast die Bildung von Superoxiden (O<sub>2</sub><sup>-</sup>).

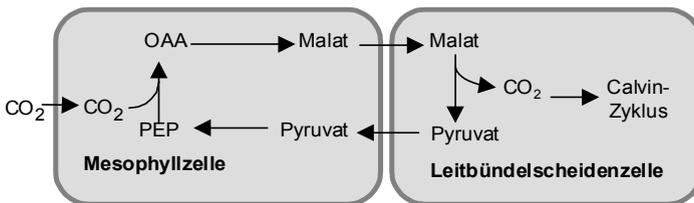
#### 18.5 Der C<sub>4</sub>-Weg der photosynthetischen C-Assimilation

Das Eingangsenzym des Calvin-Zyklus, Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase macht etwa 15% aller Chloroplasten-Proteine aus und ist mutmaßlich die mengenmäßig bedeutsamste Enzymspezies auf der Erde. Sein beträchtlicher Mengenbedarf liegt offenbar darin begründet, dass es vergleichsweise ineffektiv ist, denn seine Affinität zum Substrat CO<sub>2</sub> ist im Vergleich zu dessen Konzentration in der Atmosphäre oder im Wasser er-

staunlich gering. Der entsprechende  $K_M$ -Wert (vgl. Kapitel 15) für  $\text{CO}_2$  liegt für die RubisCO tatsächlich bei etwa  $400 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Eine Anzahl Pflanzen, darunter die tropischen **Hochleistungspflanzen** Zuckerrohr und Mais, hat jedoch einen ergänzenden Weg zur oben dargestellten  $\text{C}_3$ -Photosynthese entwickelt und bindet  $\text{CO}_2$  in deutlich besserer Ausbeute. Sie verfügen über eine besondere Blattanatomie, wobei die grünen Mesophyllzellen mit morphologisch und funktionell andersartig beschaffenen Chloroplasten bestückt sind als die Zellen, die kranzförmig unmittelbar um die Leitbündel gruppiert sind (**Chloroplasten-Dimorphismus**). Dieses spezielle Gewebearrangement bezeichnet man auch als Kranzanatomie.

In den Mesophyllzellen verknüpft das Enzym Phosphoenolpyruvat-Carboxylase (PEPCase) atmosphärisches  $\text{CO}_2$  mit Phosphoenolbrenztraubensäure (Phosphoenolpyruvat, PEP) zu Oxalessigsäure (OAA) und liefert damit als erstes fassbares Carboxylierungsprodukt eine  $\text{C}_4$ -Carbonsäure. Danach wird diese Reaktionsfolge auch  **$\text{C}_4$ -Weg** der Photosynthese, nach seinen Entdeckern als Hatch-Slack-Kortschak-Weg (**HSK-Weg**) genannt. Das carboxylierende Enzym PEPCase hat zum  $\text{CO}_2$  eine bemerkenswert hohe Affinität – sein  $K_M$ -Wert liegt bei nur  $20\text{--}70 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Daher kann es in den Blättern sogar als  $\text{CO}_2$ -Pumpe wirken und auf diese Weise die photosynthetische Effizienz steigern (Abb. 18-5).

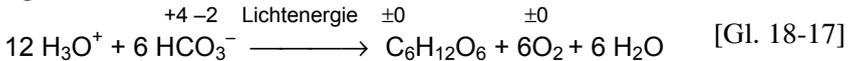


**Abb. 18-5.** Basisabläufe des  $\text{C}_4$ -Weges der Photosynthese. Daneben gibt es zwei Varianten, die statt Malat die  $\text{C}_4$ -Dicarbonaminosäure Aspartat in die Leitbündelscheidenzellen transportieren

Eine besondere Form des  $\text{C}_4$ -Weges der Photosynthese zeigt die so genannte CAM-Reaktion (Akronym von ***Crassulacean Acid Metabolism***) stamm- und blattsukkulenter Vertreter beispielsweise der Pflanzenfamilien Cactaceae, Crassulaceae und Mesembryanthemaceae. Anstelle einer räumlichen Trennung der Carboxylierungsschritte zwischen den Chloroplasten verschiedener Zellen erfolgt hier eine zeitliche Verschiebung des  $\text{CO}_2$ -Einbaus – im Dunkeln kommt es zur Ansäuerung durch OAA/Malat-Bildung, und im Licht folgt die konventionelle Verarbeitung des  $\text{CO}_2$  aus der OAA-Decarboxylierung über den Calvin-Zyklus.

## 18.6 Photosynthese als komplexer Redoxprozess

Der Gesamtablauf der Photosynthese lässt sich als Säure verbrauchende sowie Basen frei setzende Reaktion auffassen (vgl. Kapitel 11). Die Bruttoreaktionsgleichung der Photosynthese (van Niel-Gleichung, vgl. Gleichung 18-10) lässt sich demnach auch so fassen:



Diese Formel lässt erkennen, dass bei der Photosynthese Kohlensäure und  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht werden und sich zugleich die Oxidationsstufen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs ändern. Mit Hilfe der Lichtenergie wird aber nicht nur Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$  assimiliert, sondern auch Stickstoff als Nitrat und Schwefel als Sulfat. Beim respiratorischen Stoffabbau, dem Antagonismus zur Photosynthese (vgl. Kapitel 19), sind die Reaktionsgleichungen entsprechend von rechts nach links zu lesen. Dabei entstehen wiederum die starken mineralischen Ausgangssäuren.

In solchen biologisch-physiologischen Fließgleichgewichten (Kapitel 10) lassen sich Redox-Reaktionen und Säure/Base-Reaktionen nicht voneinander trennen. Von besonderer praktisch-ökologischer Bedeutung ist beispielsweise, dass Stoffe wie Ammoniak zwar chemisch als Base wirken, aber in Ökosystemen zu einer starken Säure (Salpetersäure) umgewandelt werden. Ammoniak ist unter diesem Aspekt als Säurebildner und somit als **acidogen** anzusehen. Das Nitrat- und das Sulfat-Ion werden durch die Photosynthese andererseits unter Säureverbrauch wieder reduziert. Sie wirken demnach Basen bildend bzw. **basogen**.

## 18.7 Kontrollfragen zum Verständnis

1. Definieren Sie die Begriffe Photolithotrophie, Photohydrotrophie und Photoautotrophie.
2. Warum ist die weit verbreitete Bezeichnung „Dunkelreaktionen“ für den Calvin-Zyklus unzutreffend?
3. Wie lässt sich die Kooperation von zwei Photosystemen experimentell nachweisen?
4. An beiden Photosystemen erfolgt nach Lichtanregung eine Ladungstrennung in einen positiv geladenen Donor und einen negativ geladenen Akzeptor. Warum kommt es nicht sofort wieder zum Ladungsausgleich?
5. Die Absorption eines Photons im Pigmentkomplex dauert ca.  $10^{-15}$  s, die Weiterleitung seiner Energie  $10^{-12}$  s, die Ladungstrennung in den

Reaktionszentren  $10^{-10}$  s und der  $e^-$ -Transport  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  s. Warum ist die beträchtliche Verlangsamung der Prozesse bei den Lichtreaktionen sinnvoll oder gar notwendig?

6. Da sich die Photosyntheseprodukte formal als  $C_n(H_2O)_n$  darstellen lassen, nahm man zeitweilig an, der photosynthetisch freigesetzte Sauerstoff stamme aus dem aufgenommenen Kohlenstoffdioxid. Wie lässt sich seine tatsächliche Herkunft zeigen?
7. Wo genau sind die beiden Reaktionsbereiche der Photosynthese lokalisiert?
8. Was ist unter dem Wirkungsgrad der Photosynthese zu verstehen und wie könnte man ihn bestimmen?
9. Der Cytochrom-Komplex in der Elektronentransportkette zwischen PS II und PS I ist dem der mitochondrialen Atmungskette strukturell und funktionell sehr ähnlich. Welche Schlüsse legt dieser Befund nahe?
10. Definieren und interpretieren Sie die Hill-Reaktion isolierter Chloroplasten.
11. In welche Teilbereiche gliedert man üblicherweise den Calvin-Zyklus?
12. An welcher Stelle im Calvin-Zyklus werden die Produkte aus den Lichtreaktionen eingesetzt?
13. Warum erreichen  $C_4$ -Pflanzen eine bessere Photosyntheserate als Pflanzen mit  $C_3$ -Photosynthese?
14. Was versteht man unter Photorespiration (Lichtatmung)?
15. Warum ist die Photosynthese ein Redoxprozess?

## Atmung

Leben bedarf der dauernden Zufuhr von chemischer Energie. Da sich lebende Zellen mit ihren komplexen Stoffgemischen und Stoffflüssen weit vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sind sie nur so lange betriebsfähig, wie über ihre miteinander kooperierenden Kompartimente (Cytosol und Zellorganellen) gebundene Energie weiter gegeben wird. Der dazu erforderliche Energieaufwand dient unter anderem dazu, Synthesen für das Wachstum zu betreiben, Bewegungsprozesse zu ermöglichen oder Ungleichgewichte (beispielsweise Membranpotenziale oder Konzentrationsunterschiede) aufrechtzuerhalten.

Die benötigte Funktionsenergie gewinnen die Organismen durch den Abbau körpereigener oder körperfremder organischer Substanzen. Man nennt diesen Teil des Stoffwechsels, der zur Assimilation entgegengerichtet ist, **Dissimilation** – es handelt sich dabei um exergone katabolische Abläufe. **C-Autotrophe** wie die prokaryotischen Photobakterien und alle mit Chlorophyll *a* ausgestatteten Eukaryoten (Algen, Moose, Farne, Samenpflanzen) verwenden für die Dissimilation die Reserven, die sie zuvor durch Photosynthese aus anorganischen Stoffen unter Nutzung äußerer Energiequellen (Licht) gewonnen haben. Dagegen müssen **C-Heterotrophe** (farblose Bakterien, Pilze, Tiere) von außen zugeführte organische Stoffe als Energiequelle abbauen (Tabelle 19-1).

**Tabelle 19-1.** Heterotropher Stoffwechsel: Typologie und Benennung (vgl. dazu auch Tabelle 18-1)

Primäre Energiequelle	Primärer e <sup>-</sup> -Donator	Primäre C-Quelle	
chemische Reaktion ⇒ Chemo-	organisch: C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ⇒ organo-	organisch: C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> hetero-	-trophie

Die am weitesten verbreitete Form der Dissimilation ist die Atmung oder **Respiration**. Sie ist ein Oxidationsprozess, bei dem atmosphärischer oder im Wasser gelöster Sauerstoff verbraucht wird und Kohlenstoffdioxid entsteht. Den Austausch dieser Gase mit der Umwelt bezeichnet man gewöhnlich als äußere Atmung, während die **innere Atmung** oder Zellat-



In dieser allgemeinen Form beschreiben die Bruttoreaktionsgleichungen gleichzeitig die produktionsbiologische Basisstruktur beliebiger Ökosysteme: In jeder ökosystemaren Vergesellschaftung müssen bestimmte Bestandsmitglieder durch Primärproduktion energiereiche, organische Verbindungen bereitstellen (Produzenten), während Sekundärproduzenten (Konsumenten, Destruenten) diese unter Energiegewinn für ihren eigenen Stoffwechselbetrieb abbauen und die Produkte der erneuten energetischen Aufwertung durch Photosynthese zuführen (Abb. 19-1). Bei diesen Materialflüssen beschreiben die beteiligten Stoffe jeweils Kreisläufe und repräsentieren insofern ein perfektes **Recycling**, während die mit den Stoffen über die nachgeschalteten Konsumentenebenen weitergegebene gebundene Energie die Ökosysteme lediglich durchfließt und letztlich als Wärme verloren geht. Für Energie gibt es kein Recycling – die von der Sonne gespeisten Energieflüsse sind grundsätzlich Einbahnstraßen (vgl. Begriff Entropiezunahme, Kapitel 3).

### 19.1 Die Kohlenhydratveratmung verläuft in zwei Teilprozessen

Der respiratorische (oxidative) Abbau von Kohlenhydraten ist ein komplexer Vorgang. Nicht nur aus Gründen der Übersichtlichkeit gliedert man ihn in zwei aufeinander folgende Teilphasen:

#### Substratzerlegung

Nach der Addition von Phosphatgruppen an eine abzubauenende Hexose (Phosphorylierung) schließt sich eine schrittweise Umwandlung in Produkte mit hohem Phosphatgruppen-Übertragungspotenzial an. Gleichzeitig wird die Kohlenstoffkette des jeweiligen Atmungssubstrates halbiert, substratgebundener, reduzierter Wasserstoff (jeweils 2 H) durch Dehydrogenasen abgespalten und an H-übertragende Coenzyme (**Cosubstrate**) gebunden. Die im Cytosol stattfindenden Einzelreaktionen der Substratzerlegung (gewöhnlich der C<sub>6</sub>-Körper einer Hexose) bis zur Stufe des C<sub>3</sub>-Körpers Brenztraubensäure (Pyruvat) bezeichnet man als **Glycolyse** (Kapitel 19.2) Dieser grundlegende Stoffwechselweg war bereits im Jahre 1940 komplett aufgeklärt. Nach den in der Hauptsache an seiner Charakterisierung beteiligten Wissenschaftlern nennt man ihn auch **Embden-Meyerhof-Parnas-Weg**. Außer Gustav Embden (1874–1933), Otto Meyerhof (1884–1951) und Jacob Parnas (1834–1940) hatte daran auch Otto Warburg (1883–1970, Nobelpreis 1931) großen Anteil.

Mit der oxidativen Decarboxylierung des glycolytisch erhaltenen Pyruvats, der Bildung coenzymgebundener Acetat-Reste („aktivierte Essigsäure“ = Acetyl-Coenzym A) und der weiteren Verarbeitung des verblie-

benen Kohlenstoffgerüsts verlagert sich der oxidative Abbau in die Mitochondrien; den restlichen Weg bis zur  $\text{CO}_2$ -Bildung und vollständigen Übertragung des zuvor substratgebundenen Wasserstoff auf H-übertragende Coenzyme bilden die Reaktionssequenz des **Citronensäure-Zyklus** (Kapitel 19.4).

Formal umfasst die Substraterlegung die folgende Gesamtreaktion:



### Wasserstoffoxidation

Die gesamte Energetik des organismischen Stoffwechsels nutzt letztlich nur die beträchtliche Potenzialdifferenz zwischen Wasserstoff und freiem Sauerstoff. In der mitochondrialen **Atmungskette** wird der aus der Substraterlegung anfallende, coenzymgebundene Wasserstoff schließlich auf Sauerstoff übertragen (**Endoxidation**, Kapitel 19.5). Dieser Prozess entspricht formal einer Knallgasreaktion. Der zu erwartende große Betrag an freier Energie wird von der Zelle jedoch nicht als diffuse Wärme abgestrahlt, sondern stufenweise in chemische Energie überführt. Hier vollziehen sich die verbleibenden Umsetzungen aus der obigen Gleichung:



Zusammengefasst ergibt sich für den respiratorischen Komplettabbau einer Hexose



mit  $\Delta G^\circ = -2845 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Vereinfachung dieser Bruttoreaktion (durch Subtraktion von  $6 \text{H}_2\text{O}$  auf beiden Seiten) führt zur Kurzversion der allgemeinen **Atmungsgleichung**:



Sie entspricht formal der Umkehrung der van Niel-Gleichung der Photosynthese (vgl. Kapitel 18.2.1).

## 19.2 Die Glycolyse ist der Weg von der Hexose zum Pyruvat

Die beiden in der Natur am häufigsten vorkommenden Reservekohlenhydrate sind Stärke (Amylose und Amylopectin; vgl. Kapitel 13) und Glycogen. Beide sind Homopolymere (Homoglucane), da sie nur aus  $\alpha$ -glycosidisch gebundener D-Glucose bestehen. Bei ihrem Abbau sind zunächst Enzyme wirksam, welche die ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ )- sowie die ( $\alpha \rightarrow 6$ )-Bindungen der Ketten lösen. Die  $\alpha$ -Amylase spaltet die intramolekularen ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ )-Bindungen, während eine  $\beta$ -Amylase vom reduzierenden Kettenende her angreift und Maltose frei setzt. Maltase zerlegt dieses Disaccharid weiter zu  $\alpha$ -D-Glucose. Die 1,6-Verzweigungsstellen der Isomaltose werden von

einem weiteren Enzym hydrolytisch gespalten. Im Folgenden gehen wir vereinfachend davon aus, dass der Abbau von Reservekohlenhydraten nur  $\alpha$ -D-Glucose anliefert. Bei vielen Organismen verläuft der Polysaccharidabbau zum Teil phosphorylytisch mit Glucose-6-P als vorläufigem Endprodukt.

Die Glycolyse umfasst 10 enzymkatalysierte Einzelschritte. Bei allen Organismen verläuft sie über die gleichen Zwischenstufen (Tabelle 19-2). Reaktionsschritt (R1) ist die Vorbereitung des abzubauenen Substrats, mit der Phosphorylierung der Glucose zu Glucose-6-phosphat. Das beteiligte Enzym Hexokinase benötigt ATP als Cobs substrat. Hexosephosphatisomerase (R2) wandelt die phosphorylierte Glucose reversibel zu Fructose-6-phosphat um. Für den weiteren Abbau ist ein zweiter Phosphorylierungsschritt erforderlich – die Phosphofruktokinase (R3) leistet die Gruppenübertragung unter ATP-Verbrauch zum Fructose-1,6-bisphosphat. Dieses Enzym ist eine der wichtigsten Regulationsstellen der Glycolyse: Ein hoher ATP-Spiegel hemmt die Enzymaktivität allosterisch, während eine erhöhte AMP-Konzentration allosterisch aktiviert. Damit wird die **Energieladung** der Zelle (*energy charge*), das Verhältnis ATP/AMP bzw. ATP/ADP zum Regler – bei hohem Energieverbrauch sinkt die Energieladung, und der Energie liefernde Stoffwechsel wird angekurbelt (vgl. **Pasteur-Effekt**).

**Tabelle 19-2.** Einzelreaktionen der Glycolyse

Schritt	Umsetzung	Beteiligtes Enzym	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
R1	$C_6H_{12}O_6 + ATP \rightarrow G-6-P + ADP$	Hexokinase	-16,7
R2	$G-6-P \rightarrow F-6-P$	G-6-P-isomerase	+ 1,67
R3	$F-6-P + ATP \rightarrow F-1,6-bP + ADP$	Phosphofruktokinase	-14,2
R4	$F-1,6-bP \rightarrow 3-PGA + DHAP$	Aldolase	+23,8
R4	$3-PGA \leftrightarrow DHAP$	Triose-P-isomerase	+7,5
R6	$3-PGA + NAD^+ + P_i \rightarrow 1,3-bPGS + NADH$	Glycerinaldehyd-P-dehydrogenase	+6,3
R7	$1,3-bPGS + ADP \rightarrow 3-PGS + ATP$	Phosphoglyceratkinase	-18,8
R8	$3-PGS \rightarrow 2-PGS$	Phosphoglyceratmutase	+4,4
R9	$2-PGS \rightarrow PEP + H_2O$	Enolase	+1,8
R10	$PEP + ADP \rightarrow Pyruvat + ATP$	Pyruvatkinase	-31,4

Aldolase (R4) katalysiert nun die Spaltung von Fructose-1,6-bisphosphat (F-1,6-bP) in die beiden Triosephosphate 3-Phospho-glycerinaldehyd (3-PGA) und Dihydroxyacetonphosphat (DHAP), wobei das Anschlussenzym Triosephosphat-Isomerase das Gleichgewicht zwischen den erhaltenen Spaltprodukten einstellt (R5). R6 mit der Glycerinaldehydphosphatdehydrogenase (Triosephosphatdehydrogenase) verwendet als Substrat ausschließlich 3-PGA, der laufend über R5 nachzuliefern ist.

Durch Oxidation der Carbonylverbindung mit dem gleichen Enzym 1,3-bisphosphoglycerat (1,3-bPGS) als gemischtes Anhydrid mit Phosphorsäure in energiereicher Bindung.

Wasserstoffakzeptor ist dabei  $\text{NAD}^+$ . Dann überträgt Phosphoglyceratkinase (R7) von der 1,3-bPGS eine Phosphatgruppe auf ADP. Diese ATP-Bildung bewahrt die Oxidationsenergie von der Carbonylverbindung zur Carbonsäure als Energieäquivalent und ist eine **Substratkettenphosphorylierung**. Da jedes der beiden aus R4 erhaltenen Triosephosphate die gleiche Umformung erfährt, fallen insgesamt 2 ATP an, womit die eingangs erforderliche Investition ausgeglichen ist. Der Nettoertrag der Glycolyse besteht bisher nur aus den beiden Reduktionsäquivalenten NADH.

Der bisherige, im Cytoplasma ablaufende Reaktionsweg liest sich wie die formale Umkehr des reduktiven Pentosephosphatzyklus der Photosynthese. Die folgenden Reaktionen sind jedoch für die Glycolyse spezifische Leistungen. In R8 verlagert die Phosphoglyceratmutase die Phosphatgruppe vom C-3 auf das C-2; dabei entsteht aus 3-PGS die isomere 2-PGS. Die Enolase (Phosphoglyceratdehydratase, R9) spaltet davon Wasser ab, wodurch Phosphoenolbrenztraubensäure (Phosphoenolpyruvat, PEP) mit einer energiereich gebundenen Phosphatgruppe entsteht. Diese wird im abschließenden R10 durch Pyruvatkinase unter Bildung von Brenztraubensäure (Pyruvat) wiederum auf ADP übertragen. Damit entstehen zum Abschluss der Glycolyse wiederum 2 Mol ATP. Pro Molekül eingesetzter Glucose (Hexose) sind für die Gesamtbilanz der Glycolyse außer zwei Molekülen NADH auch noch zwei Moleküle ATP aus R10 zu verbuchen.

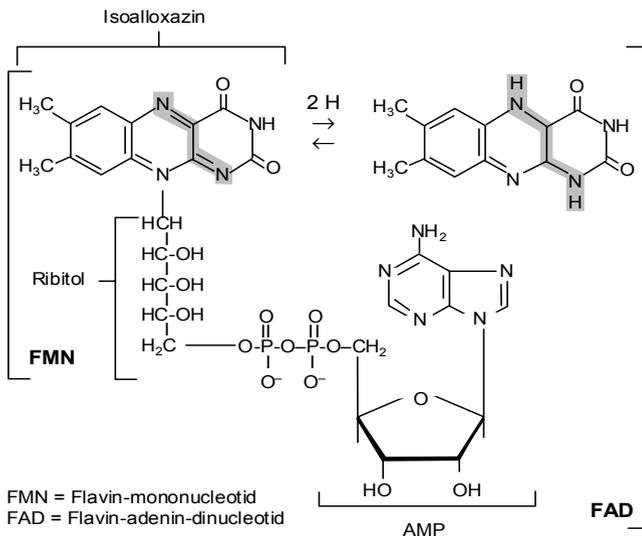
### 19.3 Acetyl-Coenzym A als zentrales Verbindungsglied

Das Endprodukt der Glycolyse im Cytoplasma (Cytosol) ist Pyruvat. Es gelangt durch die äußere Mitochondrienmembran unter Vermittlung einer **Permease** (Monocarboxyl-Translocator) in den Mitochondrieninnenraum (Matrix) und unterliegt hier der Katalyse durch Pyruvatdehydrogenase:

Der C<sub>3</sub>-Körper wird unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> decarboxyliert, der verbleibende C<sub>2</sub>-Rest (Acetyl-Rest) mit einer energiereichen **Thioesterbindung** an Coenzym A geknüpft. Gleichzeitig fällt NADH an. Die Gesamtreaktion ist als **oxidative Decarboxylierung** stark exergon ( $\Delta G^\circ = -33 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und nicht umkehrbar. Der coenzymgebundene Acetyl-Rest (Acetyl-Coenzym A, abgekürzt Acetyl-CoA) stellt die so genannte aktivierte Essigsäure dar. Die Gesamtreaktion lässt sich darstellen als:

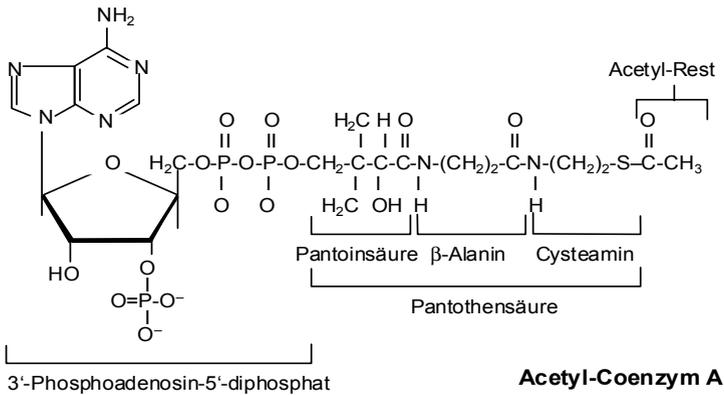


Nicht nur die Kohlenhydrat abbauende Glycolyse mündet in die Bildung von Acetyl-CoA ein, sondern viele weitere katabolische Reaktionswege wie der **Fettsäure-Abbau** enden mit diesem Molekül. Acetyl-CoA liefert die energiereichen C<sub>2</sub>-Bausteine für zahlreiche Synthesewege. Im hier näher betrachteten Citrat-Zyklus wird die Acetyl-Gruppe von Acetyl-CoA jedoch zu CO<sub>2</sub> oxidiert.

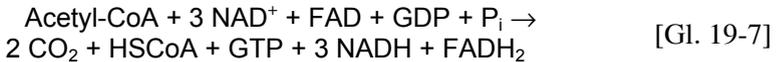


## 19.4 Der Citrat-Zyklus ist ein Redoxprozess

Acetyl-Coenzym A importiert zwei organisch gebundene C-Atome in den Citrat-Zyklus (Citronensäure-Zyklus, Tricarbonsäure-Zyklus), der nach seinem Entdecker Hans Adolf Krebs (1900–1981, Nobelpreis 1953) auch Krebs-Zyklus genannt wird. Er umfasst einen aus 9 Reaktionen beste-



henden Kreislauf, der so in fast allen Organismen vorkommt und eine im Zentrum des gesamten Intermediärstoffwechsels steht. In seinem Verlauf werden die beiden C-Atome des Acetyl-Restes von Acetyl-CoA vollständig oxidiert und der Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$  abgegeben. Die dabei abgezogenen Elektronen der beteiligten H-Atome werden auf oxidierte Reduktionsäquivalente übertragen – neben dem schon bekannten  $\text{NAD}^+$  auch auf einen funktionell verwandten H-Akzeptor FAD aus der Stoffklasse der **Flavoproteine**. FAD bindet bei der Reduktion im Unterschied zum  $\text{NAD}^+$ -System zwei H-Atome – insofern ist für die reduzierte Form die Schreibweise  $\text{FADH}_2$  korrekt.



Summarisch stellt sich die Reaktionsfolge des Citrat-Zyklus demnach so dar (Abb. 19-2): Eine Serie von Einzelschritten (R1–R8) wandelt Citrat in Oxalacetat um, wobei 2 Moleküle  $\text{CO}_2$  abgespalten werden. In vier Schritten landen die von den C-Atomen abgezogenen Elektronenpaare oder H-Atome auf Redox-Coenzymen (Cosubstraten, Reduktionsäquivalenten), dreimal (R3/R4/R8) auf  $\text{NAD}^+$  und einmal (R6) auf FAD. Die Substratkettenphosphorylierung von R5 liefert GTP, welches in seiner energetischen Wertigkeit dem ATP entspricht. Die folgenden Reaktionen R6–R8 dienen der Regeneration des Acetylgruppen-Akzeptor Oxalacetat, wobei in R8 nochmals ein Molekül  $\text{NADH}$  gewonnen wird.

Als zentrale Funktionsfolge leistet der Citrat-Zyklus nicht nur die komplette Oxidation von Acetat-Gruppen aus Acetyl-CoA, sondern zweigt an verschiedenen Stellen bestimmte Intermediate für anabolische Reaktionen ab – beispielsweise 2-Oxoglutarinsäure oder Oxalacetat für die Aminosäuresynthese, etwa von Glutaminsäure oder Asparaginsäure.

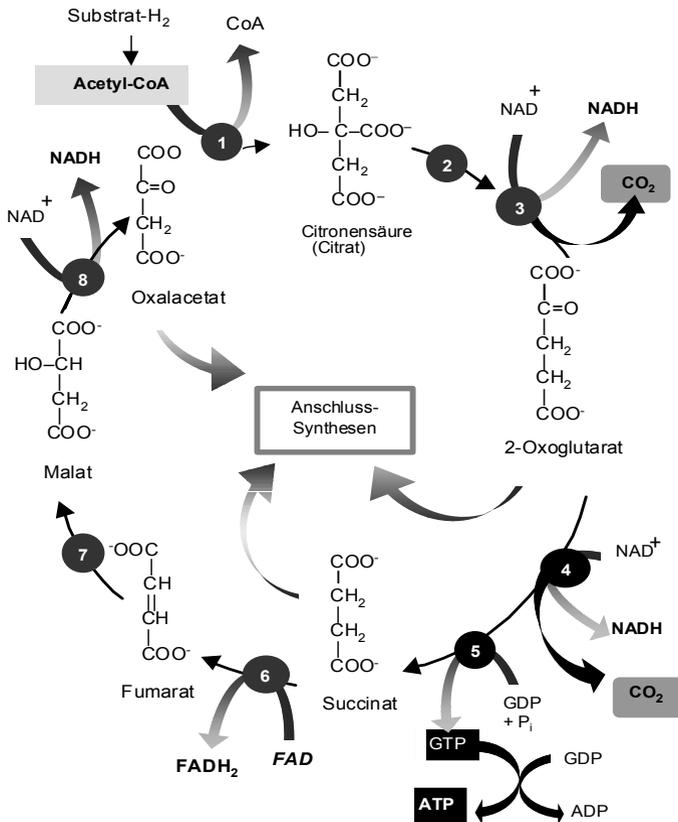


Abb. 19-2. Reaktionsfolge im Citrat-Zyklus (Tricarbonsäure-Zyklus)

### 19.5 Atmungskette: Gebundener Wasserstoff wird zu Wasser

Die in Serie durchlaufenen Reaktionsschritte der Glycolyse und des nachgeschalteten Citrat-Zyklus ergeben je mol eingesetzter Glucose (Hexose) insgesamt 6 mol CO<sub>2</sub>, 10 mol NADH und 2 mol FADH<sub>2</sub> (Tabelle 19-3). Der in der allgemeinen Reaktionsgleichung der Atmung enthaltene molekulare Sauerstoff dient erst in einer abschließenden Reaktionsfolge indirekt der Reoxidation der reduziert vorliegenden Coenzyme. NADH und FADH<sub>2</sub> übertragen dabei ihren Wasserstoff auf Redoxsysteme, die dabei reduziert werden und die Coenzyme (Cosubstrate) in der oxidierten Form NAD<sup>+</sup> bzw. FAD entlassen. Erst ein letzter Redoxkatalysator überträgt die Elektronen auf O<sub>2</sub> als terminalen Akzeptor unter Bildung von OH<sup>-</sup>-Ionen, die zu H<sub>2</sub>O

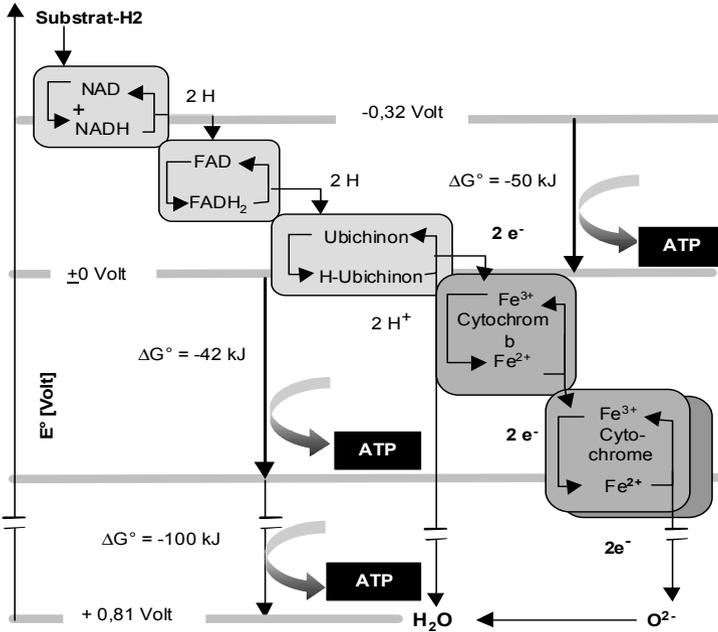


Abb. 19-3. Anordnung der Redoxsysteme in der mitochondrialen Atmungskette

zusammentreten. Die beachtliche Elektronegativität des Sauerstoffs (d.h. die Neigung, Elektronen aufzunehmen) bringt den gesamten Elektronenfluss der Atmungskette in Gang. Der Sauerstoff ist somit nicht nur Terminalakzeptor für die Elektronen, sondern er treibt den gesamten Prozess an. Die H-übertragenden Akzeptoren bzw. Redoxsysteme sind jeweils Coenzyme (Cosubstrate) spezifischer, membrangebundener Oxidoreductasen (Elektronen-Carrier-Proteine). Die verschiedenen Reaktionen und die beteiligten Redoxkatalysatoren lassen sich nach ihrem Redoxpotenzial schematisch vereinfacht zur **Atmungskette** anordnen (Abb. 19-3). Sie ist in dieser oder ähnlicher Form in allen Organismen aktiv.

Bei der Direktoxidation von Glucose zu  $CO_2$  und  $H_2O$  beläuft sich die Änderung der freien Energie  $\Delta G^{\circ} = -2\,845$  kJ mol<sup>-1</sup>. Bei der Oxidation von 10 Molekülen NADH sowie 2 Molekülen  $FADH_2$  aus Glycolyse und Citrat-Zyklus beträgt  $\Delta G^{\circ} = 10 \times -220$  kJ +  $2 \times -182$  kJ =  $-2\,565$  kJ. Weit über 90% der potenziellen freien Energie der eingesetzten Hexosemoleküle bleibt zunächst noch in den reduzierten Coenzymen konserviert. Erst nach deren Passage reicht eine endständige Oxidoreductase (= Cytochromoxidase) die Elektronen auf molekularen Sauerstoff weiter – nacheinander  $4 e^-$  auf ein Molekül  $O_2$ . Summarisch entstehen dabei 2 Moleküle  $H_2O$ . Die Summenreaktion lässt sich darstellen als:



Während des Elektronentransportes über die Kaskade der Oxidoreduktasen werden an mehreren Stellen Protonen durch die mitochondriale Innenmembran in den Interstitialraum (= mitochondrialer Membranzwischenraum) gepumpt, so dass ein Protonengradient entsteht. Die bei der Oxidation von NADH und FADH<sub>2</sub> gewonnene freie Energie wird somit in einem elektrochemischen Gradienten quer über die Innenmembran gespeichert. Der Rücktransport der Protonen treibt mit Hilfe des Membranproteinkomplexes der ATPase (= ATP-Synthase) die Bildung von ATP aus ADP und P<sub>i</sub> an. Die ATP-Bildung an dieser Stelle nennt man oxidative Phosphorylierung oder **Atmungskettenphosphorylierung**.

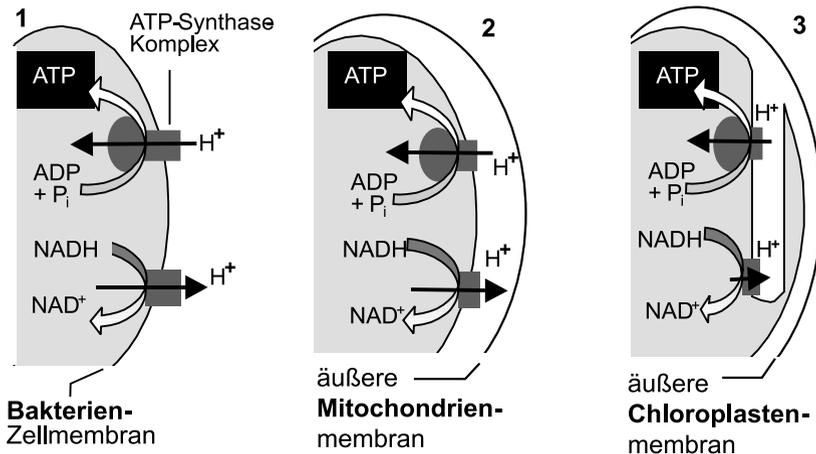
**Tabelle 19-3.** ATP-Bilanz für den Komplettabbau von 1 mol Hexose

Station	Reaktion	Teilbilanz	Bilanz
Glycolyse	G → G6P; F6P → F1,6bP	- 2 ATP	
	2 3-PGA → 2 1,3-bPGS	2 NADH	
	2 1,3-bPGS → 2 3-PGS	2 ATP	
	2 PEP → 2 Pyr	2 ATP	2 ATP
	2 Pyr → 2 Acetyl-CoA + 2 CO <sub>2</sub>	2 NADH	
Citrat-Zyklus	2 Citrat → 2 Oxoglutarat	2 NADH	2 ATP
	2 Oxoglutarat → 2 Succinat	2 ATP 2 NADH	
	2 Succinat → 2 Fumarat	2 FADH <sub>2</sub>	
	2 Malat → 2 Oxalacetat	2 NADH	
Atmungskette	2 FADH <sub>2</sub> → 4 ATP		4 ATP
	10 NADH → 30 ATP		30 ATP
Summe aller Teilschritte			<b>38 ATP</b>

Der Elektronentransport vom NADH zum O<sub>2</sub> überbrückt insgesamt eine Potenzialdifferenz von 1,13 V. Sie entspricht einer freien Energie von  $\Delta G^\circ = -220 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Er reicht bequem aus, um drei Moleküle ATP zu synthetisieren, denn für die endergonische Reaktion  $\text{ADP} + \text{P}_i \rightarrow \text{ATP}$  beträgt  $\Delta G^\circ$  lediglich rund  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die der Potenzialdifferenz zwischen FADH<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> entsprechende freie Energie reicht nur aus, um den Protonengradienten für die Synthese von zwei Molekülen ATP aufzubauen.

Vom theoretisch verfügbaren Betrag freier Energie bei der Oxidation von NADH ( $\Delta G^\circ = -220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bleibt in den drei Molekülen ATP schließlich ein Betrag von  $\Delta G^\circ = 3 \times -30 \text{ kJ mol}^{-1} = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten. Unter Standardbedingungen macht der oxidative Stoffabbau somit rund 40% der frei werdenden Energie als chemische Energie nutzbar. Da in der Zelle wegen der in den Kompartimenten zu vermutenden höheren Metabolitkonzentrationen keine Standardbedingungen vorliegen, kann der Wirkungsgrad fallweise sogar noch höher ausfallen.

Die aus Glucose gewinnbare freie Energie beträgt maximal  $\Delta G^\circ = -2845 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dem steht mit 38 mol ATP ein gewinnbarer Betrag chemischer Energie von  $\Delta G^\circ = 38 \times -30 \text{ kJ} = -1140 \text{ kJ}$  entgegen. Der gesamte aerobe Glucoseabbau zeichnet sich mithin ebenfalls durch eine Energieausbeute (**biochemischer Wirkungsgrad**) von rund 40% aus.



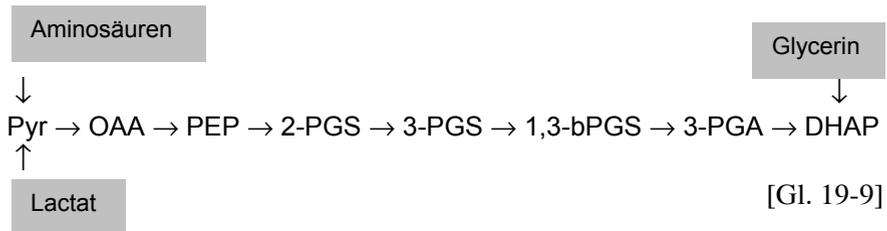
**Abb. 19-4.** Membranen und Protonenpumpen bei Bakterien und Zellorganellen: Elektronen transportierende Systeme sind **1** Chemo-/Photosynthese bei *Halobacterium halobium*, **2** Respiration und **3** Lichtreaktionen der Photosynthese

Der vom elektrochemischen Protonengradienten angetriebene ATP-Synthase-Komplex ist bei aeroben Bakterien, bei Mitochondrien (oxidative Phosphorylierung) und bei Chloroplasten (Photophosphorylierung) grundsätzlich sehr ähnlich (vgl. Abb. 19-4). Er befindet sich in allen Fällen jeweils auf der cytoplasmatischen (Bakterien) bzw. der dieser analogen Matrix-Seite (Mitochondrien, Chloroplasten). Prozessabhängig werden Elektronen jeweils zur exoplasmatischen Seite gepumpt – bei aeroben Bakterien in das Außenmilieu, bei Mitochondrien in den Zwischenmembranraum und bei Chloroplasten in den Thylakoidbinnenraum (**Thylakoidlumen**). Beim Rückstrom fließen die Protonen in umgekehrter Richtung durch den ATP-Synthase-Komplex. Dieser Vergleich zeigt die

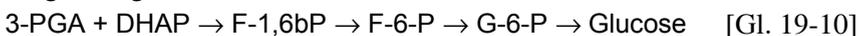
grundsätzliche Übereinstimmung fundamentaler Teilleistungen und betont die biochemische Verwandtschaft freilebender Bakterien und ihrer endocytobiontischen Nachfahren (Mitochondrien/Chloroplasten). Der gesamte phototrophe und heterotrophe Energiestoffwechsel der Eukaryoten erweist sich somit im Grunde genommen immer noch als prokaryotischer Metabolismus.

## 19.6 Gluconeogenese: Zuckersynthese aus Abbauprodukten

Bei normaler Ernährung reichen die Kohlenhydratreserven des Körpers aus, um den hohen Glucosebedarf des Gehirns zu decken. Bei starker körperlicher Anstrengung oder bei erzwungenen Hungerperioden muss Glucose dagegen aus Nicht-Kohlenhydraten gebildet werden. Die Glucose-Neusynthese findet vor allem in der Leber statt und nimmt ihren Ausgang beispielsweise von Lactat in stark beanspruchter Muskulatur oder aus einigen beim Proteinabbau anfallenden Aminosäuren. Diese Metabolite werden zunächst in Pyruvat umgewandelt. Daraus entsteht in den Mitochondrien durch Carboxylierung über die Pyruvat-Carboxylase Oxalacetat, im Cytoplasma durch Phosphorylierung über Phosphoenolpyruvat-Carboxykinase 2-Phosphoglycerat (2-PGS) (Gleichung 19-9):



Die weitere cytoplasmatische Reaktionsfolge liest sich wie eine Umkehrung der Glycolyse (Gleichung 19-10; zu den Abkürzungen vgl. Kapitel 19.2). Auf der Stufe von Dihydroxyacetonphosphat mündet auch das Glycerin aus dem Abbau von Neutralfetten ein. Die beim Fettabbau anfallenden C<sub>2</sub>-Fragmente (Acetyl-CoA) können allerdings nicht zur Glucose-Neubildung genutzt werden, da ihre beiden C-Atome im Citrat-Zyklus bei Decarboxylierungen aufgebraucht werden.

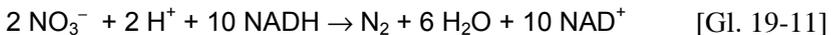


Die beiden die Folge abschließenden Enzyme, Fructose-1,6-bisphosphatase und Glucose-6-phosphatase sind spezifisch für die Gluconeogenese und an Membranen des endoplasmatischen Reticulums lokalisiert.

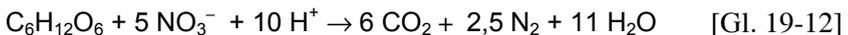
Bei der Glycolyse entsteht Pyruvat aus Glucose, bei der Gluconeogenese Glucose aus Pyruvat. Dennoch ist die **Glucose-Neubildung** keine Umkehr der Glycolyse, weil zum Teil andere Reaktionen eingebunden sind, darunter die Carboxylierung von PEP zum OAA. Außerdem liegt das Gleichgewicht der Glycolyse wegen dreier irreversibler Reaktionen (Hexokinase, Phosphofruktokinase und Pyruvatkinase) weit auf der Seite der Pyruvat-Bildung.

### 19.7 Anaerobe Atmung

Beim aeroben Abbau von Glucose betreiben die beteiligten Redoxreaktionen mit einer Potenzialdifferenz von zusammen 1,1 V (zwischen  $E_o' = -320$  mV bei NADH als Elektronen-Donator und  $E_o' = +814$  bei  $O_2$  als Elektronen-Akzeptor) die zur ATP-Bildung erforderlichen Transmembran-Protonenpumpen. Manche Bakterien können dazu anstelle von  $O_2$  auch andere anorganische Elektronen-Akzeptoren einsetzen. Solche Möglichkeiten bezeichnet man als **anaerobe Atmung**. Ein Beispiel ist die dissimilatorische Reduktion von Nitrat  $NO_3^-$  zu molekularem  $N_2$  nach



oder im Fall des Glucose-Abbaus

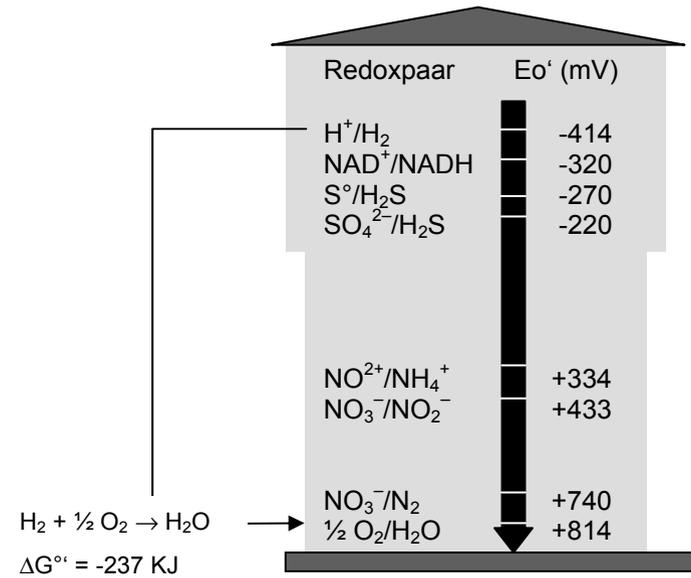


mit einer freien Energie von  $E_o' = -2715$  KJ mol<sup>-1</sup>, was immerhin rund 90% des oxidativen Abbaus entspricht.

Dieser Prozess ist eine wichtige Komponente des natürlichen Stickstoffkreislaufs und wird auch als **Denitrifikation** bezeichnet. Er hält das Gleichgewicht zwischen fixiertem und atmosphärischem Stickstoff aufrecht und läuft nahezu ausschließlich im Boden ab. Die Denitrifikation ist der Antagonist der nur von Prokaryoten leistbaren Stickstoff-Fixierung, bei der molekularer Stickstoff  $N_2$  zu Ammoniak  $NH_3$  reduziert wird.

Wie generell beim Substratabbau ein Elektronen-Transfer zustande kommt, stellt man sich am besten mit Hilfe des **Fallturm-Modells** vor (Abb. 19-5). Der reduzierte (rechte) Partner des obersten Redoxpaares weist die größte potenzielle Energie auf, der oxidierte (linke) des untersten Redoxpaares jeweils die größte Tendenz, Elektronen aufzunehmen. ATP-Bildung findet nur bei  $\Delta G_o' \geq 50$  KJ mol<sup>-1</sup> bzw. einer Fallhöhe von  $\Delta E_o' > 250$  mV statt. Die Umrechnung von  $\Delta E_o'$  in die nutzbare freie Energie  $\Delta G_o'$  erfolgt je Elektronenübergang (n) für physiologische Bedingungen mit Hilfe der Faraday-Konstanten ( $F = 96,5$  kJ mol<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup>)

$$\Delta G_o' = n \times F \times \Delta E_o' \quad [\text{Gl. 19-13}]$$



**Abb. 19-5.** Der Fallturm der Elektronen: Die hier nur beispielhaft wenigen Redoxpaare sind so angeordnet, dass sich die stärksten Reduktanten (Reduktionsmittel, negatives Redoxpotenzial) im Turmobergeschoss und die stärksten Oxidanten (Oxidationsmittel, positives Redoxpotenzial) unten am Turmboden befinden. Je weiter die Elektronen fallen, umso größer ist  $\Delta E_o'$  und desto mehr Energie wird freigesetzt. Der freie Fall vom  $[H]$  zum  $O_2$  ist die größte in der Natur genutzte Potentialspanne

Bei Bakterien kommen zahlreiche weitere Wege der Energiegewinnung durch anaerobe Atmung vor. Eine Übersicht entsprechender Stoffwechsellleistungen listet Tabelle 19-4 auf.

**Tabelle 19-4.** Beispiele für anaerobe Atmung

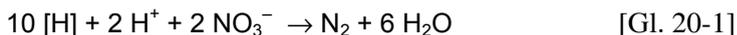
Prozess	Summenreaktion
Eisen-Reduktion	$[H] + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+$
Mangan-Reduktion	$2 [H] + Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+} + 2 H^+$
Sulfat-Reduktion	$8 [H] + SO_4^{2-} + 2 H^+ \rightarrow H_2S + 4 H_2O$
Methanbildung	$8 [H] + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$

**19.8 Kontrollfragen zum Verständnis**

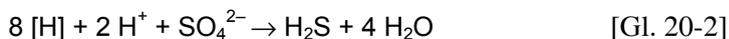
1. Die Atmungsgleichung des oxidativen Hexoseabbaus entspricht formal der Umkehrung der photosynthetischen  $\text{CO}_2$ -Fixierung. Gibt es fundamentale Unterschiede?
2. Die Bruttogleichung der Atmung legt die Annahme nahe, dass beim respiratorischen Stoffabbau eine Oxidation der C-Atome zu  $\text{CO}_2$  stattfindet. Umgangssprachlich spricht man beim oxidativen Stoffabbau auch von Kohlenhydrat- bzw. von Fettverbrennung. Trifft dies zu?
3. Kennzeichnen Sie Ablauf und Bedeutung der Glycolyse.
4. Wo findet die oxidative Decarboxylierung von Pyruvat zu Acetyl-CoA statt?
5. Was fällt beim Vergleich der Formelbilder von ATP, CoA,  $\text{NAD}^+$  oder FAD auf?
6. Wie muss das Redoxpotenzial eines Substrates beschaffen sein, damit es Wasserstoff (Elektronen) auf  $\text{NAD}^+$  übertragen kann?
7. Wie lässt sich die Bedeutung des Citrat-Zyklus für den Intermediärstoffwechsel kennzeichnen?
8. Bilanzieren Sie den Gewinn an Energie- und Reduktionsäquivalenten in Glycolyse und Citrat-Zyklus beim Einsatz von 1 mol Hexose.
9. Prokaryoten haben den Weg entdeckt, weil man die Potenzialdifferenz zwischen gebundenem Wasserstoff und molekularem Sauerstoff für den eigenen Energiestoffwechsel nutzen kann. Gibt es darin Übereinstimmungen zwischen Cyanobakterien, Mitochondrien und Chloroplasten?
10. Wie berechnet man den Wirkungsgrad des oxidativen Stoffabbaus?
11. Worin besteht der Unterschied zwischen Substratketten- und Atmungsketten-Phosphorylierung?
12. Kennzeichnen Sie die Besonderheiten der Gluconeogenese im Vergleich zur Hexosebildung im Wege des Calvin-Zyklus.

Mit Gärung oder **Fermentation** bezeichnet man Wege des Energiestoffwechsels, die **anaerob**, d.h. ohne Sauerstoff als Oxidationsmittel, ablaufen – ihr Entdecker Louis Pasteur (1822–1895) hat sie als *vie sans l'air* bezeichnet. Beim aeroben Stoffabbau dient molekularer Sauerstoff in der Atmungskette als terminaler Elektronen-Akzeptor zur Wasserbildung; die hohe Potenzialdifferenz zum substrat- bzw. coenzymgebundenen Wasserstoff entspricht einer freien Energie von mindestens  $\Delta G^\circ = -220 \text{ kJ mol}^{-1}$  bezogen auf 2 mol Elektronen, die übertragen werden. Daher liefern gerade die letzten Reaktionsschritte der Endoxidation über die Atmungskette eine beträchtliche Ausbeute an chemischer Energie in Form von 34 mol ATP für die insgesamt verfügbaren 10 mol NADH und 2 mol FADH<sub>2</sub> aus vorangegangenen Stoffabbauabschnitten. Die Energieausbeute anaerober Abbaupfade im Wege von Gärungsprozessen, die bereits vor der Atmungskette enden, lässt daher eine wesentlich geringere ATP-Bildung erwarten.

Anaerobe Situationen (Sauerstoffmangel) sind stoffwechselphysiologisch zumindest bei einigen Mikroorganismen nicht unbedingt identisch mit Gärung. Manche Bakterien führen eine Elektronentransportphosphorylierung durch, bei der sie den molekularen Sauerstoff als Endakzeptor durch andere anorganische oder auch organische Verbindungen ersetzen. Man bezeichnet diese Möglichkeit als **anaerobe Atmung** und unterscheidet mehrere Typen je nach eingesetztem Elektronen-Akzeptor. Bei der Nitratatmung übertragen Bakterien die vom Substrat stammenden Elektronen auf Nitrat und produzieren dabei zunächst Nitrit (dissimilatorische Nitratreduktion) und weiter molekularen Stickstoff entsprechend:



Bei der Sulfatatmung verwenden obligat anaerobe Bakterien beispielsweise der Gattungen *Desulfovibrio* als Akzeptor des vom Substrat stammenden Wasserstoffs (Elektronen) Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Die entsprechende Bruttogleichung lautet:



Erwähnenswert ist schließlich auch die **Carbonatmung** der methanogenen Bakterien, bei der  $\text{CO}_2$  als terminaler Elektronen-Akzeptor einer  $\text{e}^-$ -Transportkette verwendet und nach folgender Gleichung zu Methan reduziert wird:



In diesem Kapitel sollen jedoch lediglich solche anaeroben Abbauewege näher betrachtet werden, bei denen ATP ausschließlich durch Substratketten-Phosphorylierung gebildet wird. Im Unterschied zur aeroben (und anaeroben) Atmung wird das Protonen bzw. Elektronen liefernde organische Substrat in solchen Fällen nicht vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert. Vielmehr fallen bei den Gärungen noch relativ energiereiche Endprodukte (Gärprodukte) an, die vom betreffenden Organismus meist nicht weiter verarbeitet und daher ausgeschieden werden. Die verschiedenen Gärungen unterscheidet man nach diesen jeweils anfallenden Endprodukt.

**Obligate Gärer** können molekularen Sauerstoff nicht verwenden. Ihnen fehlt die Atmungskette. **Fakultative Gärer** können aerob atmen, haben aber die Möglichkeit, unter anaeroben Bedingungen auf Gärstoffwechsel umzuschalten. Die Gärfähigkeit ist allerdings begrenzt und reicht gewöhnlich nicht aus, den Energiebedarf über längere Zeit zu decken. Gärsubstrate sind vor allem Kohlenhydrate. Manche Mikroorganismen können auch andere organische Moleküle – beispielsweise Fettsäuren oder Aminosäuren – vergären.

## 20.1 Unterscheiden im terminalen Elektronen-Akzeptor

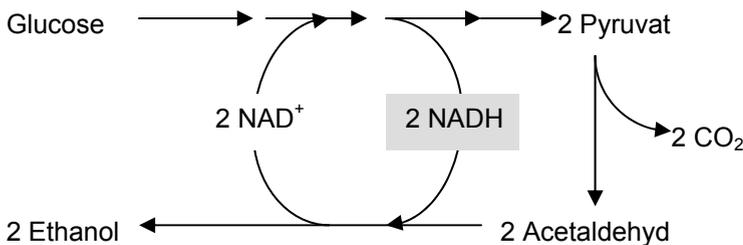
Die Hauptwege des Kohlenhydratabbaus sind bei der Atmung und bei vielen Gärungen über weite Strecken identisch. Gewöhnlich wird die Glycolyse eingesetzt, die mit der Bildung von Pyruvat abschließt. Auf der Stufe dieses  $\text{C}_3$ -Körpers trennen sich die Wege: Der oxidative (aerobe) Abbau führt, wie im vorigen Kapitel dargestellt, über den Citrat-Zyklus zur Atmungskette (vgl. Kapitel 19.5). Bei den Gärungen wird das Zwischenprodukt Pyruvat anderweitig verwendet.

Bei der glycolytischen Umformung von Kohlenhydraten ist die Dehydrierung von Aldehydgruppen (Oxidation) zur entsprechenden Carbonsäure über die Bildung des energiereichen Zwischenproduktes 1,3-bisphosphoglycerinsäure die einzige genügend exergone Reaktion, an die durch Substratkettenphosphorylierung eine ATP-Bildung aus ADP gekoppelt ist. Da  $\text{NAD}^+$  das Hauptoxidationsmittel der Glycolyse ist und bei dieser Reaktion  $\text{NADH}$  entsteht, muss das reduzierte Coenzym (Cosubstrat)

wieder reoxidiert werden, um als H-Akzeptor für den weiteren Betrieb der Glycolyse zur Verfügung zu stehen. Da jedoch die Atmungskette als Oxidationsort reduzierter Coenzyme wegfällt, kann NADH nur durch Reaktion mit einem Metaboliten, einem **organischen H-Akzeptor** aus dem Zuckerabbau, oxidiert werden. Diese reduktive Gärungsreaktion lässt jeweils das Gärprodukt entstehen, mit dem der Abbau endet, obwohl die weitere aerobe Verwertung noch sehr viel Energie freisetzen könnte.

## 20.2 Umwandlung von Pyruvat zu Ethanol – Alkoholische Gärung

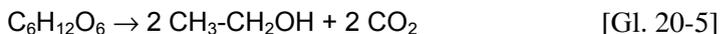
Die Regeneration von  $\text{NAD}^+$  durch Umwandlung von Pyruvat in Ethanol und  $\text{CO}_2$  ist besonders kennzeichnend für den Stoffwechsel von *Saccharomyces*-Arten (Bäcker-, Bier-, Weinhefe). Das auf dem **Embden-Meyerhof-Parnas-Weg** (Glycolyse, bei Hefen) oder dem **Entner-Doudoroff-Weg** (beispielsweise bei Bakterien der Gattung *Zymomonas*) entstandene Pyruvat wird durch Pyruvat-Decarboxylase zu Acetaldehyd decarboxyliert. Die Reaktion entspricht nur in ihrem ersten Teilschritt der oxidativen Decarboxylierung vor dem Eintritt von Acetyl-Resten in den Tricarbonsäure-Zyklus – der entstehende Acetaldehyd wird hier freigesetzt und nicht auf ein Coenzym A übertragen.



Acetaldehyd ist nun der **organische Akzeptor** für reduzierten Wasserstoff und damit für die Elektronen aus dem NADH der glycolytischen GAPDH-Reaktion. Alkoholdehydrogenase reduziert das Zwischenprodukt unter Verwendung von NADH zu Ethanol. Danach wird dieser Gärablauf auch als alkoholische (ethanolische) Gärung bezeichnet. Die Reaktion lautet mithin:



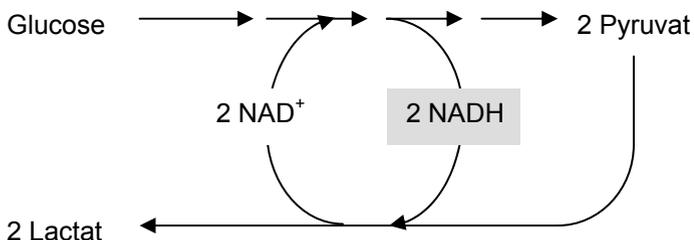
oder für die Gesamtreaktion von der Glucose zum Gärprodukt:



mit  $\Delta G^\circ = -235 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Abbau von 1 mol Glucose liefert somit nur einen Ertrag von 2 mol ATP, von der freien Energie geht somit ein Teil dissipativ als Wärme verloren.

### 20.3 Milchsäurebildung aus Pyruvat – Homolactische Gärung

Verschiedene Bakterien (vor allem *Lactobacillus*- und *Streptococcus*-Stämme), daneben aber auch Protozoen, Pilze, Algen, chlorophyllfreies Gewebe höherer Pflanzen und vor allem die tierische Muskulatur schalten bei hohem ATP-Bedarf und Sauerstoffzehrung auf diesen Stoffwechselweg um, bei dem Pyruvat nicht decarboxyliert wird, sondern direkt selbst als H-Akzeptor dient und durch **Lactatdehydrogenase** (LDH) zu Milchsäure (Lactat) reduziert wird:



Bakterien setzen Pyruvat dabei häufig zu D-Lactat um, während die Muskeln unter anaeroben Bedingungen L-Lactat bilden. Da bei dieser Gärungsform nur Milchsäure entsteht, nennt man sie auch **Reine Milchsäuregärung** (Homofermentation oder Homolactische Gärung). Im Gegensatz dazu kommen bei bestimmten Bakterien (beispielsweise bei der Gattung *Leuconostoc*) durch Verschaltung weiterer Stoffwechselwege mit der Glycolyse neben Milchsäure auch noch Ethanol und Essigsäure als Gärprodukte zustande (= **Unreine Milchsäuregärung**).

Die Bruttoreaktionsgleichung für die Reine Milchsäuregärung ist anzugeben mit:



mit  $\Delta G^\circ = -199 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wie bei der ethanolischen Gärung beschränkt sich die Energieausbeute auch in diesem Fall auf 2 ATP aus der Substratkettenphosphorylierung.

Die Milchsäuregärung ist eine lebensmitteltechnologisch äußerst wichtige Stoffwechselleistung bestimmter Mikroorganismen. Milchsäurebakterien sind an der Säuerung der Milch und damit an der Erzeugung von

Sauermilchprodukten (Jogurt, Käse) oder von Sauergemüse (Sauerkraut, Saure Gurken) beteiligt. Die Säurebildung, die erst bei pH-Werten unter 4 zum Stillstand kommt, hemmt das Wachstum konkurrierender Mikroorganismen und schließlich auch die Vermehrung der Milchsäurebakterien (negatives *feedback*). Hiermit kommt ein durchaus erwünschter Konservierungseffekt zustande.

Außer den beiden beschriebenen Gärformen sind zahlreiche weitere katabolische Reaktionswege mit Gärstoffwechsel bekannt.

## 20.4 Umschalten können – der Pasteur-Effekt

Hefezellen sind fakultativ-anaerobe Organismen. Sie können ebenso wie die Muskeln ihren Energiebedarf wahlweise über den Atmungsstoffwechsel oder durch Gärung decken und somit zwischen aerobem, oxidativen Stoffabbau und anaeroben Reaktionen umschalten. Die Hemmung der Gärung durch die Atmung (negatives *feedback*) bezeichnet man nach ihrem Entdecker als **Pasteur-Effekt**. Entscheidend ist der jeweilige Sauerstoffpartialdruck. Bei Anwesenheit von  $O_2$  verläuft der Stoffabbau ausschließlich über die Atmung; diese unterdrückt oder hemmt die Gärung vollständig. Wichtigster Regelmechanismus, der die Umschaltung besorgt, ist offenbar die allosterische Kontrolle des Enzyms Phosphofruktokinase (PFK) der Glycolyse. Durch hohe Konzentrationen an ATP (Inhibitor) wird die Aktivität des Enzyms gehemmt, obwohl es ATP als Cosubstrat benötigt. Wenn aerob kultivierte Hefezellen (oder Muskelgewebe) unter Sauerstoffmangel geraten und die Elektronentransportphosphorylierung in der Atmungskette unterbunden wird, sinkt das Konzentrationsverhältnis ATP/AMP. Dies führt dann regulativ zu einer Aktivierung der PFK, da AMP und ADP das Enzym aktivieren und das wenige noch verfügbare ATP zur Hemmung nicht mehr ausreicht. Damit wird der Stoffdurchfluss durch die Glycolyse stark beschleunigt. Die allosterisch regulierte PFK ist damit einem durch die Adenylate ATP, ADP und AMP gesteuerten Ventil vergleichbar: Unter anaeroben Bedingungen öffnet sie gleichsam alle Schleusen, bei ausreichendem oder überschüssigem ATP-Vorrat kommt es dagegen zur Schließung – oberhalb der PFK stauen sich die Metabolite an, während die nachfolgenden durch weiteren Umsatz ständig abnehmen. Daraus erklärt sich die experimentell leicht zu messende Verminderung des Glucoseumsatzes beim Übergang zu aeroben Bedingungen mit ihrem hohen ATP/ADP-Verhältnis infolge ungleich besserer Energieausbeute.

**20.5 Kontrollfragen zum Verständnis**

1. Was unterscheidet den Gärstoffwechsel von der anaeroben Atmung?
2. Kann CO<sub>2</sub> terminaler Akzeptor von Wasserstoff sein, der von einem Glycolysesubstrat stammt?
3. Bei manchen Gärformen wird Pyruvat decarboxyliert – ebenso wie bei Stoffabbau über den Citrat-Zyklus?
4. Warum ist bei Gärungen die Übertragung von gebundenem Wasserstoff auf einen organischen Akzeptor erforderlich?
5. Was versteht man unter Gärprodukten?
6. In welchem Kompartiment der Eucyten laufen die Reaktionen der Gärung ab?
7. Unterscheiden sich die Energiebilanzen bei den verschiedenen Gärformen?
8. Manche Organismen oder Gewebe können von respiratorischem auf fermentativen Stoffwechsel umschalten. Wie ist die Regulation dieses Effektes zu erklären?
9. Ist bei Gärungen die ATP-Bildung an einen Elektronentransport gekoppelt oder wie erfolgt die Gewinnung chemischer Energie?
10. Welche Alternativen zum Standardablauf der Glycolyse gibt es bei manchen Mikroorganismen?

## Zum Weiterlesen

Adam G, Luger P, Stark G (2003) Physikalische Biochemie und Biophysik. Springer, Berlin Heidelberg New York

Alberts B, Bray D, Hopkins K (2005) Lehrbuch der molekularen Zellbiologie. Wiley-VCH, Weinheim

Arroyo Camejo S (2006):Skurrile Quantenwelt. Springer, Berlin Heidelberg New York

Atkins PW (1993) Einführung in die Physikalische Chemie. Ein Lehrbuch für alle Naturwissenschaftler. VCH, Weinheim

Berg JM, Tymoczko JL, Stryer L.(2003) Biochemie. 5. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg

Beyer H, Walter W (2004):Lehrbuch der organischen Chemie. 23. Aufl. Hirzel, Stuttgart

Binder HM (1999) Lexikon der chemischen Elemente. Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten. Hirzel, Stuttgart

Bohl E (2006) Mathematik in der Biologie. Springer, Berlin Heidelberg New York

Cypionka H (2006) Grundlagen der Mikrobiologie. 3. Aufl. Springer, Berlin Heidelberg New York

Demtröder W (2005) Experimentalphysik. 4. Aufl. Springer, Berlin Heidelberg New York

Efferth T (2007) Molekulare Pharmakologie und Toxikologie. Springer, Berlin Heidelberg New York

Gierer A (1991) Die gedachte Natur. Ursprung, Geschichte, Sinn und Grenzen der Naturwissenschaft. Piper, München

- Halliday D, Resnick R, Walker J (2003) Physik. Wiley-VCH, Weinheim
- Harborne JB (1995) Ökologische Biochemie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Heldt HW (2003):Pflanzenbiochemie. 3. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Hey T, Walters P (1998) Das Quantenuniversum. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Höfling O, Waloschek P (1984) Die Welt der kleinsten Teilchen. Rowohlt, Reinbek.
- Holleman AF, Wiberg E (2003):Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Aufl. de Gruyter, Berlin
- Kaim W, Schwederksi B (2005) Bioanorganische Chemie. Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen. 4. Aufl. Teubner, Wiesbaden
- Karp G (2005):Molekulare Zellbiologie. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Kather R (2003): Was ist Leben? Philosophische Positionen und Perspektiven. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt
- Kohlrausch F (1996) Praktische Physik. 24. Aufl. Teubner, Stuttgart
- Latscha HP, Kazmeier U, Klein HA (2002): Chemie für Biologen. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Madigan MT, Martinko JM, Parker J.(2001):Brock Mikrobiologie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Meschede D, Gerthse, C(2006) Gerthsen Physik. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Nachtigall W, Wisser A (2006) Ökophysik. Plaudereien über das Leben auf dem Land, im Wasser und in der Luft. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Nelson DL, Cox MM (2001): Lehninger Biochemie. Springer, Berlin Heidelberg New York

Pfeifer H, Schmiedel, H Stannarius, R (2004) Kompaktkurs Physik. Teubner, Stuttgart

Schünemann, V. (2005) Biophysik. Springer, Berlin Heidelberg New York

Stuart HA, Klages S (2005) Kurzes Lehrbuch der Physik. 18. Aufl. Springer, Berlin Heidelberg New York

Taiz, L, Zeiger E (2000) Physiologie der Pflanzen. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg

Teuscher E, Lindequist U (1994) Biogene Gifte. Biologie, Chemie, Pharmakologie. Gustav Fischer, Stuttgart

Tipler PA., Mosca G, Pelté D (2006) Physik. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Voet D, Voet JG (2002) Biochemie. Wiley-VCH, Weinheim

Wieser W (1986) Bioenergetik. Energietransformationen bei Organismen. Thieme, Stuttgart

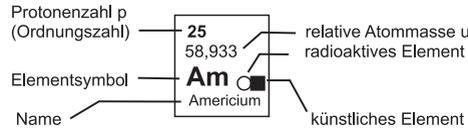
# Periodensystem der Elemente

1 IA	2 IIA	3 IIIA
---------	----------	-----------

4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB
----------	---------	----------	-----------	------------	------------

10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
-------------	----------	-----------	------------	-----------	----------	-----------	------------	-------------

1 1,008 <b>H</b> Wasserstoff	3 6,941 <b>Li</b> Lithium	4 9,012 <b>Be</b> Beryllium	11 22,999 <b>Na</b> Natrium	19 39,096 <b>K</b> Kalium	37 85,467 <b>Rb</b> Rubidium	55 132,905 <b>Cs</b> Caesium	87 223,019 <b>Fr</b> ○ Francium
	11 22,999 <b>Na</b> Natrium	12 24,305 <b>Mg</b> Magnesium	20 40,078 <b>Ca</b> Calcium	38 87,602 <b>Sr</b> Strontium	56 137,327 <b>Ba</b> Barium	88 223,019 <b>Ra</b> ○ Radium	
	19 39,096 <b>K</b> Kalium	21 44,956 <b>Sc</b> Scandium	23 50,941 <b>V</b> Vanadium	41 92,906 <b>Nb</b> Niob	73 180,947 <b>Ta</b> Tantal	105 (262) <b>Ha</b> ○ Hahnium	
	37 85,467 <b>Rb</b> Rubidium	39 88,905 <b>Y</b> Yttrium	42 95,940 <b>Cr</b> Chrom	44 101,070 <b>Ru</b> Ruthenium	74 183,940 <b>W</b> Wolfram	106 (263) <b>Sg</b> ○ Seaborgium	
	55 132,905 <b>Cs</b> Caesium	57 138,905 <b>La</b> Lanthan	43 96,906 <b>Mn</b> Mangan	45 102,905 <b>Rh</b> Rhodium	75 186,207 <b>Re</b> Rhenium	107 (264) <b>Ns</b> ○ Nielsbohrium	
	87 223,019 <b>Fr</b> ○ Francium	58-71 Lanthan- oide	46 106,420 <b>Pd</b> Palladium	47 107,868 <b>Ag</b> Silber	76 190,230 <b>Os</b> Osmium	108 (265) <b>Hs</b> ○ Hassium	
		90-103 Actinoide	48 112,411 <b>Cd</b> Cadmium	50 118,420 <b>Sn</b> Zinn	77 192,217 <b>Ir</b> Iridium	109 (266) <b>Mt</b> ○ Meitnerium	
			58-71 Lanthan- oide	51 121,760 <b>Sb</b> Antimon	78 195,080 <b>Pt</b> Platin	110 (267) <b>Ds</b> ○ Darmstadtium	
			72 178,490 <b>Hf</b> Hafnium	52 127,600 <b>Te</b> Tellurium	79 196,966 <b>Au</b> Gold	111 (268) <b>Rg</b> ○ Roentgenium	
			104 (261) <b>Rf</b> ○ Rutherfordium	53 126,904 <b>I</b> Iod	80 200,590 <b>Hg</b> Quecksilber f		
			105 (262) <b>Ha</b> ○ Hahnium	54 131,290 <b>Xe</b> Xenon g	81 204,383 <b>Tl</b> Thallium		
			106 (263) <b>Sg</b> ○ Seaborgium	82 207,200 <b>Pb</b> Blei	82 207,200 <b>Pb</b> Blei		
			107 (264) <b>Ns</b> ○ Nielsbohrium	83 208,980 <b>Bi</b> Bismut	83 208,980 <b>Bi</b> Bismut		
			108 (265) <b>Hs</b> ○ Hassium	84 208,982 <b>Po</b> ○ Polonium	84 208,982 <b>Po</b> ○ Polonium		
			109 (266) <b>Mt</b> ○ Meitnerium	85 209,982 <b>At</b> Astat	85 209,982 <b>At</b> Astat		



■ Metall □ Halbmetall □ Nichtmetall

f Element bei Zimmertemperatur flüssig  
g Element bei Zimmertemperatur gasförmig

**Hauptgruppen**  
aktuell: 1-2, 13-18  
früher: IA-VIIIA

**Nebengruppen**  
aktuell: 3-12  
früher: IB-VIIIB

2 4,002 <b>He</b> Helium g	10 18,179 <b>Ne</b> Neon g	18 39,948 <b>Ar</b> Argon g	36 83,800 <b>Kr</b> Krypton g	54 131,290 <b>Xe</b> Xenon g	86 222,017 <b>Rn</b> Radon g	Periode 1 K-Schale
5 10,811 <b>B</b> Bor	6 12,001 <b>C</b> Kohlenstoff g	7 14,006 <b>N</b> Stickstoff g	8 15,999 <b>O</b> Sauerstoff g	9 16,998 <b>F</b> Fluor g	10 18,179 <b>Ne</b> Neon g	Periode 2 L-Schale
13 26,961 <b>Al</b> Aluminium	14 28,085 <b>Si</b> Silicium	15 30,973 <b>P</b> Phosphor	16 32,066 <b>S</b> Schwefel	17 35,452 <b>Cl</b> Chlor g	18 39,948 <b>Ar</b> Argon g	Periode 3 M-Schale
28 58,693 <b>Ni</b> Nickel	29 63,546 <b>Cu</b> Kupfer	30 65,390 <b>Zn</b> Zink	31 69,723 <b>Ga</b> Gallium	32 72,610 <b>Ge</b> Germanium	33 74,921 <b>As</b> Arsen	Periode 4 N-Schale
46 106,420 <b>Pd</b> Palladium	47 107,868 <b>Ag</b> Silber	48 112,411 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,818 <b>In</b> Indium	50 118,420 <b>Sn</b> Zinn	51 121,760 <b>Sb</b> Antimon	Periode 5 O-Schale
78 195,080 <b>Pt</b> Platin	79 196,966 <b>Au</b> Gold	80 200,590 <b>Hg</b> Quecksilber f	81 204,383 <b>Tl</b> Thallium	82 207,200 <b>Pb</b> Blei	83 208,980 <b>Bi</b> Bismut	Periode 6 P-Schale
110 (267) <b>Ds</b> ○ Darmstadtium	111 (268) <b>Rg</b> ○ Roentgenium					Periode 7 Q-Schale

58-71 Lanthan- oide	58 140,115 <b>Ce</b> Cer	59 140,907 <b>Pr</b> Prasodym	60 144,240 <b>Nd</b> Neodym	61 146,915 <b>Pm</b> ○ Promethium	62 150,360 <b>Sm</b> Samarium	63 151,965 <b>Eu</b> Europium	64 157,250 <b>Gd</b> Gadolinium
90-103 Actinoide	90 232,038 <b>Th</b> ○ Thorium	91 231,035 <b>Pa</b> ○ Protactinium	92 238,269 <b>U</b> ○ Uran	93 237,048 <b>Np</b> ○ Neptunium	94 244,061 <b>Pu</b> ○ Plutonium	95 243,061 <b>Am</b> ○ Americium	96 247,070 <b>Cm</b> ○ Curium

65 158,925 <b>Tb</b> Terbium	66 162,500 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,930 <b>Ho</b> Holmium	68 167,260 <b>Er</b> Erbium	69 168,934 <b>Tm</b> Thulium	70 173,040 <b>Yt</b> Ytterbium	71 174,976 <b>Lu</b> Lutetium
97 247,070 <b>Bk</b> ○ Berkelium	98 251,079 <b>Cf</b> ○ Californium	97 252,082 <b>Es</b> ○ Einsteinium	97 257,095 <b>Fm</b> ○ Fermium	97 258,098 <b>Md</b> ○ Mendelevium	97 259,100 <b>No</b> ○ Nobelium	97 260,105 <b>Lr</b> ○ Lawrencium