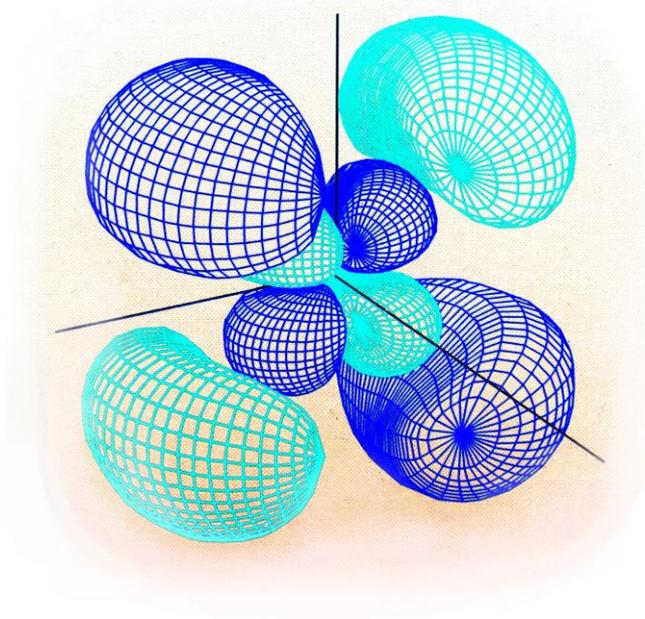
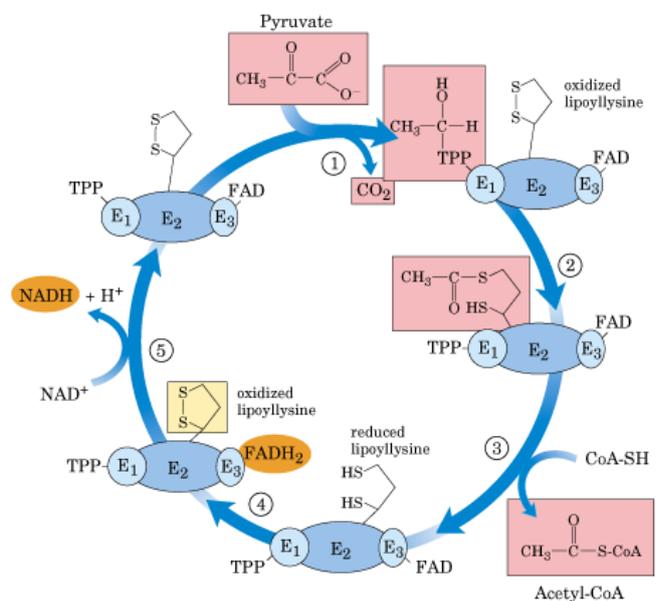


# Quantenchemie



# Biochemischer Stoffwechsel



k1	2
k2	5
k3	8
k4	11
k5	14
k6	17
k7	20
k8	23
k9	26
k10	29
k11	32
Grafiken_zu_Quantenchemie1	35
Grafiken_zu_Quantenchemie2	37
Berechnung des konjugierten Pi-Systems von Karotin	40
Komplexe	41
Übungsblatt Hybridisierung	44
Übungsblatt Konstruktion von MO's	45
Stoffwechsel	46
Arbeitsblätter-Stoffwechsel	63
NADH	69
Bilderbuch	70

## Kapitel 1: Von den Anfängen der Quantentheorie

Seit den Arbeiten von Faraday, Maxwell und Hertz zwischen 1836 und 1888 wurde die Ausbreitung des Lichtes als eine Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen verstanden. Licht zeigt die für Wellen typischen Eigenschaften der Interferenz und Beugung.

Im Jahr 1900 zeigte Max Planck, dass das Licht auch gequantelt (portioniert) ist. Er konnte das Strahlungsspektrum, welches ein schwarzer Körper bei unterschiedlichen Temperaturen abstrahlte nur dann erklären, wenn er annahm, dass Licht in Energiebündeln abgestrahlt wurde. Die Energie dieser Bündel war proportional zur Lichtfrequenz. Er führte den Proportionalitätsfaktor  $h$  ein, welcher heute als Planck'sche Konstante oder Planck'sches Wirkungsquantum bekannt ist und den Wert  $6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$  besitzt. Als Formel:

$$E=h \cdot f$$

( $f$ =Frequenz, manchmal auch als  $\nu$  (griech.  $\nu$ ) geschrieben)

Einstein nahm diese Idee auf und vermochte mit ihr 1905 den sog. Photoeffekt zu erklären. Er nannte die Energiebündel Lichtpfeile, heute allgemein als Photonen bekannt.

Mit den Arbeiten von Planck und Einstein tat sich ein Widerspruch zu der historischen Betrachtungsweise des Lichts auf, der bis heute nicht geklärt ist. Licht besitzt je nach der Art der Untersuchung Wellencharakter oder Teilchencharakter. Dieses Verhalten wird mit dem Begriff Welle-Teilchen Dualismus versehen. Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass sogar einzelne Photonen (Lichtteilchen) sich wie Wellen verhalten und sich den Gesetzmässigkeiten der Interferenz unterwerfen. Da für Interferenz die Überlagerung von mindestens zwei Wellenzügen erforderlich ist, bleibt nur der Schluss, dass das Photon als Welle reist, die sich aufteilen kann, dass es aber bei einer Messung auch als Teilchen erscheinen kann. Der wahrscheinliche Ort des Auftretens kann mit Hilfe der Wellenphysik berechnet werden.

Die beim Photon gemachten Erfahrungen brachten den französischen Physiker Louis de Broglie 1924 dazu in seiner Doktorarbeit zu postulieren, dass auch ein Teilchen mit Masse, wie das Elektron, Wellencharakter haben könnte. Experimentelle Beweise dafür gab es dannzumal noch nicht. 1927 zeigten Davisson und Germer, dass ein an einem Einkristall gestreuter Elektronenstrahl auch ein Interferenzmuster erzeugte. 34 Jahre später gelang es Jönsson das Interferenzmuster des Elektronenstrahls auch am Doppelspalt zu erzeugen und damit die

Analogie zu den Eigenschaften der Photonen zu demonstrieren. 1999 zeigten Arndt und Zeilinger, dass auch Moleküle aus 60 C-Atomen Wellencharakter aufweisen können. Die Annahme von de Broglie hat sich also als richtig erwiesen: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beliebiger massehaltiger und bewegter Teilchen kann mit Hilfe einer dem Teilchen zugeordneten Materiewelle berechnet werden. Die Welle selbst hat keine physikalische Bedeutung. Gemäss de Broglie gilt dabei:

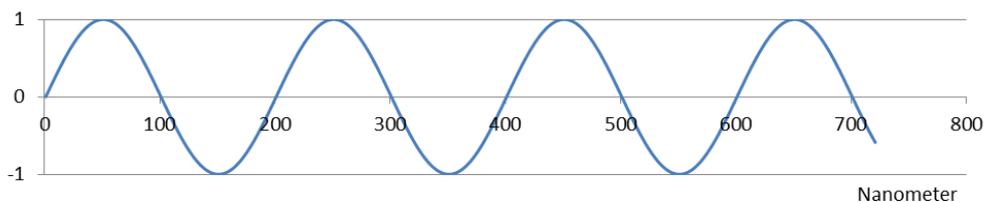
$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p}$$

( $\lambda$ =Wellenlänge,  $m$ =Masse,  $v$ =Teilchengeschwindigkeit,  $p$ =Impuls)

Hier setzt nun die Quantenchemie an: Sie ordnet den Elektronen eine Materiewelle zu und untersucht deren Verhalten im Anziehungsbereich des Kerns. Damit können Wahrscheinlichkeiten über das Auftreten von Elektronen an bestimmten Orten in einem Atom angegeben werden.

### Fragen zu Kapitel 1

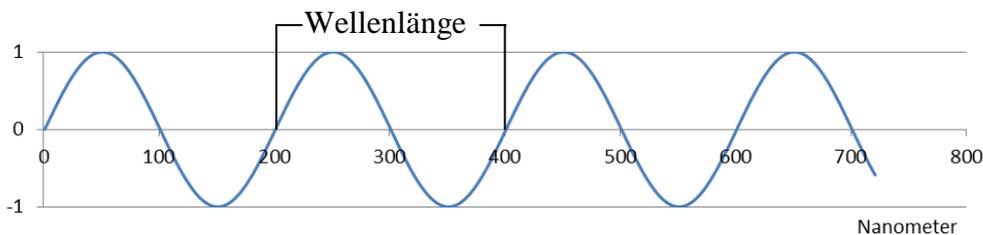
1. Bei der folgenden Welle soll es sich um eine elektromagnetische Welle handeln



- Wie gross ist die Wellenlänge dieser Welle in Metern?
2. Was ist eine Amplitude und wie gross ist sie bei der Welle aus Aufgabe 1?
3. Die Welle unter Aufgabe 1. hat Lichtgeschwindigkeit ( $3 \cdot 10^8$  m/s). Sie legt also in der Sekunde den Weg von  $3 \cdot 10^8$  m zurück. Die Wellenlänge (Länge einer Schwingung) in Metern wurde in 2. berechnet. Wie gross ist ihre Frequenz [Schwingungen/s]?
4. In 3. haben Sie soeben eine wichtige Beziehung hergeleitet:  $f = v/\lambda$  oder  $\lambda = v/f$ . Ersetzen Sie  $f$  durch  $E/h$  (aus  $E=h \cdot f$ ) und danach  $E$  durch  $m \cdot c^2$  (aus  $E=m \cdot c^2$ ). Welche Erkenntnis erhalten sie mit  $v=c$ ?
5. Berechnen Sie die Wellenlänge eines Elektrons mit 5 % Lichtgeschwindigkeit ( $0.15 \cdot 10^8$  m/s)?
6. Welche Auswirkungen hätte eine zusätzliche Beschleunigung des Elektrons (grössere kinetische Energie) auf dessen Wellenlänge? Stimmt das mit den Erkenntnissen aus der Wellentheorie überein?

## Antworten zu Kapitel 1

1.



Die Wellenlänge ist der Abstand zwischen zwei Wellenbergen oder zwischen zwei Wellentälern und umfasst eine ganze Schwingung, in diesem Fall 200 nm. 1 nm ist  $10^{-9}$  m, somit beträgt die Wellenlänge  $200 \cdot 10^{-9}$  m oder  $2 \cdot 10^{-7}$  m.

2. Als Amplitude wird die max. Auslenkung vom Nullwert (Ruhelage der Schwingung) bezeichnet, sie hier hat sie den Wert 1. Auf die Einheit der Amplitude wird nicht eingegangen. 1 m ist  $10^9$  nm (oder 1 nm ist  $10^{-9}$  m). Sie legt also  $3 \cdot 10^8 \cdot 10^9 = 3 \cdot 10^{17}$  nm zurück.

3. In einer Sekunde legt die Welle  $3 \cdot 10^8$  m zurück. Die Wellenlänge ist  $2 \cdot 10^{-7}$  m. Der Quotient aus den beiden Werten ergibt die Anzahl Schwingungen pro Sekunde:  $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} / 2 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  oder Hz.

4. Mit  $f = E/h$  und  $v = c$  erhält man:

$$\lambda = c \cdot h / E.$$

Mit  $E = m \cdot c^2$ :

$$\lambda = (c \cdot h) / (m \cdot c^2) \text{ oder gekürzt: } \lambda = h / (m \cdot c)$$

Das ist die Gleichung von de Broglie für ein Photon. De Broglie konnte zeigen, dass die Gleichung für alle bewegten Massen gilt, auch wenn sie nicht Lichtgeschwindigkeit haben.

5. Die Wellenlänge kann mit der Formel von de Broglie berechnet werden:  $\lambda = h / (m \cdot v)$

Mit  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Js (Joule mal Sekunden)

$m = 9.1 \cdot 10^{-31}$  kg und  $v = 0.15 \cdot 10^8$  m/s

erhält man  $0.48 \cdot 10^{-11}$  m. Der Durchmesser eines Wasserstoffatoms liegt bei  $1 \cdot 10^{-10}$  m. Die de Broglie-Wellenlänge des Elektrons liegt also in der Größenordnung eines Atomdurchmessers. Dies ist eine Voraussetzung für das Auftreten von Quanteneffekten, wie das nächste Kapitel zeigen wird.

6. Bei grösserer Geschwindigkeit wird die Wellenlänge kürzer, die Frequenz wird grösser. Wellen mit kurzen Wellenlängen gelten als energiereicher als solche mit langen.

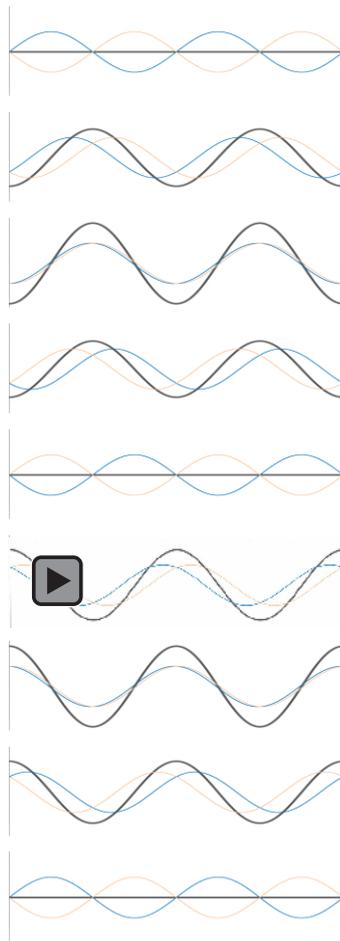
## Kapitel 2: Fortschreitende und stehende Materiewellen

Die Theorie von de Broglie und die darauf basierenden nachfolgenden Experimente haben gezeigt, dass bewegte Materie häufiger dort anzutreffen ist, wo ihre zugeordnete Materiewelle grosse Auslenkungen hat. Genauer: Die Wahrscheinlichkeit ein Elektron an einem bestimmten Ort anzutreffen ist proportional zum Quadrat der maximalen Auslenkung (Amplitude) seiner Materiewelle an diesem Ort. Der Satz gilt im Prinzip für alle bewegten Körper. Wenn die Folgeerscheinungen der der Materie zugeordneten Welle wie Brechung, Interferenz und dergleichen erkennbar werden sollen, muss die Materiewelle mit ihrer Umgebung wechselwirken können. Die beteiligten Körper in der Umgebung der Materiewelle müssen dazu in der Grössenordnung der Wellenlänge sein. Ein analoges Beispiel:

Ein sehr kleiner Felsen in der Brandung des Meeres kann von den Wellen so umlaufen werden, dass hinter dem Felsen der Wellengang unvermindert spürbar ist. Ist der Fels ein ganzes Gebirge, ist das Meer dahinter ruhig. Dass Wellen auf der anderen Seite auftreffen, ist auf der Leeseite des Gebirges grösstenteils nicht merkbar. Erst wenn der Fels die Grössenordnung der Wellen hat, tritt ein Schattenraum auf, der aber von gebeugten Wellen durchwandert wird. Es findet eine nicht vernachlässigbare Interaktion zwischen Welle und Hindernis statt.

Auch Materiewellen offenbaren sich nur, wenn sie auf geeignet angeordnete Körper stossen. Die Materiewelle eines sich mit normaler Geschwindigkeit bewegenden Menschen z.B. ist so kurzweilig, dass sich keine Effekte an den alltäglichen Hindernissen bemerkbar machen. Die Wellenlänge der Materiewellen von Elektronen hingegen liegt in der Grössenordnung eines Atomdurchmessers. In diesem System, in dem die Materiewelle des Elektrons jeweils an den Atomgrenzen zur Umkehr gezwungen wird, kann oder muss die Materiewelle Interferenz zeigen. Die resultierenden Auslenkungen geben dann Auskunft darüber, wie häufig und wo die Elektronen angetroffen werden können.

Wenn ein Wellenzug an einer Wand reflektiert wird und danach über die nachfolgenden Wellenberge und -täler zurückläuft, sind die Bedingungen für die Bildung einer sogenannten stehenden Welle gegeben. Aus der Wellenphysik ist bekannt, dass zwei sich überlagernde (interferierende) Wellenberge sich zu einem grösseren Wellenberg addieren, die Täler hingegen zu einem tieferen Tal. Ein Wellenberg und ein Wellental mit gleicher Frequenz und Auslenkung löschen sich aus. In der untenstehenden Bildfolge kreuzen sich eine nach rechts laufende und eine nach links laufende Welle.



Von Bild zu Bild bewegen sich die beiden Wellen um  $1/8$  der Wellenlänge vorwärts.

Die dunkelgrau eingefärbte Welle entsteht durch Addition der Auslenkungen der beiden sich kreuzenden Wellen.

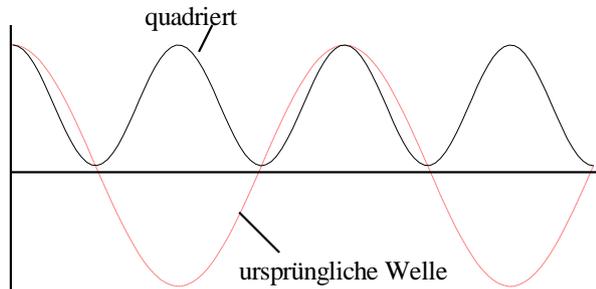
Auffallend ist, dass die dunkelgraue Welle nicht fortschreitet. Die Orte, in denen die dunkelgraue Welle nie eine Auslenkung besitzt nennt man Knoten, die Gebiete zwischen zwei Knoten nennt man Schwingungsbäuche. Die Schwingungsbäuche verändern sich im Takt der Schwingungsfrequenz. Würden die betrachteten Wellen zwei interferierende Materiewellen darstellen, wäre die Materie nie an den Knotenstellen anzutreffen, jedoch relativ häufig an den Orten grosser Auslenkung. Stehende Wellen ergeben sich nicht nur aus zwei sich kreuzenden Wellen, sondern auch aus einem einzigen Wellenzug, wenn dieser an einer Wand reflektiert wird und über sich selbst zurückläuft.

### Fragen zu Kapitel 2

1. Zeichnen Sie ungefähr das Quadrat der stehenden Welle im dritten Bild der neunteiligen Sequenz. Annahme: Die Amplitude sei 1.
2. Ein Mensch, der 50 kg wiegt, geht in einem Raum mit einer Geschwindigkeit von 5 m/s hin und her. Wie gross ist seine zugehörige Materiewellenlänge? (Nach de Broglie)
3. Wie langsam müsste sich der Mensch bewegen, damit die zugehörige Materiewellenlänge gerade die Länge des Zimmers (10 m) erreicht.
4. Unter der Annahme, dass der Mensch sich nur geradlinig hin und her bewegt, und dass sich dabei eine stehende Welle mit Knoten an den Zimmerwänden bildet, an wievielen Orten im Zimmer dürfte er dann nie anzutreffen sein? (mit der Wellenlänge aus 3.)
5. Ein Atomdurchmesser sei etwa  $10^{-10}$  m. Die stehende Welle des Elektrons hätte dieselbe Länge. Wie schnell wäre demzufolge dieses Elektron?
6. Wo hat eine stehende Welle am meisten, wo am wenigsten Energie gespeichert?

## Antworten zu Kapitel 2

1.



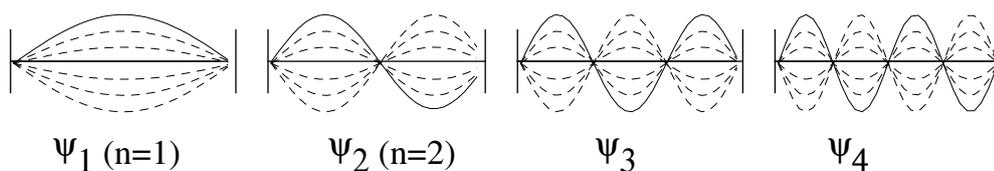
1. Schreibt man der Amplitude den (willkürlichen) Wert 1 zu, ergibt sich auch für das Quadrat der Welle die maximale Auslenkung 1. In grober Näherung kann man sagen, dass bei der Quadrierung alle negativen Auslenkungen der Welle positive Werte erhalten und die Welle sonst wenig verändert wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem bestimmten Ort ist proportional zum Quadrat der maximalen Auslenkung der Materiewelle an diesem Ort. Dank der Quadratur erhält man nur sinnvolle, positive Wahrscheinlichkeiten.
2. Nach de Broglie beträgt die Wellenlänge einer Materiewelle  $\lambda = h/(m \cdot v)$ . Mit  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Js,  $m = 50$  kg und  $v = 5$  m/s erhält man eine Wellenlänge von  $2.65 \cdot 10^{-36}$  m. Das ist ungefähr 26 Zehnerpotenzen kleiner als ein Atomdurchmesser. Kein Wunder also, dass die Materiewelle des Menschen keinen Einfluss auf den Alltag dieses Menschen hat
3. Wird die Gleichung von de Broglie (s. 2.) nach  $v$  aufgelöst, erhält man  $v = 6.626 \cdot 10^{-34} / (50 \cdot 10) = 1.32 \cdot 10^{-36}$  m/s. Um das Zimmer zu durchqueren würde dieser Mensch also  $10 / 1.32 \cdot 10^{-36} = 7.57 \cdot 10^{36}$  Sekunden brauchen. Das sind  $2.4 \cdot 10^{29}$  Jahre. Das ist erheblich mehr als das Alter des Universums.
4. An drei Orten. An Knotenstellen beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit 0. An beiden Zimmerwänden ist je ein Knoten. Weil im Zimmer eine ganze Wellenlänge (1 Berg, 1 Tal) Platz findet gibt es noch einen Knoten in der Mitte des Zimmers.
5. Wird die Gleichung von de Broglie nach  $v$  aufgelöst (s. 2./3.) erhält man mit Masse  $e^- = 9.1 \cdot 10^{-31}$  kg und der Wellenlänge  $\lambda = 10^{-10}$  m eine Geschwindigkeit von 7.28 Mio m/s. Das sind etwa 2.4 % der Lichtgeschwindigkeit ( $3 \cdot 10^8$  m/s), ein realistischer Wert.
6. Dort, wo überhaupt Schwingungen auftreten: In den Schwingungsbäuchen. Ist die Schwingung gerade bei der grössten Auslenkung, ist die Energie als Energie der Lage gespeichert. Beim Durchgang durch die Nulllinie als kinetische Energie.

### Kapitel 3: Eindimensionale stehende Wellen

In der klassischen Physik wird das Elektron als gewöhnliches Teilchen betrachtet, welches den Gesetzen der Mechanik gehorcht. In der quantenchemischen Betrachtungsweise wird zuerst einmal die dem Elektron zugehörige Materiewelle berechnet. Dann wird das Verhalten dieser Materiewelle im Anziehungsfeld des Atomkerns oder der Atomkerne untersucht. Es handelt sich hier immer um stehende Wellen, welche durch ihre Auslenkungen am Ort  $x$  Rückschlüsse auf die Wahrscheinlichkeit ein Elektron an diesem Ort im Atom anzutreffen zulassen. Wie die Elektronen von einem Ort zum anderen gelangen, ist ungeklärt. Es geht nun in erster Linie einmal darum anhand des einfachsten Falles von stehenden Wellen, den eindimensionalen stehenden Wellen, deren Verhalten und Eigenschaften genauer zu untersuchen. Die gewonnenen Erkenntnisse können dann auf die etwas komplizierteren zwei- und dreidimensionalen stehenden Wellen übertragen werden.

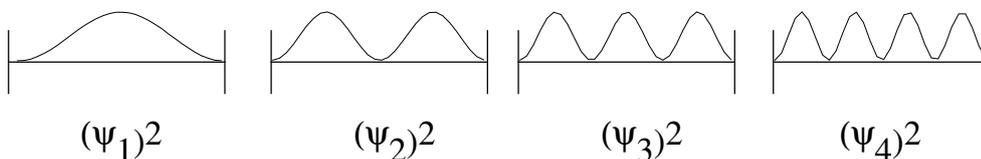
Eindimensionale stehende Wellen lassen sich sehr schön mittels eines Gummibandes darstellen, welches an zwei Punkten befestigt und an einem Ende zum Schwingen angeregt wird. Die erzeugten Wellen laufen über das Gummiband zum gegenüberliegenden Befestigungspunkt, werden dort reflektiert und laufen über den nachfolgenden Wellenzug zurück. Das sind genau die Bedingungen, welche zu stehenden Wellen führen können. Durch die Befestigungspunkte des Gummibandes sind bereits zwei Knoten vorgegeben. Weitere Knoten können sich aber nur gleichmässig über das Band verteilen, wenn ein Vielfaches der halben Wellenlänge genau auf dem Band Platz hat. Ansonsten entsteht eine chaotisch fortschreitende Welle. Im Extremfall löscht sich die Welle gleich selber aus.

Eine stehende Welle kann durch eine Schwingungsfunktion  $\psi$  (griech. Psi, Symbol für eine stehende Welle) beschrieben werden. In dieser Funktion enthalten sind die Bandlänge  $L$  und die Anzahl Wellenberge und -täler in der Schwingung  $n$ . Bei gleicher Bandlänge unterscheiden sich die Wellenfunktionen nur durch den Faktor  $n$ . Die einfachste mögliche Schwingung besitzt den Wert  $n=1$ , dann folgen die Schwingungen mit  $n=2$ ,  $n=3$  usw.



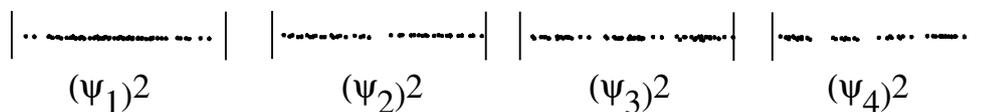
(Die durchgezogene Linie stellt einen möglichen Schwingungszustand mit grösstmöglicher Auslenkung dar. Die gestrichelten Linien zeigen, wie die Linie (Gummiband) schwingt.)

Stellen wir uns anstelle des Gummibandes eine Materiewelle vor, so würde das Quadrat der Materiewelle Auskunft geben über die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen an einem bestimmten Ort auf der Strecke zwischen den beiden Enden der Schwingung anzutreffen. Auf der nächsten Bildsequenz sind die Quadrate der oben mit durchgezogenen Linien gezeichneten Schwingungen gezeichnet:



Je grösser nun die Auslenkung an einem bestimmten Ort auf der Strecke zwischen den beiden Befestigungspunkten ist, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt genau an diesem Ort anzutreffen. Mit einem Gedankenexperiment können wir diese Tatsache verdeutlichen:

Wir stellen uns einen Photoapparat vor, mit dem wir die Strecke z.B. 50 mal photographieren. Je höher die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens an einem bestimmten Ort auf der Strecke ist, desto öfters sollte man es an diesem Ort photographieren können. Zur besseren Uebersicht werden die 50 Bilder übereinandergelagert. Es gibt dann für die zuvor erwähnten Schwingungen folgende Bilder:

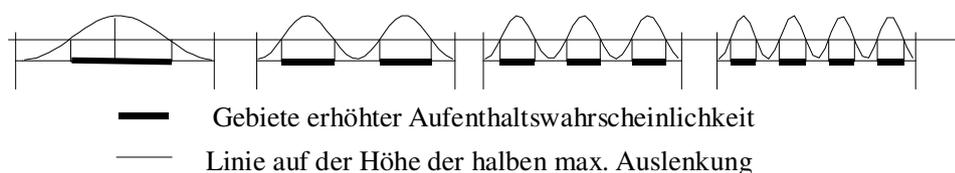


### Fragen zu Kapitel 3

1. Was bedeutet es für ein Elektron, wenn dessen Materiewelle eine Wellenlänge hat, welche im zur Verfügung stehenden Raum keine stehende Welle bilden kann?
2. Welche Bedeutung hat der griechische Buchstabe  $\Psi$ ?
3. Markieren Sie auf den Schwingungstrecken der eindimensional stehenden Wellen diejenigen Gebiete, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit mehr als  $1/2$  des Quadrats der Amplitude beträgt.
4. Wird in der Quantenchemie das Elektron nicht mehr als Teilchen, sondern als elektromagnetische Welle betrachtet?
5. Wo könnte man in unserer makroskopischen Umgebung stehende Wellen beobachten?
6. Welche der Schwingungsfunktionen  $\Psi_1 - \Psi_4$  ist die Energiereichste?

### Antworten zu Kapitel 3

1. Das Quadrat der Auslenkung an einem bestimmten Ort ist ein Mass für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an diesem Ort. Wellen mit Wellenlängen, welche die Bedingungen für stehende Wellen nicht erfüllen überlagern sich in geschlossenen Räumen so, dass sie sich selber auslöschen. Das Elektron hat keine stehende Welle und damit auch keine Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.
2. Der Buchstabe  $\Psi$  symbolisiert eine Wellenfunktion. Er steht stellvertretend für eine mögliche stehende Welle. Die rechts daneben geschriebenen Indizes beschreiben die Anzahl Wellenberge und -täler.
- 3.



Durch eine dicke schwarze Linie sind die Gebiete eingezeichnet, in denen sich die Elektronen mit einer bestimmten Mindestwahrscheinlichkeit (hier  $1/2$  des Amplitudenquadrates) aufhalten. Auch der Begriff "Elektronenschale" beruht auf dieser Darstellung mit genau definierten Grenzen. In Wirklichkeit hat eine Elektronenschale keine festen Grenzen, genau gleich wie im oben gezeichneten Fall die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in Richtung der Knotenpunkte langsam gegen Null auslaufen.

Durch die Darstellung von Gebieten mit erhöhter Aufenthaltswahrscheinlichkeit erreicht man eine bessere Uebersicht, vorallem wenn es um die Darstellung von komplizierteren Wellenfunktionen geht.

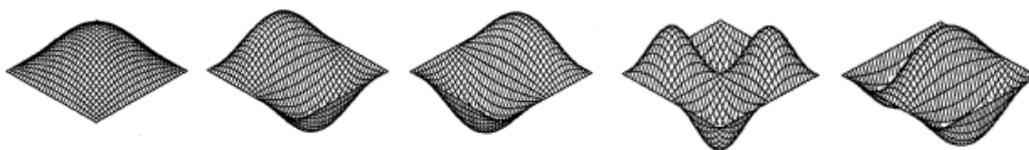
4. Nein! Das Elektron bleibt ein Teilchen im klassischen Sinn, nur lässt sich seine Bewegung nicht mit den Newton'schen Gesetzen der Mechanik vorbestimmen. Zu jedem Körper, der eine Masse hat, lässt sich eine Materiewelle bestimmen. Wenn die Wellenlänge in den Bereich der sich dem Körper in den Weg stellenden Hindernisse gerät, verliert der Körper die Möglichkeit sich an beliebigen Orten aufzuhalten. Das ist in der Regel dann der Fall, wenn der Körper entweder sehr klein oder sehr langsam ist. Je schneller und je grösser der Körper ist, desto weniger manifestieren sich die quantentheoretischen Eigenschaften. In diesem Sinn ist die Newton'sche Mechanik nur ein Sonderfall der allgemein gültigen Prinzipien der Quantentheorie.
5. Zum Beispiel an einer Hafenummauer, wo Wellen reflektiert werden und über die nachfolgenden Wellenzüge zurücklaufen. Die entstehenden stehenden Wellen werden oft "Kabelwasser" genannt.
6. Bei  $\Psi_4$ . Auf der selben Strecke hat es am meisten Wellenberge und Wellentäler, also ist die Frequenz am grössten. Je grösser die Frequenz, desto energiereicher ist die Schwingung. (vgl. Kapitel 1)

## Kapitel 4: Zwei und dreidimensionale stehende Wellen

So wie schwingende Linien eindimensionale stehende Wellen bilden, können schwingende Flächen zweidimensionale stehende Wellen ausbilden. Eine solche schwingende Fläche kann zum Beispiel ein gespanntes Trommelfell sein. Gedanklich einfacher zu erfassen ist ein Trommelfell, das in einem quadratischen Rahmen eingespannt ist. Im Unterschied zur schwingenden Linie gibt es aber keine Knotenpunkte mehr, dafür Knotenlinien. Solche Knotenlinien sind sicher einmal die vier Seiten des Trommelrahmens, denn dort ist die Auslenkung immer Null. Bei der einfachsten möglichen Schwingung schwingt die Mitte des Trommelfells auf und ab. Legt man gedanklich ein  $x/y$ -Koordinatensystem durch die Trommel kann man einen Schwingungsbauch in  $x$ -Richtung, sowie in  $y$ -Richtung erkennen. Diese Schwingungsfunktion erhält das Symbol  $\Psi_{11}$  (Eins, Eins) weil in beiden Richtungen ein Schwingungsbauch vorkommt. Die Schwingung entspricht der Schwingung  $\Psi_1$  einer eindimensionalen stehenden Welle.

Wiederum sind weitere stehende Wellen möglich, wenn in den beiden Raumrichtungen ein Vielfaches der halben Wellenlänge auf der zur Verfügung stehenden Strecke Platz findet. Weil nun die Zahl der Wellenberge/-täler in beiden Raumrichtungen variieren kann, treten mehrere stehende Wellen gleicher Energie auf. Sie werden als entartete Schwingungen bezeichnet.

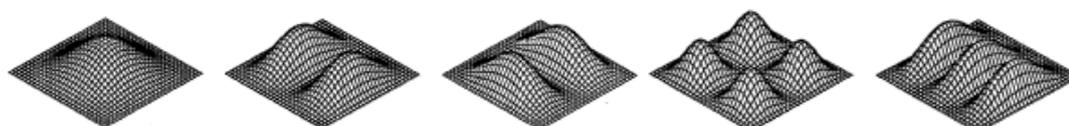
In der folgenden Bildsequenz sind die ersten fünf möglichen Schwingungen eines quadratischen Trommelfells dargestellt.



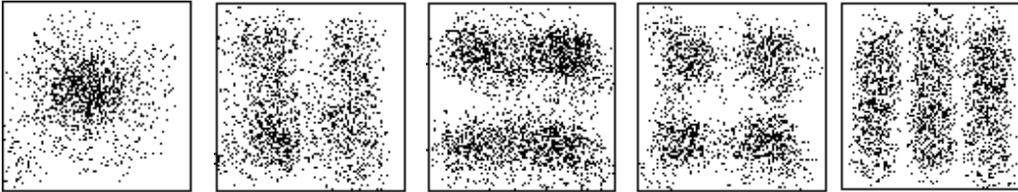
(entartete Schwingungen)

Es handelt sich um die Schwingungsfunktionen  $\Psi_{11}$ ,  $\Psi_{21}$ ,  $\Psi_{12}$ ,  $\Psi_{22}$ ,  $\Psi_{31}$ . (Die Indizes geben die Anzahl Berge bzw. Täler in der  $x$ -Richtung und in der  $y$ -Richtung wieder.) Es fällt auf, dass entartete Schwingungen auftreten, d.h. sie haben die gleichen Schwingungsfrequenzen, aber die Anzahl der Berge/Täler auf den beiden Achsen sind vertauscht.

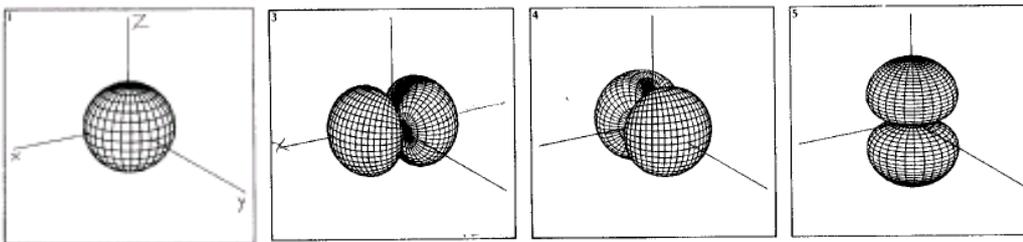
Auch diese Schwingungsfunktionen lassen sich quadrieren, wodurch alle Täler zu Bergen werden:



Für zweidimensionale Materiewellen lassen sich daraus wiederum die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eines Teilchens ableiten. Uebersetzt in eine Punktedichteverteilungsgrafik ergibt sich für die fünf Schwingungsfunktionen folgendes Bild:



Es gibt auch dreidimensionale stehende Wellen. Es sind räumliche Schwingungen, welche nicht zwischen zwei Punkten (eindimensionale Schwingung) und nicht zwischen vier Seitenlinien (zweidimensionale Schwingung), sondern zwischen den sechs Seiten eines Würfels schwingen. Weil man zur grafischen Darstellung von Wellen jeweils eine Dimension zur Darstellung der Amplitude braucht, lassen sich schwingende Räume nicht mehr zeichnen. Sehr schön darstellen lassen sich aber die daraus abgeleiteten Gebiete mit einer gewissen Mindestaufenthaltswahrscheinlichkeit; die folgende Bildsequenz enthält die vier einfachsten räumlichen Schwingungen:

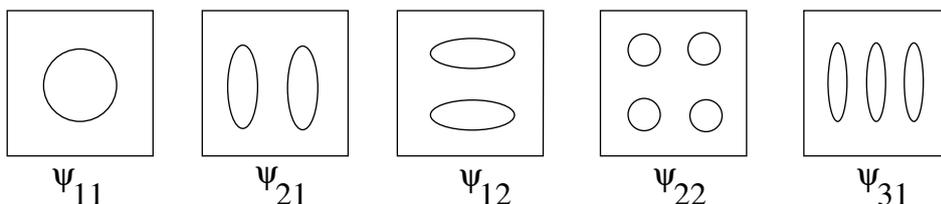


### Fragen zu Kapitel 4

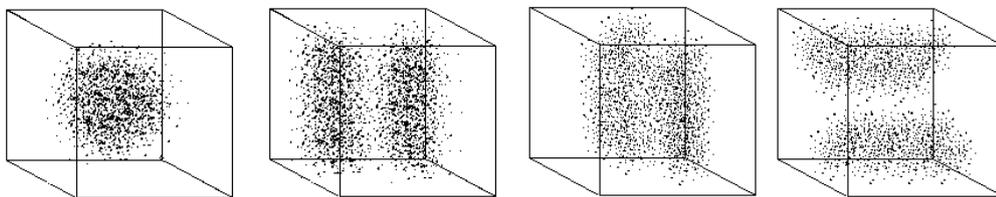
1. Zeichnen Sie fünf Quadrate und darin ungefähr diejenigen Gebiete, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten mehr als  $1/2$  des Amplitudenquadrates der fünf einfachsten 2-D Schwingungen betragen.
2. Zeichnen sie vier Würfel mit den Punktedichten der vier einfachsten dreidimensionalen Wellen.
3. Zählen Sie bei den vier einfachsten räumlichen Wellen die Anzahl Schwingungsbäuche in den drei Raumrichtungen  $x, y, z$ . Welche Indizes haben die dazugehörigen Wellenfunktionen  $\Psi$ ?
4. Die schwingungslosen Orte (Knoten) von eindimensionalen stehenden Wellen sind punktförmig. Welcher Art sind sie bei zwei- und dreidimensionalen stehenden Wellen?
5. Wieviele entartete Schwingungen der Funktion  $\Psi_{211}$  existieren?
6. Wo kann man dreidimensional schwingende Wellen beobachten?

## Antworten zu Kapitel 4

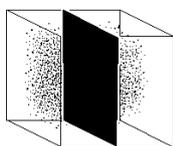
1.



2.



3. Im ersten Würfel trifft man in x-Richtung auf ein Gebiet mit erhöhter Punktedichte. D.h. die Wellenfunktion muss in dieser Richtung einen Berg oder ein Tal haben, der erste Index ist 1. Weil die Wellenfunktion kugelsymmetrisch ist gilt dies auch für die beiden anderen Raumrichtungen. Die Wellenfunktion hat also das Symbol  $\Psi_{111}$ . Im zweiten Würfel stösst man in x-Richtung auf zwei Gebiete mit erhöhter Punktedichte, in den beiden anderen Raumrichtungen nur auf je ein Gebiet. Die Wellenfunktion hat das Symbol  $\Psi_{211}$ . Im dritten Würfel treten die beiden Gebiete mit erhöhter Punktedichte in der y-Richtung auf, darum das Symbol  $\Psi_{121}$ . Der vierte Würfel hat in z-Richtung zwei Gebiete mit erhöhter Punktedichte d.h.  $\Psi_{112}$ .
4. Wie in Kapitel 4 bereits gesagt wurde handelt es sich bei zweidimensionalen stehenden Wellen um Knotenlinien. Bei dreidimensionalen stehenden Wellen sind es folglich Knotenflächen. Solche Knotenflächen sind einmal die sechs Seitenflächen des Würfels. Im Fall der Wellenfunktion z.B. kommt dazu eine vertikale Knotenfläche mitten durch den Würfel:

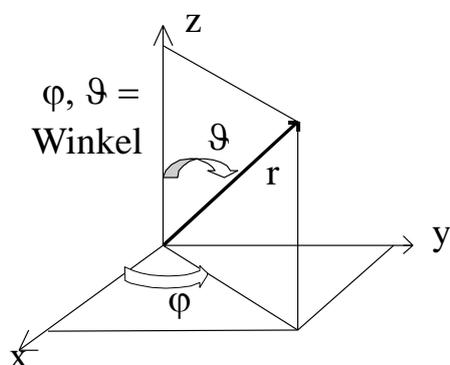


5. Wie aus 2. folgt sind es total 3. Nämlich  $\Psi_{211}$ ,  $\Psi_{121}$ , und  $\Psi_{112}$ .
6. Solche Wellen sind nicht beobachtbar. Es wären schwingende Räume. Weil wir nur dreidimensional sehen können, können wir zwar den Raum sehen aber nicht noch wie er schwingt, dazu braucht es die vierte Dimension.

## Kapitel 5: Quantenzahlen

Dreidimensionale Materiewellen können nur dann existieren, wenn in allen drei Raumrichtungen eine ganze Anzahl Wellenberge/-täler ( $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ ) im gegebenen Raum Platz finden. Die Zahlen der Auslenkungen pro Raumrichtung sind als Faktoren in der Wellenfunktion  $\Psi$  enthalten und werden neben dem Symbol  $\Psi$  durch Indizes angegeben. Wenn man einen oder mehrere dieser Indizes um 1 erhöht oder verkleinert, erhält man eine neue Funktion, welche wiederum eine mögliche stehende Welle darstellt. Jede dieser stehenden Materiewellen hat eine ganz bestimmte Energie, die von der Frequenz der Welle abhängt (Kap. 1) und damit auch von den drei Zahlen  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$ . Die Wellen können also nur ganz bestimmte Energiebeträge annehmen. Die Energiebeträge sind gequantelt (portioniert).  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  werden Quantenzahlen genannt.

Weil der Atomkern einen kugelsymmetrischen Raum für die Materiewellen der Elektronen aufspannt und nicht einen kubischen, ist das kartesische xyz-Koordinatensystem für die Beschreibung der Wellenfunktionen nicht geeignet. Man behilft sich stattdessen mit den Kugelkoordinaten  $r$ ,  $\vartheta$  (kleines Theta) und  $\varphi$  (kleines Phi).



Anstelle der von den kartesischen Koordinaten abhängenden Quantenzahlen  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  treten die Quantenzahlen  $n_r$ ,  $n_\varphi$ ,  $n_\vartheta$ . In der Quantenchemie verwendet man Einbuchstabencodes für die drei Quantenzahlen:  $n$  für  $n_r$  (Hauptquantenzahl),  $l$  für  $n_\varphi$  (Drehimpulsquantenzahl) und  $m$  für  $n_\vartheta$  (magnetische Quantenzahl). Während

die Quantenzahlen  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  in einem kubischen Raum die jeweilige Anzahl Schwingungsbäuche in Richtung einer Koordinatenachse angeben, ist die Interpretation von  $n$ ,  $l$  und  $m$  nicht mehr so leicht möglich. In  $n$  ist der Abstand der grössten Auslenkung der Welle vom Kern enthalten. Je grösser  $n$  ist, desto entfernter ist der Ort grösster Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons vom Kern. Die Funktionen mit  $n = 1, 2, 3$  usw. werden allgemein als Schalen K, L, M usw. bezeichnet. Die Nebenquantenzahl  $l$  bezieht sich auf die Form der Schalen,  $m$  auf deren Orientierung zur  $z$ -Achse.

Dreidimensionale stehende Wellen in einem gegebenen würfelförmigen Kasten sind relativ einfach zu berechnen. Der zur Verfügung ste-

hende Raum ist für alle Frequenzen mit den verschiedenen Quantenzahlen derselbe. Die Verhältnisse im Atom sind komplizierter, weil Elektronen mit hohen Hauptquantenzahlen (höhere Energie) mehr Raum beanspruchen als Elektronen mit niedrigen Quantenzahlen.

Der Physiker Schrödinger (Nobelpreis 1933) stellte eine Gleichung auf, mit der man atomare Wellenfunktionen herleiten kann. Das Resultat ist eine ganze Palette von Wellenfunktionen  $\Psi_{nlm}$ , die sich alle durch mindestens eine Quantenzahl voneinander unterscheiden. Es sind stehende Materiewellen von Elektronen. An Orten mit grosser Auslenkung sind die Elektronen mit höherer Wahrscheinlichkeit anzutreffen. Solche Gebiete werden oft auch Orbitale genannt. Alle Orbitale mit ähnlicher Energie (enthaltend Elektronen mit ähnlichem Abstand vom Kern, gleicher Hauptquantenzahl  $n$  aber evtl. unterschiedliche  $l$  und  $m$ ) bilden zusammen eine Elektronenschale.

Tabelle 5 enthält die aus den atomaren Wellenfunktionen abgeleiteten Darstellungen der Orte mit erhöhten Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeiten der Hauptquantenzahlen  $n=1$  bis  $n=4$  mit der neuen Notation  $\Psi_{nlm}$ . Auf andere Darstellungsmöglichkeiten der atomaren Wellenfunktionen wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

### Fragen zu Kapitel 5

1. Arbeiten Sie mit der Tabelle 5. Wie verändern sich die Orte mit grösster Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit zunehmender Hauptquantenzahl  $n$ ?
2. T5: Wie drückt sich die Nebenquantenzahl  $l$  im räumlichen Aussehen der Orbitale aus? (Was haben Orbitale mit gleichem  $l$  (teilweise) gemeinsam?)
3. T5: Was haben Orbitale mit  $m = 0$  gemeinsam.
4. T5: Welche Werte können die Quantenzahlen annehmen? Sind sie voneinander abhängig? Machen Sie eine geordnete Aufstellung der Quantenzahlen und finden Sie allfällige Gesetzmässigkeiten heraus. Welche  $l$  sind bei gegebenem  $n$  möglich, welche  $m$  bei gegebenem  $l$ ?
5. Könnte man den Platzbedarf eines Elektrons mit grossem  $n$  mit dem Platzbedarf eines hochfliegenden Satelliten vergleichen?
6. Eine L-Schale ( $n=2$ ) setzt sich aus vier verschiedenen Orbitalen zusammen, die sich in den Quantenzahlen  $l$  und  $m$  unterscheiden. Die Orbitale haben mit Ausnahme von  $\Psi_{100}$  wenig Ähnlichkeit mit dem einfachen Kugelschalenmodell. Warum darf man die vier trotzdem als zu einer L-Schale zugehörend bezeichnen?

## Antworten zu Kapitel 5

- Die Orte grösster Aufenthaltswahrscheinlichkeit entfernen sich mit zunehmender Hauptquantenzahl vom Kern. Es gibt zwar auch bei hohen Hauptquantenzahlen Orte erhöhter Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe, doch sind die äusseren Räume wesentlich ausgedehnter. Der mittlere Abstand der Elektronen vom Kern wird grösser.
- $l = 0 \rightarrow$  Kugelschalen  
 $l = 1 \rightarrow$  Elektronendichte Räume entlang einer Achse  
 $l = 2 \rightarrow$  Elektronendichte Räume entlang von zwei Achsen usw.  
 (Stimmt nicht in jedem Fall) Allgemein: Orbitale mit gleichem  $l$  haben entfernt ähnliches Aussehen.
- Alle Orbitale mit  $m = 0$  sind rotationssymmetrisch bezüglich der z-Achse. Bei Orbitalen mit  $m \neq 0$  ist keine Rotationssymmetrie um die z-Achse vorhanden.

4.

n	l	m
1	0	0
2	0	0
	1	1
	1	0
3	1	-1
	0	0
	1	1
	1	0
	1	-1
	2	2
	2	1
	2	0
	2	-1
2	-2	

Allgemein:

- Die nebenstehende Tabelle zeigt, dass mit zunehmendem  $n$  immer mehr  $l$  möglich sind. Allerdings kann  $l$  nie grösser als  $n-1$  sein.
- $m$ :  $m$  darf betragsmässig nicht grösser als das zugehörige  $l$  sein. Es sind aber negative Zahlen möglich. Auch hier gilt: mit zunehmendem  $l$  sind immer mehr unterschiedliche  $m$  möglich.

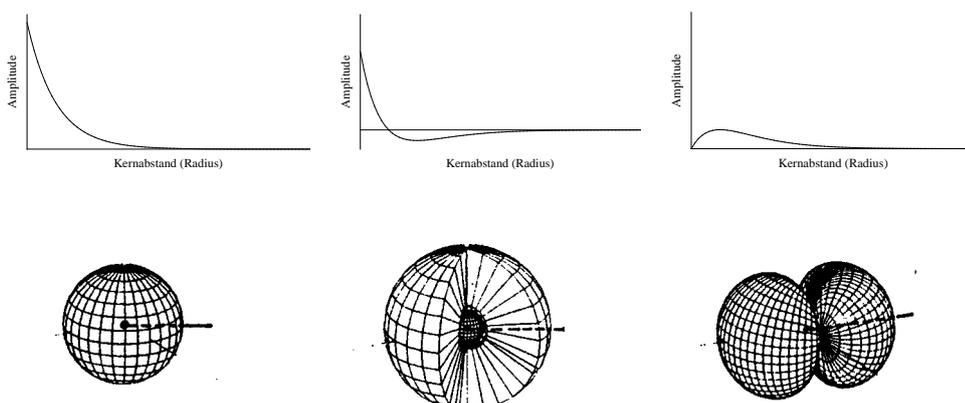
- In gewissem Sinn schon, solange man sich bewusst ist, dass Elektronen nicht um den Kern kreisen. Ein grosses  $n$  bedeutet zugleich eine hohe Energie. Hochfliegende Satelliten schießt man mit viel Energie in den Orbit, wo sie in grosser Entfernung mit entsprechend grossem Bahnradius die Erde umkreisen. Die hohe Energie (potentielle und kinetische) ermöglicht einen Aufenthalt weit weg vom Anziehungspunkt Erde.
- Es ist bekannt, dass die Elektronen einer Elektronenschale alle ähnlich stark gebunden sind und ähnlich grosse mittlere Abstände vom Kern haben. Weil sich der Abstand zum Kern nur in der Hauptquantenzahl  $n$  ausdrückt, gehören alle Elektronen mit gleichem  $n$  zur selben Elektronenschale, auch wenn nur das  $l=0$  Orbital dem konventionellen Kugelschalenmodell entspricht.

## Kapitel 6: Atomare Wellenfunktionen

Der Einfachheit halber werden Orbitale oder Wellenfunktionen häufig nicht mit  $\Psi_{100}$  oder ähnlich bezeichnet, sondern mit einer speziellen Kurzbezeichnung. Dabei wird die Hauptquantenzahl vorangestellt, gefolgt von einem kleinen Buchstaben für die Drehimpulsquantenzahl. s steht für die Drehimpulsquantenzahl 0, p für 1, d für 2 und f für die Drehimpulsquantenzahl 3. Das  $\Psi_{100}$ -Orbital wird somit als 1s-Orbital bezeichnet. In T5 sind die Kurzschreibweisen aufgeführt. Dort sind auch die Bezeichnungen für die magnetischen Quantenzahlen ersichtlich, welche aber meist weggelassen werden.

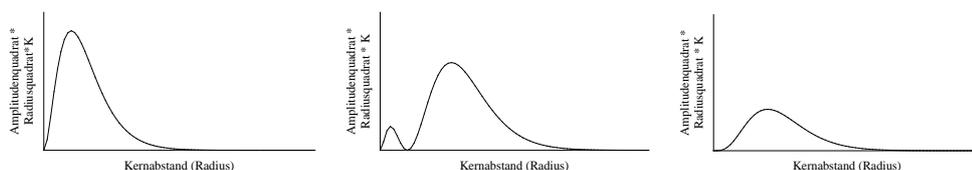
Kugelschalendarstellungen von Räumen mit erhöhter Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit basieren auf quadrierten Wellenfunktionen und eignen sich sehr schön zur Veranschaulichung der Orbitale. Sie sind aber nicht geeignet wenn z.B. die Resultate von Ueberlagerungen von Wellenfunktionen zweier verschiedener Atome abgeschätzt werden sollen. In solchen Fällen ist es wichtig zu wissen, welche Auslenkungen Berge und welche Täler sind. Zu diesem Zweck können die Kugelschalen zum Beispiel mit Farben oder Mustern versehen werden, welche auf die ursprünglichen Amplituden hinweisen.

Oft wird aber zur besseren Uebersicht auf die dreidimensionale Darstellung verzichtet. Es kann stattdessen eine eindimensionale Darstellung der Wellenfunktion gewählt werden, welche aber abhängig ist von den beiden Raumwinkeln  $\varphi$  (Phi) und  $\vartheta$  (Theta). Das bedeutet konkret: Bei einem ausgewählten konstant gehaltenen Raumwinkelpaar  $\varphi$  und  $\vartheta$  wird die Amplitude als Funktion des Abstandes vom Kern gezeichnet. Diese auf eine Dimension reduzierten Wellenfunktionen folgen aus der Schrödingergleichung und sind im Prinzip die Grundlage für alle anderen Darstellungen der Orbitale. Den Orbitalen 1s, 2s und 2p liegen z.B. folgende winkelabhängige Wellenfunktionen zugrunde. (Die Linie durch die Kugelschalen zeigt an, bei welchen Raumwinkeln die Funktionen gezeichnet wurden.)



Erstaunlich ist die Tatsache, dass die Amplitude im Abstand 0 vom Kern bei den 1s und 2s Orbitalen nicht Null ist, was bedeuten würde, dass auf der Kernoberfläche eine hohe Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit herrscht! Dieser Befund bedarf einer Erklärung.

Wir nehmen zuerst an, dass der Kern im Vergleich mit der Elektronenhülle unendlich klein ist. Von diesem unendlich kleinen Punkt aus verlaufen strahlförmig die Abszissen der eindimensionalen Wellenfunktionen bei allen möglichen Raumwinkeln. Quadriert man nun die Wellenfunktionen erhält man die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeiten auf einem dieser Strahlen, nicht aber diejenige in einer Kugelschale in einem bestimmten Abstand vom Kern. Das Volumen dieser Kugelschalen nimmt mit zunehmendem Kernabstand zu und ist in unendlich kleinem Abstand vom punktförmigen Kern gleich Null. Will man also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einer Kugelschale in einem bestimmten Abstand vom Kern darstellen, muss man die Wellenfunktion zuerst quadrieren und dann mit dem Faktor  $4\pi r^2$ , welcher der Grösse der Kugelschale Rechnung trägt, multiplizieren. Beim Abstand  $r$  gleich Null wird dieser Faktor Null und damit auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im oder am Kern.

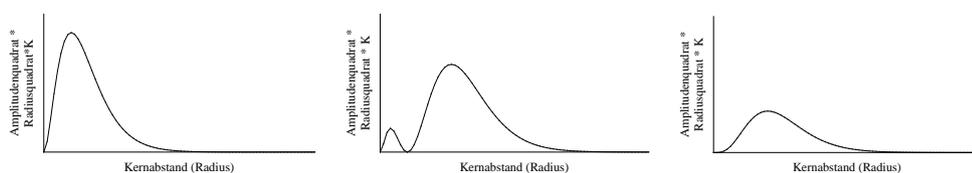


## Fragen zu Kapitel 6

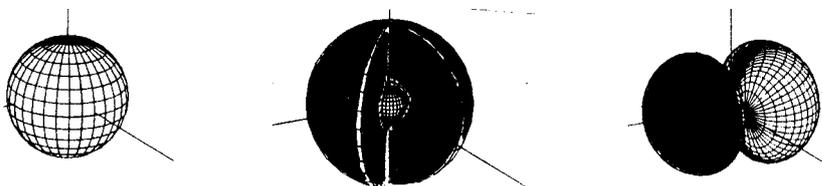
1. Welche Kurzbezeichnung hätte das Orbital  $\Psi_{32}$ ?
2. Wieviele entartete 4d-Orbitale gibt es?
3. Markieren Sie in den Grafiken der quadrierten Wellenfunktionen ungefähr diejenigen Gebiete, welche in diesem Kapitel als Kugelschalen gezeichnet wurden.
4. Färben Sie in den in diesem Kapitel gezeichneten Kugelschalen von  $\Psi_{100}$ ,  $\Psi_{200}$  und  $\Psi_{210}$  die Kugelschalen, welche aus Tälern hervorgegangen sind, schwarz ein.
5. Kommt ihnen der Faktor  $4\pi r^2$  aus der Mathematik irgendwie bekannt vor? Wenn ja in welchem Zusammenhang?
6. Wie gross wäre der Kern in Wirklichkeit auf den oben gezeichneten Abszissen? (Mit Hilfe von L2, Chemie im Grundlagenfach)

## Antworten zu Kapitel 6

1. Es handelt sich um ein 3d-Orbital. Die Ausrichtung der Orbitale im kartesischen x,y,z-Koordinatensystem kann zusätzlich in Form von Indizes angegeben werden. Diese Angaben würden den magnetischen Quantenzahlen entsprechen. z.B.  $2p_y$  für das p-Orbital, welches rotationssymmetrisch bezüglich der y-Achse ist. Die Verhältnisse werden ab den d-Orbitalen komplizierter und sind hier ohne Belang.
2. Die entarteten d-Orbitale unterscheiden sich in ihren magnetischen Quantenzahlen. Nach Frage 4, Kapitel 5, können die magnetischen Quantenzahlen betragsmässig höchstens den Wert der Drehimpulquantenzahl annehmen, allerdings sind negative Werte möglich. Mit  $l=2$  (d-Orbital) darf  $m=2,1,0,-1,-2$  sein. Es gibt 5 entartete d-Orbitale. Die fünf Orbitale sind ebenfalls in T5 dargestellt.
- 3.



4.

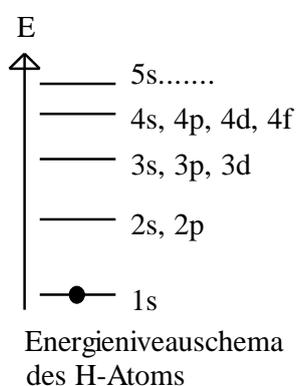


Aus Tabelle 7 kann abgeleitet werden, dass die beiden Schwingungsbäuche in den p-Orbitalen gerade entgegengesetzte Auslenkungen haben. Man muss sich die Schwingung im p-Orbital ähnlich wie eine Schwingung einer Kinderschaukel vorstellen. Geht es auf der einen Seite hinauf, so geht es auf der anderen Seite hinunter.

5. Mit  $4\pi r^2$  kann die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius  $r$  berechnet werden. Eine Kugelschale kleiner Dicke hat ungefähr das Volumen  $4\pi r^2$  mal die Dicke. Wenn Kugelschalen gleicher Dicke verglichen werden, ist das Volumen nur abhängig von der Oberfläche der Schale. Man kann mit  $4\pi r^2$  dem Volumen der Kugelschale bei der Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit Rechnung tragen.
6. Nach L2 beträgt der Durchmesser des Kerns ca.  $1/10000$  des Atomdurchmessers. Auf der Abszisse von 3 cm wären das gerade 0.003 mm, also nicht sichtbar  $>0$ .

## Kapitel 7: Der Aufbau der Elektronenhülle

Legt man an eine mit Wasserstoff gefüllte Glasröhre eine Hochspannung an, beginnt das Gas darin zu leuchten. Eine Analyse des abgegebenen Lichtes ergibt, dass sich um ein Licht handelt, das aus Farben ganz spezifischer Wellenlängen zusammengesetzt ist. Es handelt sich also nicht um ein kontinuierliches Spektrum. Die abgestrahlte Energie ist gequantelt. Heute weiss man, dass diese Energiebeträge den Energieunterschieden zwischen den verschiedenen Orbitalen im Wasserstoffatom entsprechen. Wie kommt das?



Von den drei Quantenzahlen  $n, l$  und  $m$  sagt einzig  $n$  etwas über den Abstand des Elektrons zum Atomkern aus. Je grösser dieser Abstand ist, desto grösser ist auch die Energie des Elektrons (kinetische und potentielle Energie). In Einelektronenteilchen wie H-Atomen ist die Energie des Elektrons nur von  $n$  abhängig. Die relative energetische Lage der Orbitale wird in sogenannten Energieniveauschemen festgehalten. In diesen Schemen werden die Energieniveaus der Orbitale als waagrechte Striche ge-

zeichnet, die energetisch höheren oben, die niederenergetischen unten. Das Elektron im Wasserstoffatom besetzt normalerweise das tiefstmögliche Energieniveau (Grundzustand) des 1s-Orbitals, weil alle Systeme nach dem energieärmsten Zustand streben. Durch geeignete Energiezufuhr kann das Elektron angeregt werden, wobei es höher liegende Niveaus besetzt. Es verbleibt aber in der Regel nicht lange in diesem Zustand, denn es trachtet immer danach durch Energieabgabe den Grundzustand einzunehmen. Es "hüpft" dann wie auf einer Leiter die Sprossen hinunter und überspringt auch eine oder mehrere Sprossen, wobei es jeweils einen Energiebetrag, der der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus entspricht, in Form von elektromagnetischer Strahlung abgibt. Liegt die Wellenlänge im sichtbaren Bereich, leuchtet der Stoff. Bei Kenntnis der Energie (Wellenlänge) des abgestrahlten Lichts können die Energiedifferenzen zwischen den Niveaus berechnet werden. Man kann also die relative Energie der Orbitale messen.

In Mehrelektronenteilchen schirmen Elektronen in kernnahen Orbitalen die Kernladung gegen aussen ab. Von dieser Abschirmung sind die verschieden geformten Orbitale unterschiedlich stark betroffen. Daher hängt bei Mehrelektronenteilchen die Energie der Orbitale auch von der Drehimpulsquantenzahl  $l$  ab. In der 1., 2. und 3. Periode lautet die Reihenfolge innerhalb einer Hauptquantenzahl:  $s < p < d$ . Die energetische

Reihenfolge der Orbitale der Atome ab der 4. Periode kann aus der Grafik 6 im Anhang herausgelesen werden.

Die Wellenfunktionen von Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden, sonst beschreibt die Funktion dasselbe Elektron. Trotzdem können sich in einem Orbital maximal zwei Elektronen (ein Elektronenpaar) aufhalten. Wie ist das möglich?

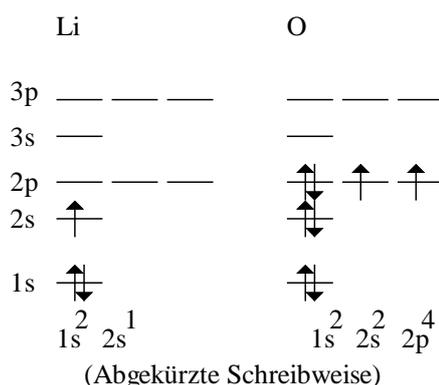
Nicht erwähnt wurde bisher eine vierte Quantenzahl, die Spinquantenzahl  $s$ .  $s$  kann die Werte  $1/2$  und  $-1/2$  annehmen. Behelfsmässig darf man sich darunter links- und rechtsherum drehende Elektronen vorstellen. Die Drehrichtung wird mit einem auf- oder abwärts gerichteten Pfeil symbolisiert.

Die Regeln zum Aufbau einer Elektronenhülle lauten wie folgt:

1. Elektronen besetzen die energieärmsten ihnen zugänglichen Orbitale.
2. Gleichwertige Orbitale werden zuerst einfach besetzt, bevor sich Elektronen in einem Orbital paaren.

Die Energieniveauschemen von zwei ausgewählten Atomen sehen dann folgendermassen aus:

Li hat ein doppelt besetztes  $1s$  und ein einfach besetztes  $2s$ -Orbital. Bei O ist das  $2s$ - und ein  $2p$ -Orbital voll besetzt, die beiden anderen  $2p$ -Orbitale nur zur Hälfte. Das sind total 6 Elektronen in der L-Schale.

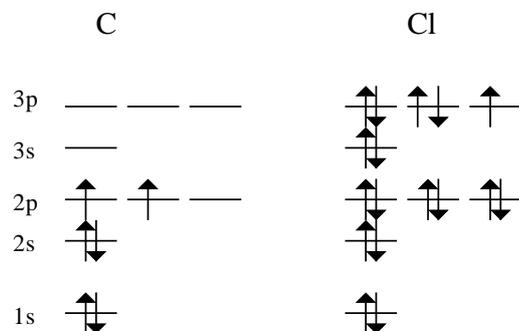


### Fragen zu Kapitel 7

1. Zeichnen Sie die Energieniveauschemen von Kohlenstoff- und Chloratomen und besetzen Sie sie mit den Elektronen.
2. Benennen Sie mit Hilfe der Grafik 6 die Elektronenkonfiguration des Elementes Iod (OZ 53) in der abgekürzten Schreibweise.
3. Warum werden gleichwertige Orbitale zuerst einfach besetzt bevor Elektronenpaare gebildet werden?
4. Unter welchen (energetischen) Umständen könnte es für ein Elektron entgegen den Regeln energetisch sinnvoller sein, ein nächst höheres Orbital einfach zu besetzen, statt sich in einem Orbital zu paaren?
5. Bei welchen Elementen ist die Bedingung in Frage 4. erfüllt?
6. Was ist beim hier eingeführten Modell über den Aufbau der Elektronenhülle neu im Vergleich mit dem alten Modell?

## Antworten zu Kapitel 7

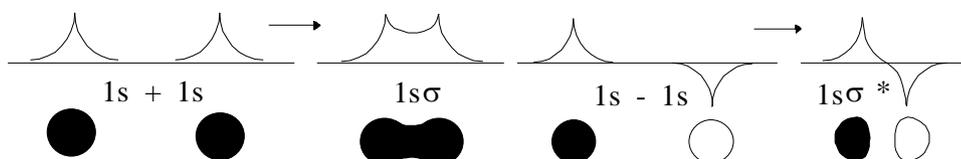
1.



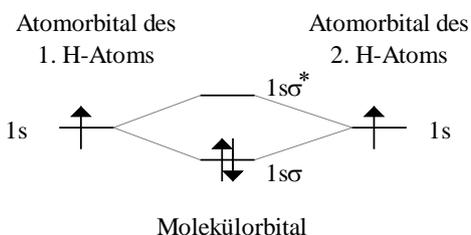
2. Aus der Grafik 6 ist ersichtlich, dass nach dem 4d-Orbital nicht etwa das 4f-, sondern das 5s-Orbital folgt. Somit hat Iod die folgende Elektronenkonfiguration:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$
3. Alle Systeme streben nach einem Energieminimum. Weil eine Elektronenpaarung etwas Energie benötigt, ist eine Einfachbesetzung der Orbitale energetisch günstiger. (Die Abstossungskräfte sind zwischen den Elektronen in einfach besetzten Orbitalen kleiner als zwischen Elektronen, die sich im gleichen Orbital befinden.)
4. Die Paarungsenergie muss grösser sein als die Energiedifferenz zum nächsten unbesetzten Orbital. In diesem Fall ist es für das Elektron energetisch günstiger das nächsthöhere Orbital allein zu besetzen.
5. Bei den Nebengruppenelementen. Darum wurden sie auch im Periodensystem von den Hauptgruppenelementen abgetrennt Ihre Energieniveaus liegen teilweise so nahe beieinander (Grafik 6), dass die Orbitale ohne jede Regelmässigkeit gefüllt sind. Elemente, die im PSE nebeneinanderstehen, können völlig unterschiedliche Elektronenkonfigurationen aufweisen. Weil innenliegende Schalen nur zum Teil gefüllt sind, erreichen diese Elemente meistens keine Edelgaskonfiguration durch Abgabe der Valenzelektronen. Bei so viel Unregelmässigkeit versagen unsere bisherigen einfachen Modelle, so dass wir bei Nebengruppenelementen bezüglich Reaktionsverhalten keine Vorhersagen treffen können.
6. Eine Elektronenschale ist nicht homogen, sondern unterteilt in energetisch unterscheidbare Orbitale. Die Orbitale weisen zum Teil sehr sonderbare Formen auf und sind nur in einigen Fällen tatsächlich Kugelschalen.

## Kapitel 8: Die chemische Bindung

Das Zustandekommen einer Bindung soll am einfachsten Molekül, dem  $H_2$ -Molekül erklärt werden. Gesucht ist eine Wellenfunktion, die eine stehende Welle im Anziehungsfeld von zwei Kernen beschreibt. Eine Lösung der Schrödingergleichung ist die Linearkombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen. Das bedeutet für  $H_2$ , dass sowohl  $1s + 1s$  als auch  $1s - 1s$  Lösungen darstellen. Die stehenden Elektronenwellen von zwei Atomen können bei Annäherung der beiden Atomkerne also positiv oder negativ miteinander interferieren. Die Überlagerung von zwei Atomorbitalen führt zu einem Molekülorbital:



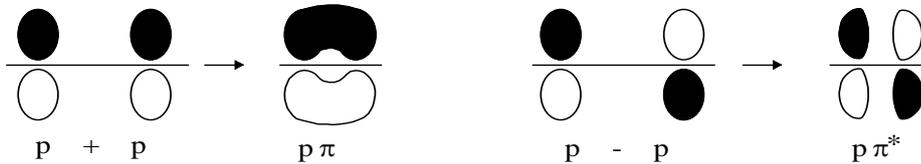
Im Molekülorbital ist die Elektronendichte zwischen den Kernen gegenüber isolierten Atomen erhöht. Diese erhöhte negative Ladungsdichte bindet beide Kerne. Im Fall der negativen Interferenz ist die Elektronendichte zwischen den Kernen erniedrigt, wodurch sich die beiden blossgelegten Kerne abstoßen. Im ersten Fall entsteht aus den  $1s$  Atomorbitalen das bindende  $1s\sigma$ -Molekülorbital (aus  $s$  werden  $\sigma$ - (Sigma) Molekülorbitale, aus  $p$  werden  $\pi$ -Molekülorbitale). Es liegt energetisch tiefer als die einzelnen Atomorbitale, weil die Elektronen zwischen den Kernen weniger potentielle Energie besitzen. Im zweiten Fall entsteht das antibindende (abstoßende)  $1s\sigma^*$ -Orbital. Das Korrelationsdiagramm (Diagramm, das die Wechselbeziehung zwischen den Atomorbitalen darstellt) sieht dann folgendermassen aus:



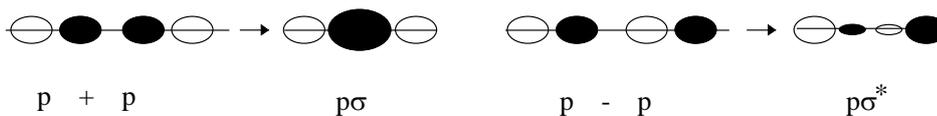
Die Molekülorbitale werden nach den Regeln in Kap. 7 besetzt. Je mehr sich die beiden Atomorbitale überlappen können, desto grösser ist der Energieunterschied zwischen den bindenden und den antibindenden Orbitalen. Einer zu grossen Überlappung der

beiden Atomorbitale sind durch die abstoßenden Kräfte zwischen den Kernen Grenzen gesetzt. Die Bindungslänge ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen grösstmöglicher Überlappung und Kern-Kern Abstoßung.

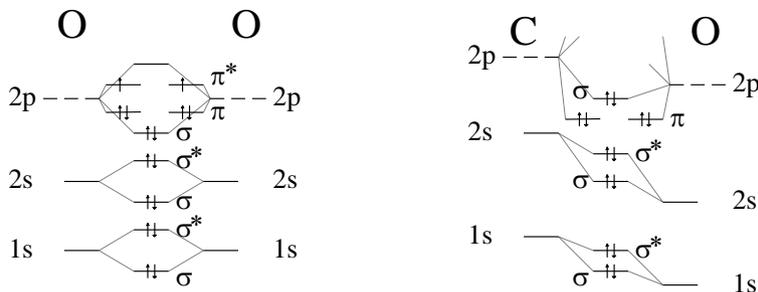
p-Orbitale können auf zwei verschiedene Arten überlappen. Die senkrecht zur Achse Kern-Kern stehenden kombinieren zu  $p\pi$  bzw.  $p\pi^*$ -Orbitalen:



p-Orbitale, die auf der Verbindungsachse Kern-Kern liegen, kombinieren zu  $p\sigma$  bzw.  $p\sigma^*$ -Orbitalen:



Ihre Energie ist oft tiefer als diejenige der  $\pi$ -Orbitale, weil die Überlappung besser ist. Generell können nur Orbitale mit gleicher Symmetrie (in gleicher Richtung liegende Rotationsachsen) kombiniert werden. Je kleiner die Energieunterschiede (Unterschiede in der Frequenz) sind, desto besser ist die Überlappung. In Tabelle 7 sind mögliche Kombinationen zusammengefasst. Nachfolgend sind die experimentell ermittelten Korrelationsdiagramme für die beiden Moleküle  $O_2$  und CO qualitativ dargestellt.



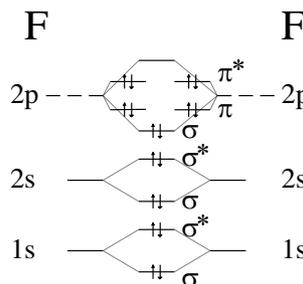
### Fragen zu Kapitel 8

1. Warum gibt es keine Moleküle  $He_2$  (gleiche Orbitalfolge wie  $H_2$ )?
2.  $F_2$  hat dieselbe Orbitalfolge wie  $O_2$ . Welches Orbital bildet die Einfachbindung im Fluormolekül?
3. Warum spielen für die Bindung hier nur die Valenzorbitale eine Rolle?
4. Warum gibt es jeweils zwei  $p\pi$  aber nur ein  $p\sigma$  Orbital?
5. Ist eine Dreifachbindung dreimal so stark wie eine Einfachbindung?
6. Existiert im Sauerstoffmolekül eine gewöhnliche Doppelbindung?

### Antworten zu Kapitel 8

1. Jedes Heliumatom besitzt 2 Elektronen,  $\text{He}_2$  hätte also total 4 Elektronen. Wenn die Molekülorbitalreihenfolge dieselbe ist wie beim Wasserstoffmolekül, müssen die zwei zusätzlichen Elektronen das  $1\sigma^*$ -Orbital besetzen. Dieses Orbital ist antibindend oder abstossend und zwar in gleicher Masse wie das  $1\sigma$ -Orbital bindend ist. Die bindenden und antibindenden Kräfte kompensieren sich gegenseitig, so dass gesamthaft keine Kraft wirkt, welche die beiden Edelgaskerne zusammenhält.

2. Im  $\text{F}_2$ -Molekül kompensieren sich alle bindenden und anibindenden Orbitale bis auf das  $2p\sigma$ -Orbital. Die Einfachbindung im Fluormolekül ist also ein  $\sigma$ -Molekülorbital aus zwei sich überlappenden  $2p$ -Atomorbitalen der beiden Fluoratome.



3. Weil es zu jedem tiefer liegenden bindenden Orbital ein entsprechendes besetztes antibindendes Orbital gibt, das die Bindungskräfte kompensiert. Nur die Elektronen aus ungefüllten Valenzschalen haben die Möglichkeit mehr bindende als antibindende Orbitale zu besetzen und so eine Bindung herbeizuführen. Insofern ist die Quantenchemie übereinstimmend mit dem früher erwähnten Modell, wonach für Voraussagen der Molekülstruktur nur die Valenzelektronen in Betracht gezogen werden müssen

4. Es gibt drei  $p$ -Orbitale, die alle senkrecht aufeinander stehen. In einem  $x,y,z$ -Koordinatensystem liegen sie auf den drei Koordinatenachsen. Nur eine dieser Koordinatenachsen kann sich im Fall einer Bindung mit der Verbindungsachse Kern-Kern decken. Die darauf liegenden  $p$ -Orbitale formen eine  $\sigma$ -Bindung. Die beiden anderen  $p$ -Orbitale stehen senkrecht dazu und formen zwei  $\pi$ -Bindungen.

5. Nein. Am Beispiel des  $\text{CO}$ -Moleküls (Kap. 8) sieht man, dass die Dreifachbindung aus zwei  $\pi$ - und einer  $\sigma$ -Bindung zusammengesetzt ist. Da die Bindungsarten unterschiedlich stark sind, kann die Summe der drei Bindungsstärken nicht das Dreifache einer  $\sigma$ - oder einer  $\pi$ -Bindung sein.

6. Nein. Das Korrelationsdiagramm zeigt, dass es sich um eine Dreifachbindung handelt, bei der ein bindendes  $\pi$ -Orbital durch zwei halbbesetzte  $\pi^*$ - kompensiert wird. Die Zweifachbindung ist im Grunde genommen eine  $3 - 2 \cdot 1/2$ -fach Bindung.

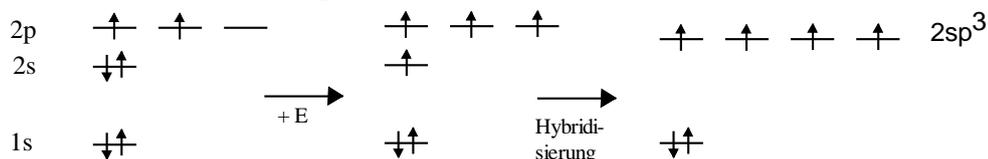
## Kapitel 9: Mehratomige Moleküle

In einem Raum befinden sich vier H-Kerne und ein C-Kern. Die Materiewellen von zehn Elektronen stehen zwischen und um diese positiven Ladungen in wahrscheinlich fünf Orbitalen.

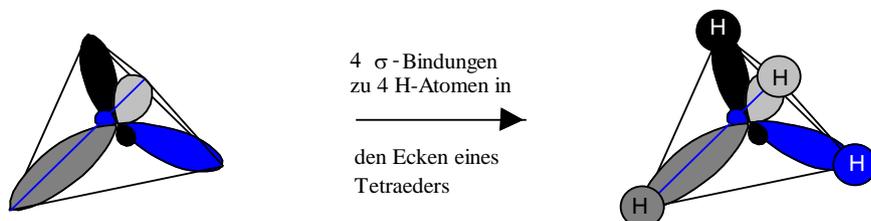
So präsentiert sich die Situation beim Molekül  $\text{CH}_4$ . Die vielen Wechselwirkungen zwischen zehn Elektronen und fünf Kernen erschweren das Berechnen der gesuchten Wellenfunktionen beträchtlich. Eine mathematisch korrekte, nicht aber unbedingt wirklichkeitsgetreue Lösung des Problems erhält man durch die bereits bekannte lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen. Doch welche Orbitale kombiniert man?

Es ist bekannt, dass es ein Molekül  $\text{CH}_4$  gibt und dass die H-Atome tetraedrisch gebunden sind. Ohne dieses Wissen (mit dem Tetraedermodell herleitbar) ist der folgenden Ansatz unmöglich:

Die Elektronenkonfiguration von C lautet  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Diejenige der H-Atome ist  $1s^1$ . Wie lassen sich nun vom C ausgehend vier gleichwertige, bindende Orbitale zu den vier H-Atomen konstruieren, wenn doch nur zwei gleichartige halbbesetzte 2p- und ein voll besetztes 2s-Orbitale vorhanden sind? Zuerst werden aus dem voll besetzten 2s- und den beiden halb besetzten 2p-Orbitalen vier halb besetzte Mischorbitale (Hybridorbitale) konstruiert. Dazu wird formal ein Elektron im 2s-Orbital in ein unbesetztes 2p-Orbital angehoben. Dieser kleine Energieaufwand wird bei der späteren Bindung um ein Mehrfaches wettgemacht. Es sind nun ein halbbesetztes 2s und drei halbbesetzte 2p-Orbitale verfügbar.



Die vier Orbitale werden nun mit Minus- und Plusoperationen so kombiniert, so dass vier energetisch gleichwertige, in die Tetraederecken zeigende "Durchschnittsorbitale" entstehen. Sinnvolle Resultate ergeben die vier Varianten  $2s+2p_x+2p_y+2p_z$ ,  $2s-2p_x+2p_y-2p_z$ ,  $2s+2p_x-2p_y-2p_z$  und  $2s-2p_x-2p_y+2p_z$ . Die vier entstehenden sogenannten  $sp^3$ -Hybridorbitale sehen dann folgendermassen aus: (Bild links).

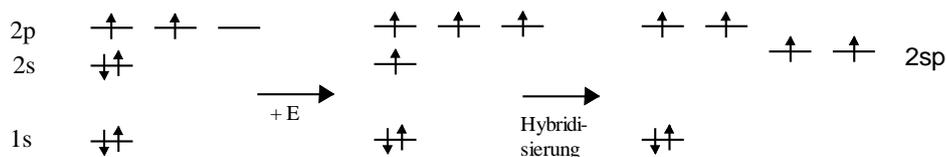


Im Bild rechts sind die aus den  $sp^3$  (C-Atom) mit den  $1s$ -Orbitalen (H-Atome) entstandenen Molekülorbitale dargestellt. Die Übereinstimmung mit der Vorhersage mittels Tetraedermodell darf nicht erstaunen. Durch geeignete Linearkombinationen der Atomorbitale können nämlich beliebige Hybridorbitale hergestellt werden. Unter anderen auch diejenigen, welche durch das Tetraedermodell vorhergesagt wurden.

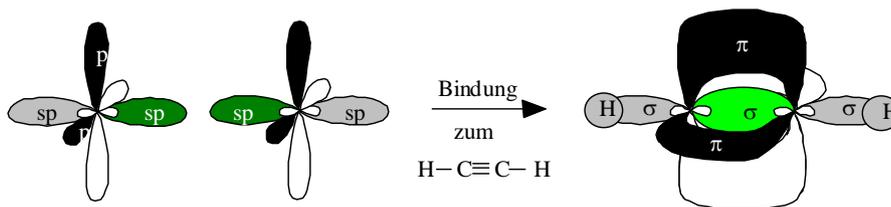
Eine andere Hybridisierung muss vorgenommen werden, wenn die Struktur von Ethin ( $C_2H_2$ ), einem Molekül mit einer Dreifachbindung, nachgebildet werden soll:

Schritt 1: Wie beim Methan wird je ein Elektron aus den voll besetzten  $2s$ -Orbitalen der beiden C-Atome in unbesetzte  $2p$ -Orbitale angehoben.

Schritt 2: Die Hybridisierung mittels Linearkombination erfolgt nur zwischen dem  $2s$ -Orbital und *einem*  $2p$ -Orbital zu zwei  $2sp$ -Hybridorbitalen, welche energetisch genau zwischen  $2s$  und  $2p$  liegen:



Die beiden unveränderten  $p$ -Orbitale bilden nun zwei  $\pi$ -Orbitale mit den  $p$ -Orbitalen des zweiten C-Atoms, das eine  $2sp$ -Hybridorbital geht in ein  $\sigma$ -Orbital zum anderen C-Atom ein, das andere  $2sp$ -Hybridorbital in ein  $\sigma$ -Orbital zu einem H-Atom:

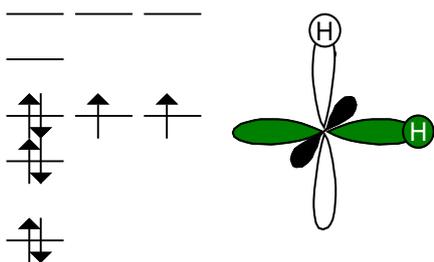


### Fragen zu Kapitel 9

1. Welcher Bindungswinkel müsste im Wassermolekül aufgrund des Atomorbitalschemas von Sauerstoff (Kap. 7) vorhergesagt werden?
2. Welche Hybridisierung müsste man vornehmen um den Tetraederwinkel in  $H_2O$  konstruieren zu können?
3. Welche Hybridisierung müsste bei  $C_2H_4$  vorgenommen werden?
4. Welche Hybridisierung müsste bei  $C_2H_6$  vorgenommen werden?
5. Warum ist eine Einfachbindung drehbar, eine Doppelbindung nicht?
6. Weshalb ist das Methanmolekül tetraedrisch gebaut?

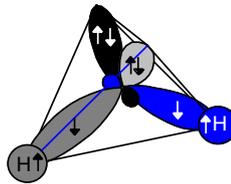
## Antworten zu Kapitel 9:

1. Die Elektronenkonfiguration von O lautet:  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

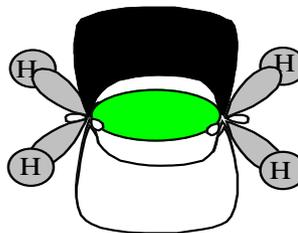


Zwei ungepaarte Elektronen in zwei 2p-Orbitalen wären demnach noch zur Bindung befähigt. Die beiden 2p-Orbitale stehen senkrecht aufeinander, also müsste bei zwei  $1s2p$ - $\sigma$ -Bindungen zwischen O und den beiden H-Atomen ein rechtwinkliges Molekül entstehen, was der gemessenen tetraedrischen Anordnung widerspricht..

2. In einfacheren Molekülen sind Einfachbindungen häufig  $\sigma$ -Bindungen. Zweifachbindungen bestehen aus einer zusätzlichen  $\pi$ -Bindung, Dreifachbindungen aus zusätzlichen zwei  $\pi$ -Bindungen zur  $\sigma$ -Bindung.  $\pi$ -Bindungen entstehen oft aus der Überlappung von reinen p-Orbitalen. Es hat in  $H_2O$  keine Doppelbindungen, also brauchen wir keine p-Orbitale für  $\pi$ -Molekülorbitale "aufzubewahren" und können mit allen Orbitalen der 2. Schale hybridisieren. Es gibt vier  $sp^3$ -Mischorbitale wie in Methan, nur ist O mit zwei Elektronen mehr ausgestattet, so dass nur noch zwei Hybridorbitale für Bindungen zur Verfügung stehen.



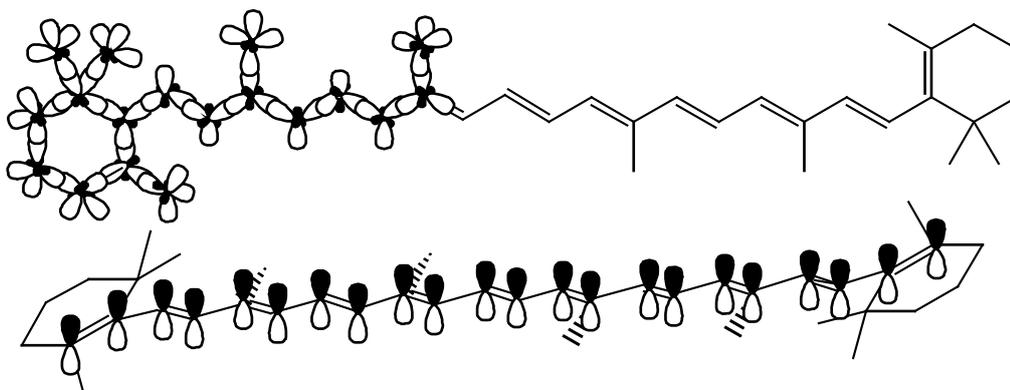
3. Pro C-Atom wird für die Doppelbindung ein p-Orbital benötigt (s. Frage 2.). Die anderen werden mit dem 2s-Orbital zu drei  $sp^2$ -Orbitalen hybridisiert. Wegen der Coulomb-Abstoßung ist das Molekül völlig flach, die H-Atome befinden sich in den Ecken zweier Dreiecke



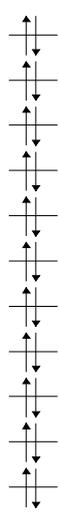
4. Wegen der Einfachbindung eine  $sp^3$ -Hybridisierung wie in Methan.
5. Bei der rotationssymmetrischen Einfachbindung ( $\sigma$ -Bindung) ändert sich bei einer Drehung die Überlappung nicht, was optimale Bindung bei jedem Drehwinkel bedeutet. Bei  $\pi$ -Bindungen nimmt die Überlappung ab. Dieser Zustand ist energetisch ungünstig.
6. Schlussendlich wegen der Coulomb-Abstoßung der vier Ladungswolken.

## Kapitel 10: Polyene und Aromaten

Obwohl die LCAO-Methode (Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals) auch nur wieder ein Modell ist, welches erst noch den gemessenen Befunden angepasst werden muss (weil fast beliebig viele Kombinationen möglich sind), beinhaltet sie doch einen wesentlichen und richtigen Aspekt: In Molekülen gibt es Molekülorbitale. Diese umspannen idealerweise das ganze Molekül und sind mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Doch bereits bei einfachen Molekülen wurde vom Prinzip der Delokalisation abgewichen. Im Methan z.B. sind die  $sp^3$ -Hybridorbitale lokalisiert. Bei spektroskopischen Messungen findet man aber keine lokalisierten Bindungselektronenpaare. Es hat sich jedoch gezeigt, dass es einfacher und übersichtlicher ist, das sogenannte  $\sigma$ -Gerüst (s-s und s-p Bindungen) aus lokalisierten Orbitalen aufzubauen. Viele spektroskopische Befunde lassen sich genügend gut erklären, wenn man nur das  $\pi$ -Gerüst zu Molekülorbitalen ausformuliert. Als Beispiel soll  $\beta$ -Carotin, ein grosses symmetrisches Polyen, betrachtet werden. Durch  $sp^2$  und  $sp^3$ -Hybridisierungen erhalten wir das  $\sigma$ -Gerüst mit  $120^\circ$  und  $109.5^\circ$ -Winkeln (oben, nur im linken Molekülteil gezeichnet). Auf jedem C-Atom verbleibt dann ein senkrecht stehendes p-Orbital (unten):



Die senkrecht stehenden p-Orbitale können nun linear kombiniert werden. Im zweiten Teil der Grafik 8 wird gezeigt, wie man das systematisch machen kann. Aus der Aufstellung wird ersichtlich, dass die Zahl der entstehenden MO's gleich der Zahl der beteiligten Atome ist. In unserem Fall zählt man 22 C-Atome, also erwarten wir 22 Molekülorbitale. Die tieferliegenden MO's besitzen mehr bindende als antibindende Kombinationen. Bei den MO's aus der oberen Hälfte ist es umgekehrt. Füllen wir das Energieniveauschema von  $\beta$ -Carotin mit Elektronen auf, sieht das folgendermassen aus:

usw.  
 —  

 Dargestellt sind die 13 energetisch tiefsten  $\pi$ -Orbitale von insgesamt 22. Weil jedes C-Atom noch ein zur Verfügung stehendes Elektron besitzt (drei sind für jeweils drei  $sp^2$ -Hybridorbitale eingesetzt worden), können die ersten 11 MO's mit je einem Elektronenpaar besetzt werden. Das erste besitzt nur bindende Kombinationen von p-Orbitalen, also: bbbb...bbb. Aus Grafik 8 kann abgeleitet werden, dass das oberste MO der unteren Hälfte (hier das 11. Von 22) bei gerader MO-Zahl noch eine bindende Kombination mehr besitzt im Vergleich mit den antibindenden: baba...bab. Aus Grafik 8 würde man zwar bbbb...aaa herleiten, man kann sich aber vorstellen, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronen zu einer bestmöglichen symmetrischen Verteilung der bindenden und antibindenden Kombinationen führt. Energetisch sind die beiden gleichwertig. In  $\beta$ -Carotin sind also alle bindenden MO's voll besetzt. Das oberste besetzte MO wird HOMO (highest occupied molecular orbital) genannt. Das folgende erste unbesetzte ist ein LUMO (lowest unoccupied molecular orbital): abab...aba.

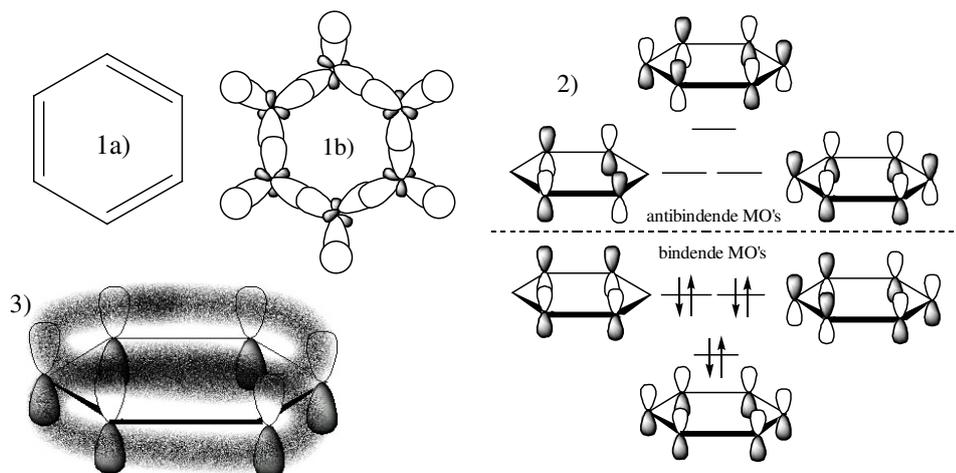
Weil die Linearkombinationen zu MO's lückenlos über die 22 C-Atome gemacht werden kann, erstrecken sich auch alle MO's über die 22 Atome. Die Elektronen bewegen sich frei über die 22 C-Atome, sie gehören zu einem konjugierten  $\pi$ -System aus 11 bindenden  $\pi$ -Orbitalen unterschiedlicher Energie.

### Fragen zu Kapitel 10

1. Wo in  $\beta$ -Carotin befinden sich  $sp^3$ -hybridisierte Orbitale?
2. Was gibt die Skelettformel oder die Valenzstrichformel richtig wieder, was falsch?
3. Elektronen lassen sich anregen, d.h. sie springen unter Energieaufnahme in ein darüberliegendes Orbital, welches nicht voll besetzt ist. Wie fest (qualitativ) sinkt die Bindungskraft des  $\pi$ -Systems, wenn ein Elektron vom 11. ins 12. Orbital angehoben würde?
4. Aromaten besitzen ringförmige  $\pi$ -Systeme. Benzol besitzt 6 Ring-C-Atome. Welche Hybridorbitale werden in Benzol benötigt.
5. Arbeiten Sie mit Grafik 8. Überlegen Sie sich welche Folgen es hat, wenn man zu sechs Linearkombinationen aus sechs p-Orbitalen noch je ein p-Orbital addiert, welches jeweils identisch mit dem ersten p-Orbital ist (in Benzol überlappt das sechste wieder mit dem ersten.) Wie gross wird die Zahl der energetisch unterscheidbaren MO's?
6. Zeichnen Sie die  $\pi$ -Elektronenwolke des bbbbbb-MO's in Benzol.

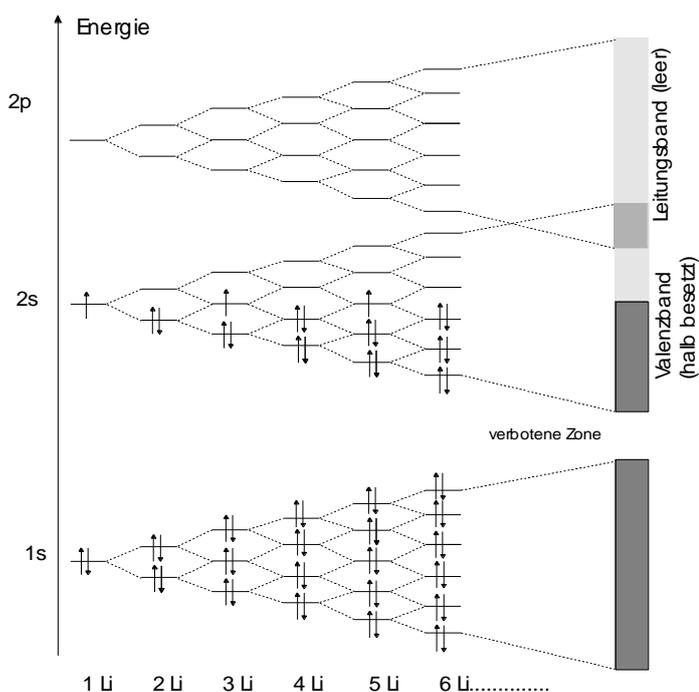
## Antworten zu Kapitel 10

1.  $sp^3$ -Hybridorbitale werden benötigt, um Tetraederwinkel zu konstruieren. Solche kommen in Carotin im Ring vor (wo keine Doppelbindungen sind), bei den Methylgruppen im Ring und bei den Methylgruppen in der Kette.
2. Richtig: Verknüpfung der Atome, Bindungswinkel (teilweise), Anzahl Valenzorbitale.  
Falsch: Elektronen der Doppelbindungen können nicht bestimmten Bindungen zugeordnet werden, sie sind delokalisiert.
3. Vgl. Grafik 8: Das unterste MO hat nur bindende Überlappungen, und zwar 21 (zwischen 22 Atomen): bbbbbbbbbbbbbbbbbbbb. Das nächsthöhere hat noch 20 b und 1 a, das dritte 19 b und 2a. Das elfte besitzt 11 b und 10 a (eine bindende Überlappung Überschuss). Das zwölfte 10 b und 11 a (eine antibindende Überlappung Überschuss). Gesamthaft gesehen ist das 11. MO gleich stark bindend wie das 12. abstossend. Wechselt ein Elektron vom 11. ins 12., dann bindet das 11. nur noch halb so stark, das 12. stösst aber nun zur Hälfte ab. Die beiden halbbesetzten Orbitale kompensieren sich in ihrer Wirkung. Die Bindung schwächt sich um die Bindungskraft des 11. MO's.
4. Wie immer wenn  $120^\circ$ -Winkel benötigt werden, findet eine  $sp^2$ -Hybridisierung statt (vgl. Kapitel 9). Die Überlappungen dieser Hybridorbitale bilden in Benzol (1a) das  $\sigma$ -Gerüst: (1b)
5. Wenn das erste p-Orbital hinter dem sechsten in gleicher Stellung angehängt wird, ergeben sich folgende Überlappungen: 1. bbbbb, 2. bbbbaa, 3. bbbaab, 4. bbaaaa, 5. baaaab, 6. aaaaaa. Die 2. Und 3. Kombination sind energetisch gleichwertig, ebenfalls die 4. und 5. Aus Symmetriegründen sieht das Energieniveauschema folgendermassen aus:  $\rightarrow 2)$
6. Das  $\pi$ -MO erzeugt Elektronendichten über und unter dem Ring: 3)



## Kapitel 11: Metalle

Eine wichtige Erkenntnis aus Kapitel 10 ist, dass bei grossen Molekülen die Anzahl der Molekülorbitale gleich der Anzahl der Atomorbitale ist. Wichtig deshalb, weil bei sehr grossen Atomaggregationen die Atome nicht mehr gezählt, die MO nicht mehr einzeln konstruiert und aufgefüllt werden können. Wenn nun aber die Anzahl Atomorbitale und die Anzahl der zur Verfügung stehenden Elektronen bekannt ist, kann der Anteil der gefüllten MO bei sehr vielen MO abgeleitet werden. Bei  $\beta$ -Carotin haben wir 22 p-Orbitale und 22 zu verteilende Elektronen. Wir erwarten also 22  $\pi$ -MO. Jedes MO kann 2 Elektronen enthalten, also sind die Hälfte aller  $\pi$ -MO mit Elektronen besetzt. Diese Erkenntnis soll nun an einem Lithium-Atomkristall angewendet werden. Der Einfachheit halber wird ein eindimensionaler Kristall konstruiert, also eine Kette von Lithium-Atomen in einer Reihe. Lithium besitzt die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^1$ . Gemäss Grafik 8 werden nun zuerst aus den 1s-Atomorbitalen Molekülorbitale gebildet. Bei sehr vielen Atomen werden die Distanzen zwischen den einzelnen MO so klein, dass man von einem nahezu kontinuierlichen Energieband sprechen kann. Weil pro Li-Atom zwei 1s-Elektronen beigetragen werden, ist die Zahl der Elektronen doppelt so gross wie die Zahl der MO: das 1s-Energieband ist voll besetzt. Das ebenfalls zu konstruierende 2s-Energieband ist hingegen nur halbbesetzt, weil auch die 2s-Atomorbitale nur halb besetzt sind.



Durch die Höhe der Bänder kann, wenn die Atomorbitale energetisch nicht allzuweit auseinanderliegen, eine Überlappung der Bänder stattfinden. Bei Lithium ist dies die Überlappung zwischen dem 2s und dem 2p-Band. Die elektrische Leitfähigkeit des Metalles Lithium kann mit dem Bändermodell nun folgendermassen erklärt werden: Weil das 2s-Band nicht voll besetzt ist und die MO energetisch sehr nahe liegen, können die Elektronen fast ohne Energieaufwand in freie MO hüpfen und sich frei bewegen. Diese freien MO brauchen nicht MO aus dem 2s-Band zu sein, in der Überlappungszone können die Elektronen auch auf MO im 2p-Band ausweichen. Die elektrische Leitfähigkeit basiert also auf einer oder beiden der folgenden zwei Gründe:

1. Das Valenzband ist nicht ganz gefüllt, die Elektronen können mit geringem Energieaufwand in andere, freie MO wechseln.
2. Ein Leitungsband überschneidet sich mit dem Valenzband, so dass Elektronen einfach ins leere Leitungsband wechseln können.

Isolatoren hingegen sind Stoffe, welche

1. Ein gefülltes Valenzband besitzen und
2. eine grosse Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband haben.

Halbleiter wiederum sind folglich Stoffe, welche im Prinzip gefüllte Valenzbänder besitzen. Die Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband ist jedoch klein, so dass durch thermische Anregung oder durch Absorption von Lichtenergie wenige Elektronen den Sprung ins Leitungsband schaffen. Ihre Leitfähigkeit kann beeinflusst werden, indem man sie mit wenigen, Fremdatomen dotiert, die

1. weniger Valenzelektronen besitzen als die übrigen Atome. Dadurch sind nicht alle MO voll besetzt und ein Teil der Elektronen kann sich frei bewegen (p-Halbleiter, p von positive Löcher)
2. Mehr Valenzelektronen besitzen, so dass einige Elektronen im Leitungsband sind (n-Halbleiter, **n**egative Überschussladung).

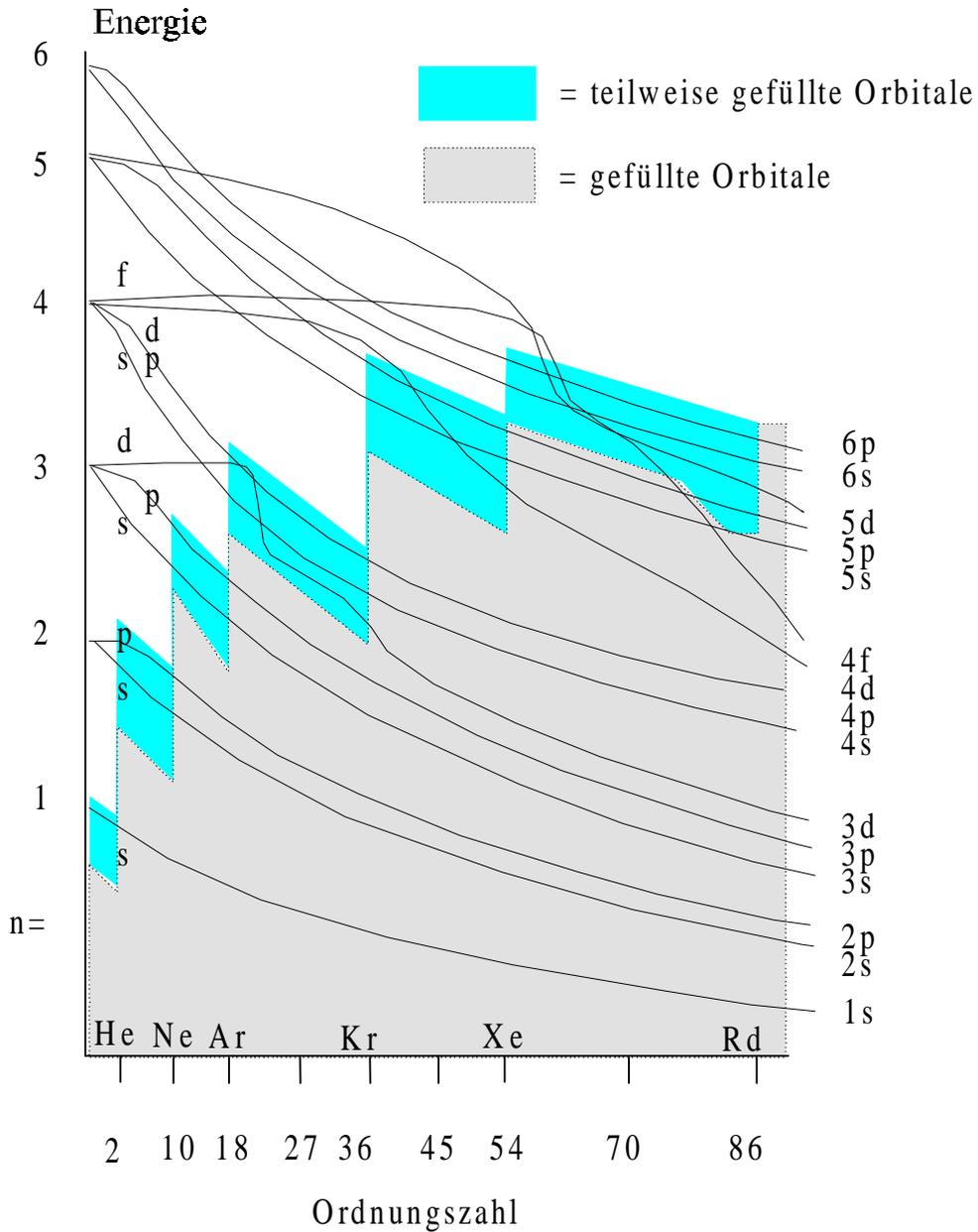
### *Fragen zu Kapitel 11*

1. Aus welchem der beiden Gründe ist Beryllium leitend?
2. Warum nimmt die Leitfähigkeit von Halbleitern mit höherer Temperatur zu? (Stichwort: Thermische Anregung der Elektronen).
3. Erklärt das Elektronengasmodell (L7) den metallischen Glanz?
4. Wie würde das MO-Schema eines sehr langen Polyens aussehen?
5. Wäre ein solches Polyen elektrisch leitend?
6. Lässt das Bändermodell Aussagen über den räumlichen Bau von Metallkristallen (Koordinationsverhältnisse) zu?

## Antworten zu Kapitel 11

1. Aus dem zweiten Grund, denn seine Elektronenkonfiguration lautet  $1s^2 2s^2$ , damit sind beide s-Bänder voll. Die Leitfähigkeit kann also nur von der Überlappung des 2s-Bandes mit dem 2p-Band herrühren.
2. Überspringen Elektronen, durch Wärme angeregt, die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband, hinterlassen sie Elektronenlücken (nur teilweise besetzte Orbitale) im Valenzband, welche die Leitfähigkeit fördern.
3. Nein. Die Farbigkeit von Stoffen, um das handelt es sich eigentlich hier, ist nur quantenchemisch zu erklären. Stoffe sind farbig, wenn sie aus weissem Licht Lichtenergie aufnehmen können. Angeregt durch Lichtenergie springen Elektronen in höherliegende, nicht besetzte Molekülorbitale. Im ursprünglichen Lichtstrahl fehlt dann genau diejenige Wellenlänge, deren Energie das Elektron aufgenommen hat. Normalerweise hat Sonnenlicht gerade genügend Energie um ein Elektron vom HOMO ins LUMO zu befördern, alle anderen Sprünge benötigen zuviel Energie. In Metallen, wo sich ans HOMO praktisch kontinuierlich die unbesetzten MO anschliessen, sind viele verschiedene Sprünge energetisch möglich. Der Sprung vom HOMO ins LUMO braucht fast keine Energie, aber es sind auch Sprünge vom HOMO in höherliegende Orbitale möglich. Schlussendlich fehlen dem ursprünglichen Lichtstrahl alle Wellenlängen. Der Stoff wäre schwarz. Das besondere an Metallen ist nun aber, dass der grösste Teil der Lichtenergie auch wieder abgestrahlt wird, und zwar dann, wenn die Elektronen ihre ursprünglichen Positionen wieder einnehmen. Die Abstrahlung folgt dabei den optischen Reflexionsgesetzen, so dass das Metall spiegelt.
4.  $\beta$ -Carotin ist ein mittellanges Polyen. In Kapitel 10 wurde gezeigt, dass die Linearkombination der 2p-Orbitale zu 22 MO führt, wovon die ersten 11 mit je zwei Elektronen besetzt sind. Eine Verlängerung der Polyenkette würde zu folgendem MO-Schema führen: Das  $\sigma$ -Grundgerüst belässt man aus Überlappungen von  $sp^2$ -Hybridorbitalen. Die Linearkombination aller p-Orbitale führt zu einem Energieband, das zur Hälfte mit Elektronen besetzt ist.
5. Die kleinen energetischen Abstände zwischen den MO im Valenzband würden eine Anregung bei Raumtemperatur zulassen, genau wie in Metallen. Dadurch wäre Leitfähigkeit innerhalb des Moleküls möglich, aber noch nicht von Molekül zu Molekül.
6. Nein, und das ist eine der grossen Schwächen dieses Modells. Schon bei einfachen organischen Molekülen erlaubte die LCAO-Methode keine Vorhersagen über deren Bau, hier sind solche bei den hohen Koordinationszahlen (um 12) erst recht nicht möglich.

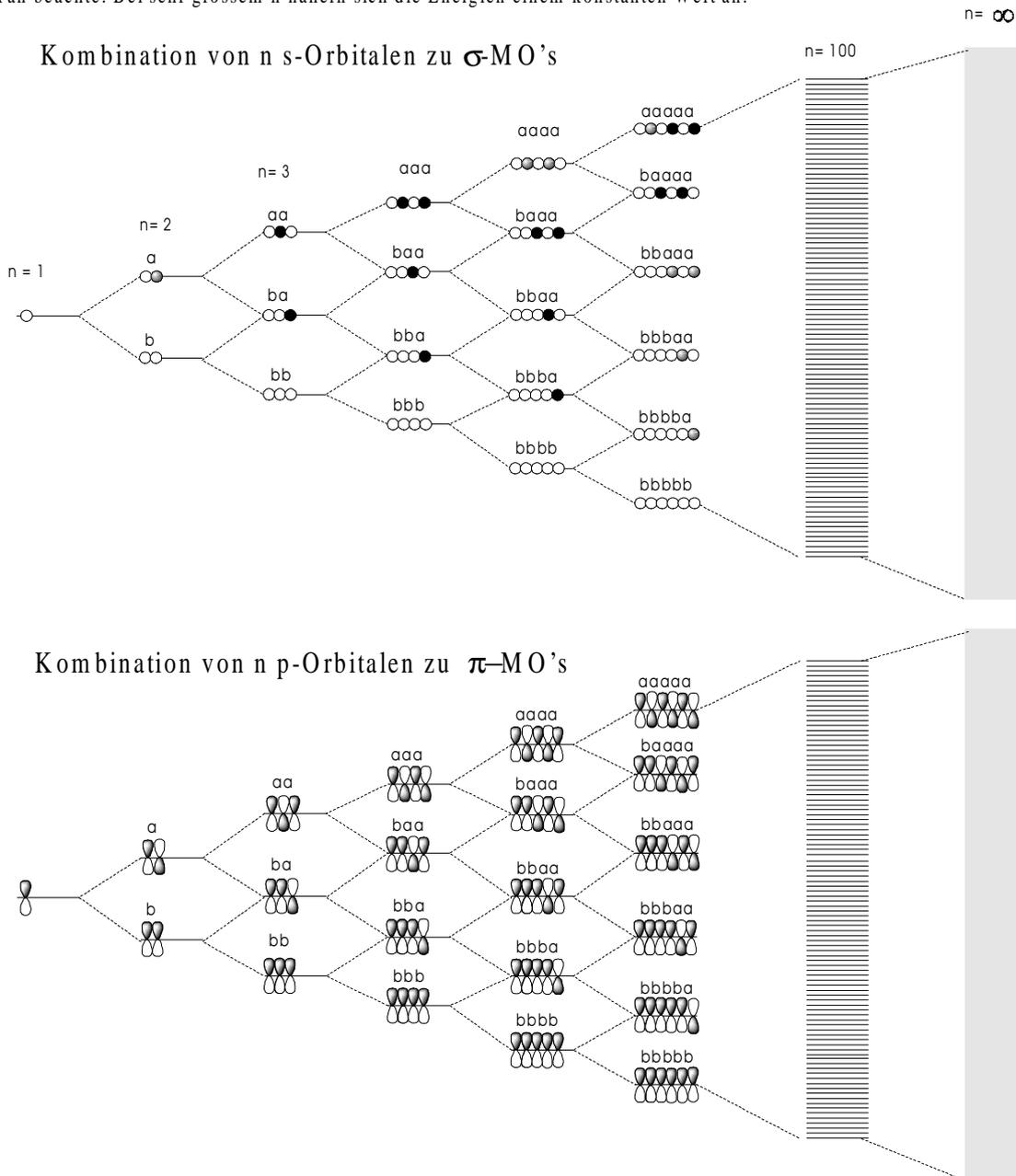
## G6: Die Energie von Atomorbitalen

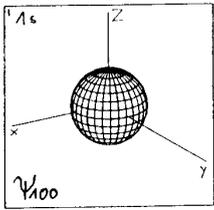


## G8: Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen und ihre relative energetische Lage

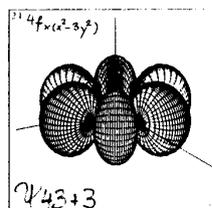
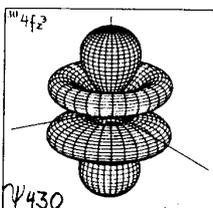
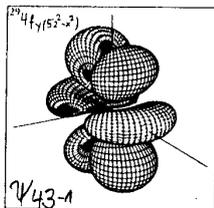
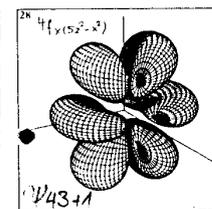
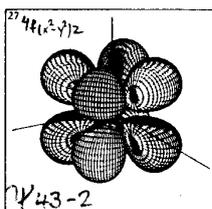
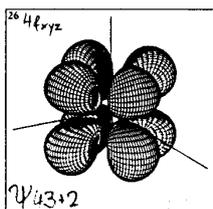
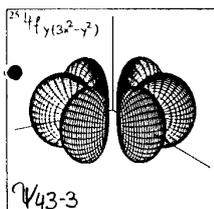
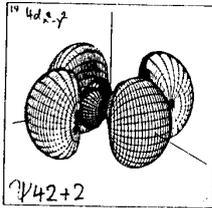
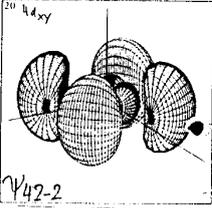
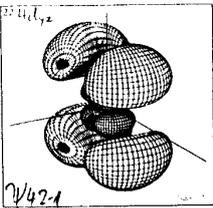
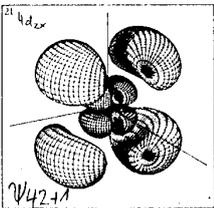
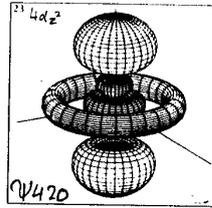
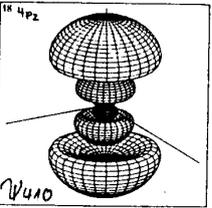
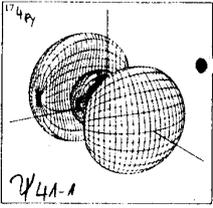
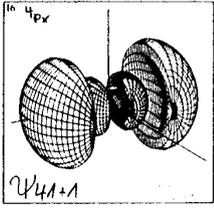
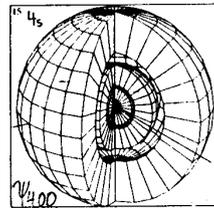
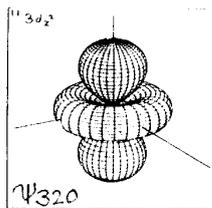
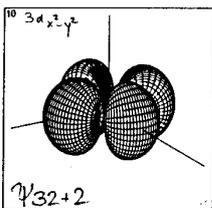
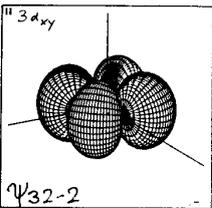
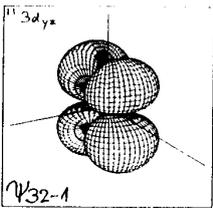
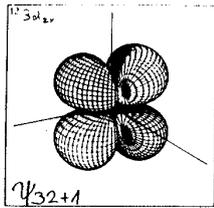
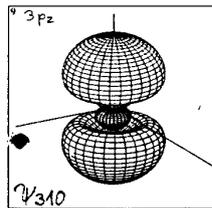
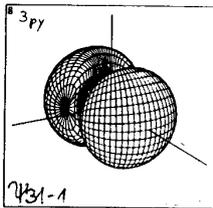
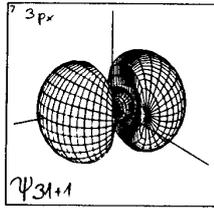
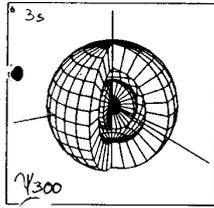
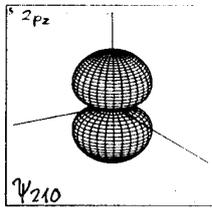
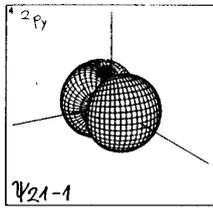
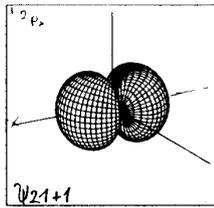
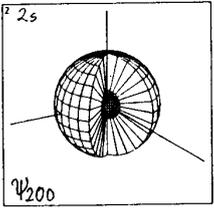
Die Kombinationen erfolgen hier systematisch. Aus jedem bestehenden Molekülorbital von  $n$  Atomen werden zwei Molekülorbitale von  $n+1$  Atomen konstruiert, indem ein weiteres Atomorbital einmal positiv und einmal negativ mit dem bestehenden MO kombiniert wird. Zur Charakterisierung wird das Orbital mit einer Buchstabenfolge aus  $a$  und  $b$  versehen:  $a$  = antibindende,  $b$  = bindende AO-Kombination. Die Reihenfolge spielt für die energetische Lage keine Rolle:  $aa = ba$ . Schlussendlich entscheidet die Zahl der Netto-Bindungen (Total  $b$  - total  $a$ ) über die energetische Lage. Wie die MO unter Berücksichtigung grösstmöglicher Symmetrie aussehen, ist der Grafik 9 zu entnehmen.

Man beachte: Bei sehr grossem  $n$  nähern sich die Energien einem konstanten Wert an.





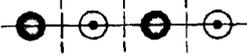
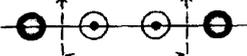
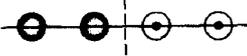
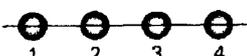
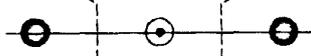
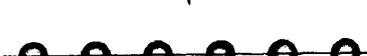
# T 5 Orbitalformen



		<p style="text-align: right;"><b>T7</b></p> <p><math>1s + 1s \quad 1s\sigma</math></p> <p><math>1s - 1s \quad 1s\sigma^*</math></p>
		<p><math>2p_z + 2p_z \quad 2p\sigma</math></p> <p><math>2p_z - 2p_z \quad 2p\sigma^*</math></p>
		<p><math>1s + 2p_z \quad 1s2p\sigma</math></p> <p><math>1s - 2p_z \quad 1s2p\sigma^*</math></p>
		<p><math>2p + 2p \quad 2p\pi</math></p> <p><math>2p - 2p \quad 2p\pi^*</math></p>

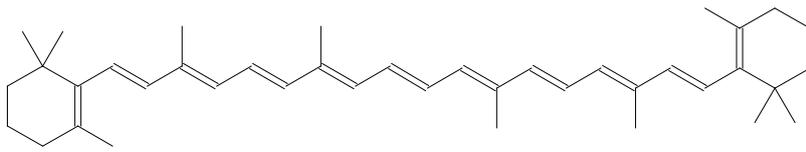
## Grafik 9: Lineare (eindimensionale) Moleküle

(Im Unterschied zur Grafik G8 ist hier die tatsächliche Verteilung der Knoten festgehalten.)

		number of nodes	number of net bonding interactions
$n = 2$		1	-1
		0	1
$n = 3$		2	-2
		1	0
		0	2
$n = 4$		3	-3
		2	-1
		1	1
		0	3
$n = 5$		4	-4
		3	-2
		2	0
		1	2
		0	4
$n = 6$		5	-5
		4	-3
		3	-1
		2	1
		1	3
		0	5

Molecular orbital nodal patterns for two to six atoms in a "linear" chain, where each atom contributes one atomic orbital to the LCAO mo's.

## Berechnung der Länge des konjugierten $\pi$ -Systems in $\beta$ -Carotin



Weil das  $\pi$ -System der konjugierten Doppelbindungen in  $\beta$ -Carotin sehr lang ist, die Höhe und die Breite im Vergleich dazu vernachlässigbar

klein, darf man das System näherungsweise wie eine 1-dimensionale stehende Welle betrachten, welche nur auf der x-Achse schwingt. Man nimmt dabei an, dass die Anziehungskraft der Kerne über der ganzen Strecke völlig gleichmässig ist. Die Elektronen befinden sich sehr nahe den Kernen. Ihre potentielle Energie ist im Vergleich mit einem Elektron ausserhalb des Moleküls sehr klein, praktisch 0. Die Elektronen im  $\pi$ -System besitzen näherungsweise nur kinetische Energie.

Aus dem Doppelspaltexperiment folgt (nach Heisenberg), dass nie zugleich Ort (x) und Impuls ( $p = m \cdot v$ ) eines Teilchens bestimmt sind. Das Produkt der beiden muss mindestens gleich  $h$  sein:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h \quad (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}) \quad (\text{Heisenbergsche Unschärferelation})$$

Ein Elektron muss irgendwo auf dem  $\pi$ -System anzutreffen sein. Sein Ort ist also auf  $\Delta x = L$  (Länge der  $\pi$ -Kette) genau bekannt. Seine Geschwindigkeit variiert von  $-v_x$  bis  $+v_x$  (Vorwärts und Rückwärts in x-Richtung). Das ist ein Geschwindigkeitsbetrag von  $2v$ , der Impuls ist auf  $2p_x$  genau bekannt.

Es gilt also:

$$2p_x \cdot L \geq h \quad \text{oder} \quad p_x = \frac{h}{2L}$$

Die minimale kinetische Energie auf dem untersten Energieniveau des  $\pi$ -Molekülorbitals beträgt:

$$E_1 = E_{kin} = \frac{m}{2} v^2 \quad / \quad \frac{m}{m}$$

$$E_1 = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m4L^2}$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = E_1 = 1^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{oder allgemein für höhere Quantenzahlen: } E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$$

(folgt aus der Schrödingergleichung)

Nun kann die Energiedifferenz  $E_{12} - E_{11}$  in  $\beta$ -Carotin berechnet werden. Diese Energie muss gleich der Energie der absorbierten Wellenlänge  $\lambda$  von 450 nm ( $= 450 \times 10^{-9}$  nm) sein. Es gelten folgende Beziehungen:

$$E = h f \quad (\text{Kapitel 1, Quantenchemie})$$

$$\lambda = c/f \quad (c = 3 \times 10^8 \text{ m/s, (Fragen K1-4)})$$

$$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Berechnen Sie mit diesen Angaben die Länge der konjugierten Kette  $L$ . Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem gemessenen Wert von einer konjugierten Doppelbindung von 1.39 Å (Ångström =  $10^{-10}$  m).

## 5.10 Koordinations- und Elektronenüberschußverbindungen (Komplexverbindungen)

Drei verschiedene Ligandenfeldkonzepte zur Beschreibung von Koordinationsverbindungen verdienen unser Augenmerk. Das erste und älteste stammt von *Pauling* und benutzt hybridisierte *Valenzorbitale* der VB-Theorie. Das zweite ist neueren Datums und als *Kristallfeldtheorie* bekannt geworden. Eine gewisse Verbesserung erfährt diese durch die Hinzunahme der *MO-Theorie*. Ganz allgemein: Das Charakteristische an Koordinationsverbindungen ist die Beteiligung von d-Elektronen bzw. d-Orbitalen eines Zentralatoms bei der Bindung mit elektronenreichen Atomen oder Ionen, den Liganden. Im Gegensatz zu den meist farblosen Molekülen mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen sind die Koordinationsverbindungen gefärbt und die Erklärung dieser Farbe stellt zugleich das quantitative Kriterium für ein Ligandenfeldkonzept dar. Zentralatome sind zumeist Übergangsmetallatome oder -ionen wie Fe, Co usw. Bekannte Beispiele für solche Verbindungen sind die oktaedrischen Metallkomplexsalze  $K_3Fe(CN)_6$  und  $K_3FeF_6$  und diese sollen auch bei der nachfolgenden qualitativen Diskussion der Konzepte als Demonstrationsbeispiele dienen.

Um nach Pauling den Komplex  $Fe(CN)_6^{3-}$  mit Valenzorbitalen zu beschreiben, suchen wir aus der Tabelle 5.2 das oktaedrische  $d^2sp^3$ -Hybrid heraus. Zusammen mit den Ligandenorbitalen wird dann daraus ein oktaedrisches Valenzorbital konstruiert und mit Ligandenelektronen besetzt. Im Gegensatz zu früher besprochenen Bindungen entsteht dabei eine Ladungsverschiebung, die zu einem stark homöopolaren Charakter der Bindungen führt. Da Fe die Konfiguration  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^6 (4s)^2$  und  $Fe^{3+}$  die Konfiguration  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^5$  besitzt, resultiert folgende Konfiguration nach der Besetzung mit den Ligandenelektronen:  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3d)^5 (d^2 sp^3)^{12}$ . Zur Hybridisierung wurden zwei 3d-, ein 4s- und drei 4p-Orbitale genommen und die sechs Hybride voll, d.h. mit 12 Elektronen besetzt. Die drei restlichen 3d-Orbitale besetzen nur fünf Elektronen, so daß insgesamt eines ungepaart bleibt. Der Komplex  $Fe(CN)_6^{3-}$  sollte also ein ungepaartes Elektron besitzen, was experimentell erwiesen ist.

In  $FeF_6^{3-}$  hingegen überwiegt der ionische Anteil in den Valenzorbitalen, da das F-Ion elektronegativer als das CN-Ion ist. Die Überlappung der  $d^2 sp^3$ -Hybride mit den Ligandenorbitalen ist geringer, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ligandenelektronen am Zentralatom kleiner. Die Folge ist, daß die fünf ungepaarten 3d-Elektronen des  $Fe^{3+}$ -Ions allein bleiben und die Besetzung der Valenzorbitale nur unvollständig ist.

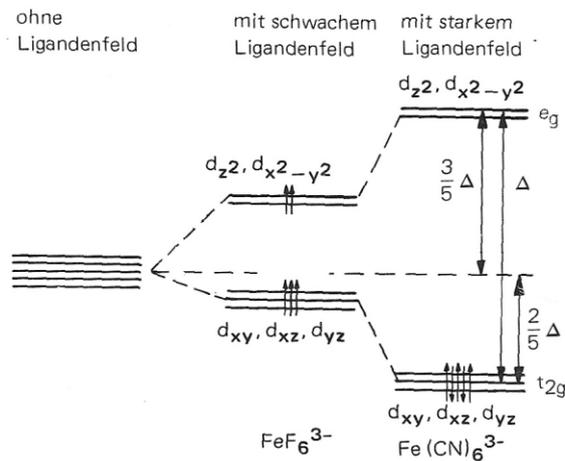
Wie bereits im Abschnitt 4.5 angeklungen ist, liegen der Kristallfeldtheorie elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom und seinen Liganden zugrunde. Dazu wird angenommen, daß die negativ geladenen oder stark polaren Liganden ionisch an das Zentralatom gebunden sind. Sie ordnen sich dabei räumlich so an, daß sie den besetzten, nicht hybridisierten d-Orbitalen wegen der Abstoßung der Elektronenwolken ausweichen. Anders ausgedrückt: Die d-Elektronen bevorzugen solche d-Atomorbitale, die nicht in Richtung der Liganden weisen, und nehmen dadurch eine andere Energie als im ungestörten Zustand an. Quantenmechanisch gesehen: Die ungestörten entarteten d-Energieniveaus spalten im elektrostatischen Ligandenfeld auf. Je nach Symmetrie und Stärke des Ligandenfeldes entstehen verschiedene Gruppen von Energieniveaus (Bild 5.22). Die Aufspaltung in einem Oktaederfeld wurde bereits in Abschnitt 4.5 an Hand der Oh-Symmetriegruppe diskutiert. Sie führt zu einem zweifach entarteten  $E_g$ - und einem dreifach entarteten  $T_{2g}$ -Zustand. Genauso lassen sich die anderen in Bild 5.22 gezeichneten Aufspaltungen gruppentheoretisch deuten.

Ligandenfeld: oktaedrisch ( $O_h$ )	kubisch oder tetraedrisch ( $T_d$ )	quadratisch ( $D_{4h}$ )
$e_g \quad \underline{\underline{d_{z^2}, d_{x^2 - y^2}}}$	$t_2 \quad \underline{\underline{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}}}$	$b_{1g} \quad \underline{\underline{d_{x^2 - y^2}}}$
$t_{2g} \quad \underline{\underline{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}}}$	$e \quad \underline{\underline{d_{z^2}, d_{x^2 - y^2}}}$	$b_{2g} \quad \underline{\underline{d_{xy}}}$
		$a_{1g} \quad \underline{\underline{d_{z^2}}}$
		$e_g \quad \underline{\underline{d_{xz}, d_{yz}}}$

**Bild 5.22** Aufspaltung der d-Energieniveaus in Feldern verschiedener Symmetrie (schematisch)

Bleiben wir bei oktaedrischen Ligandenfeldern, im speziellen bei den Komplexen  $Fe(CN)_6^{3-}$  und  $FeF_6^{3-}$ . Ohne Ligandenfeld besitzt das  $Fe^{3+}$ -Ion, wie wir bereits wissen, fünf 3d-Elektronen, wovon ein jedes ungepaart ist (Hundsche Regel). Wenn nun eine Störung in Form von sechs negativen Liganden eintritt, wird je nach Stärke der Liganden die d-Entartung mehr oder weniger aufgehoben. Mehr beim  $Fe(CN)_6^{3-}$  und weniger beim  $FeF_6^{3-}$  wie man aus spektroskopischen Untersuchungen erfährt (Bild 5.23). Beim zweiten Komplex ist die Aufspaltung in die  $E_g$ - und  $T_{2g}$ -Zustände noch so klein, daß die Elektronen nach der Hundschen Regel ungepaart bleiben. Völlig anders sieht die Situation beim ersten Komplex aus. Alle Elektronen besetzen die  $T_{2g}$ -Zustände und eines verbleibt ungepaart. Der erste Komplex weist deshalb eine viel größere magnetische Suszeptibilität auf. In der Tabelle 5.9 sind einige weitere Beispiele für oktaedrische Komplexe in starken und schwachen Ligandenfeldern angeführt.

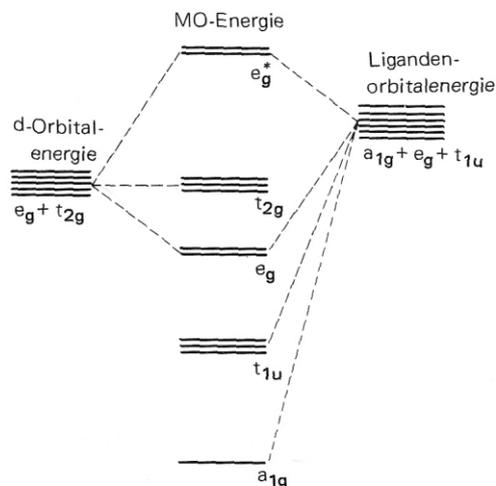
Eine grundsätzliche Verbesserung läßt sich erzielen, wenn man die Ligandenfeldtheorie und die MO-Theorie kombiniert, und zwar auf folgende Weise. Aus d-Orbitalen (im Ligandenfeld) und Ligandenorbitalen werden MO's konstruiert, die die Symmetrie des Ligandenfeldes aufweisen. Bild 5.24 zeigt z.B. das MO-Diagramm für oktaedrische Symmetrie und Bild 5.25 seine Besetzung mit den d- und Ligandenelektronen zum Aufbau der Komplexe  $\text{CoF}_6^{3-}$  und  $\text{Co}(\text{NH})_6^{3+}$ . Die Verbesserung gegenüber der Ligandenfeldtheorie besteht vor allem in quantitativeren Berechnungen, die ja letztlich das Ziel haben, die charakteristische Absorption im Sichtbaren (Farbe) zu erklären. Absorption entspricht immer einem Übergang von einem energetisch tieferen in ein höheres Niveau. Dieser Energieabstand ist als „Kristallfeldenergie“ zugleich ein Maß für die Ligandenfeldstärke.



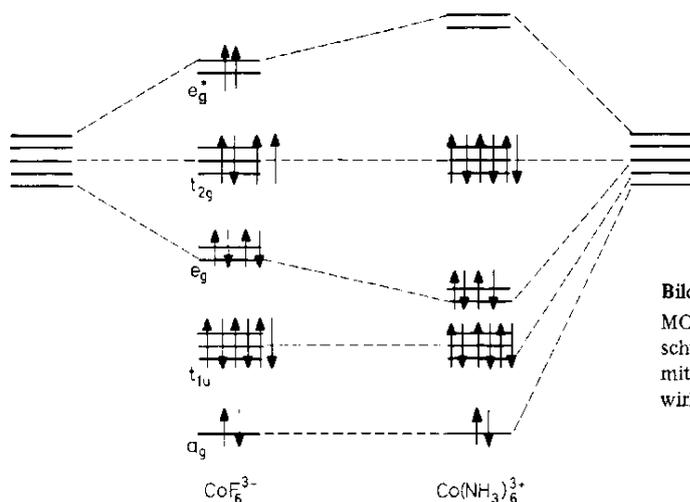
**Bild 5.23**  
Aufspaltung der d-Energieniveaus in einem schwachen und in einem starken Oktaederfeld

**Tabelle 5.9:** Oktaedrische Komplexe (nach *W. J. Moore, D. O. Hummel: Physikalische Chemie, W. de Gruyter, Berlin 1973*)

	Anzahl der d-Elektronen	Konfiguration	Anzahl der ungepaarten Spins	Komplex
Schwachem Ligandenfeld	4	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	4	$\text{CrSO}_4$
	5	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	5	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
	6	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	4	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
	7	$(t_{2g})^5 (e_g)^2$	3	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
Starkem Ligandenfeld	4	$(t_{2g})^4$	2	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_6$
	5	$(t_{2g})^5$	1	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
	6	$(t_{2g})^6$	0	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

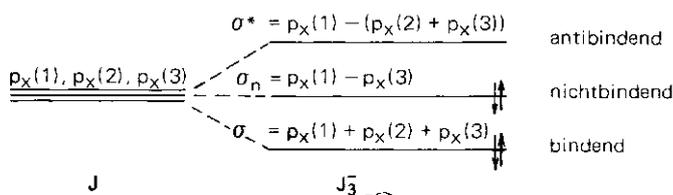


**Bild 5.24**  
MO-Diagramm für oktaedrische Komplexe



**Bild 5.25**  
MO-Diagramm für  $\text{CoF}_6^{3-}$  mit schwacher und für  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  mit starker Ligandenwechselwirkung

Die *Elektronenüberschußbindung* in Molekülen wie  $\text{J}_3^-$ ,  $\text{HF}_2^-$ , usw., die man mit gewöhnlichen Valenzbindungen nicht mehr beschreiben kann, läßt sich zwanglos mit Hilfe der MO-Theorie lösen. Aus der MO-Theorie folgt, daß durch Linearkombination von drei AO's drei MO's entstehen. Von diesen drei MO's sind eines *bindend*, eines *nichtbindend* und eines *antibindend*, da das bindende energetisch tiefer, das nichtbindende energetisch gleich und das antibindende energetisch höher als die AO's liegen. Ganz allgemein treten nur bei Molekülen mit ungerader Atomanzahl nichtbindende MO's auf. Führt man eine MO-Rechnung für das  $\text{J}_3^-$  durch, so bekommt man die in Bild 5.26 schematisch dargestellten MO-Niveaus. Je ein  $p_x$ -Orbital der J-Atome wurden zu drei MO's kombiniert. Da nun die Valenzelektronen der J-Atome die Konfiguration  $(5s)^2 (5p)^5$  haben, bleiben für die Besetzung der MO's drei Elektronen von den J-Atomen und eines von der Ionenladung übrig. Von diesen vier Elektronen besetzen zwei den bindenden und zwei den nichtbindenden Zustand, so daß insgesamt zwei von vier Elektronen binden. Beim  $\text{HF}_2^-$ , dessen  $\sigma$ -MO's aus einem s-Orbital des H-Atoms und zwei  $p_x$ -Orbitalen der F-Atome kombiniert werden, ist es analog. Wiederum sind vier Elektronen unterzubringen, je



**Bild 5.26**  
MO-Darstellung der Bindung in  $\text{J}_3^-$

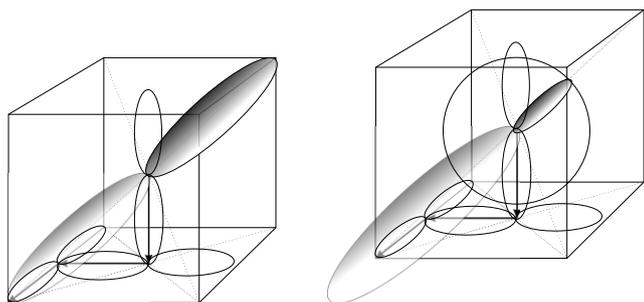
eines von den beiden F-Atomen, eines vom H-Atom und eines von der Ionenladung. Die Bindung im  $\text{HF}_2^-$  ist ungewöhnlich stark, sie beträgt  $155 \text{ kJmol}^{-1}$ . Sie wird in anderem Zusammenhang auch Wasserstoffbrückenbindung genannt und wird später noch diskutiert werden. Zu dieser Gruppe von Molekülen gehören auch die Edelgasverbindungen wie  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ , usw., deren Bindungen ebenfalls auf diese Weise erklärt werden können.

## Übungsblatt Hybridisierung:

Idee dahinter: Wenn es uns schon nicht gelingt die Molekülorbitale vorherzusagen, so wollen wir doch wenigstens die korrekte Geometrie nachvollziehen können.

Prämissen:

- Linearkombinationen von Wellenfunktionen sind immer wieder stehende Wellen auch im Molekül
- Mehrfachbindungen bestehen mindestens aus einer  $\sigma$ -Bindung. Der Rest sind  $\pi$ -Bindungen. Diese können nur aus p-Orbitalen gemacht werden.  $\sigma$ -Bindungen aus s und p-Orbitalen, welche auf der Verbindungsachse liegen.  $\rightarrow$  für jede zusätzliche Bindung zur Einfachbindung braucht es ein nichthybridisiertes p-Orbital.
- p-Orbitale verhalten sich wie Vektoren. Bsp:  $-p_x + p_y - p_z$ . Die Molekülorbitale zeigen folglich in die Ecken eines Würfels. Die dazu kombinierten kugelsymmetrischen s-Orbitale verstärken nur noch die eine Orbitalhälfte und schwächen die andere ab.



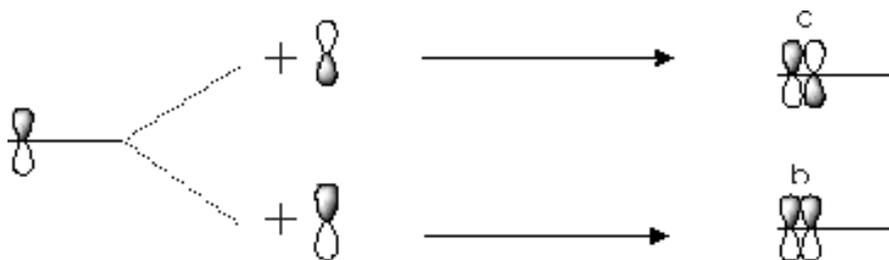
1) Welche Hybridisierung muss beim Molekül  $\text{NH}_3$  beim N vorgenommen werden? Zeichne die entsprechenden Energieniveauschemata.

Vorgehen:

1. Welche Geometrie will ich erreichen? Tetraedrische Anordnung der Orbitale ( $sp^3$ ), trigonale ( $sp^2$ ) oder gestreckt ( $sp$ ).
2. Welche Atomorbitale kann ich direkt für die Bindung gebrauchen ohne sie zu hybridisieren? Bei einer Doppelbindung ist dies eines der drei p-Orbitale, bei einer Dreifachbindung sind es zwei der drei p-Orbitale.
3. Die übriggebliebenen p-Orbitale werden hybridisiert um die angestrebte Geometrie zu erreichen:  $sp$ -Hyb. für gestreckte,  $sp^2$  für trigonale und  $sp^3$  für tetraedrische Anordnung
4. Energie:  $sp$ -Hyb. liegen exakt zwischen s und p.  $sp^2$  liegen auf  $2/3$  Höhe zwischen s und p, da die beiden p-Orbitale doppelt ins Gewicht fallen.  $sp^3$  sinngemäss auf  $3/4$  der Höhe.

Tetraedrisch	Trigonal	Linear
4 Einfachbindungen	2 Einfachbindungen 1 Doppelbindung	1 Einfachbindung 1 Dreifachbindung oder 2 Doppelbindungen
4 $sp^3$ Hybridorbitale für 4 s-Bindungen	$3sp^2$ HO für drei s-Bindungen zu den drei Substituenten	$2sp$ HO für zwei s-Bindungen zu den Substituenten links und rechts
Keine p-Bindungen nötig	1 p-Orbital für p-Bindung zu Substituent links	2 p-Orbitale für p-Bindungen nach links und rechts

# Konstruktion von MO's, welche das ganze Molekül umspannen



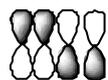
Hinweis:

- Schwarz auf Schwarz oder Weiss auf Weiss gibt eine pos. Interferenz oder eine Bindung  $\rightarrow$  b.
- Weiss auf Schwarz führt zur Auslöschung oder zur Abstossung/Antibindung  $\rightarrow$  a
- a/b nebeneinander in längeren C-Ketten heben sich energetisch auf

Versuchen Sie Folgendes:

7  $\pi$ - Orbitale sind so aneinanderzuhängen, dass das erste die gleiche Orientierung hat wie das letzte und dass dabei 6 bindende Orbitale entstehen (jeweils ein b mehr als a). Zudem ist darauf zu achten, dass die entstehenden MO's möglichst symmetrisch sind.

b a b  $\rightarrow$  netto b

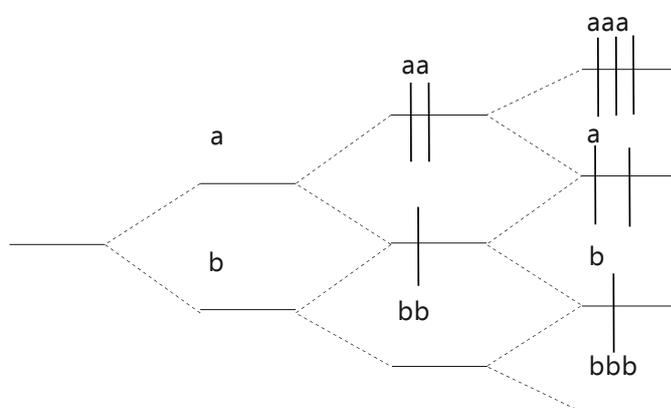
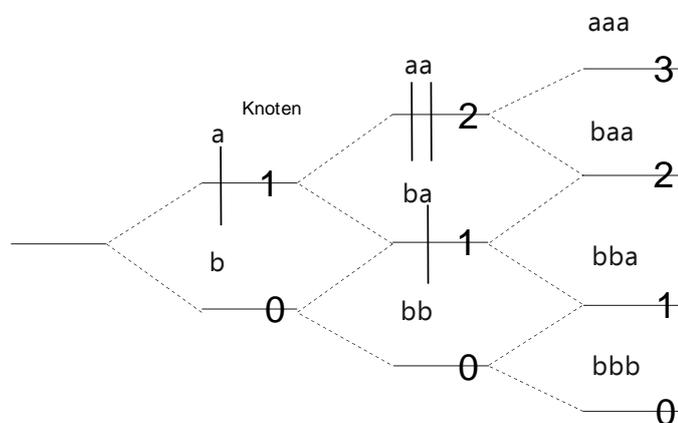


symmetrisch

b b a  $\rightarrow$  netto b



unsymmetrisch



# 10 Verdauung der Grundnahrungsmittel und Resorption

## 10.1 Das Verdauungssystem des Menschen

Als Verdauung bezeichnet man die chemischen Veränderungen, welche die Nahrung im Verdauungstrakt von der Aufnahme bis zur Resorption oder Ausscheidung erfährt. Die Kohlenhydrate, Proteine und Fette müssen im Verdauungssystem durch Hydrolyse in ihre Bestandteile (Monosaccharide, Aminosäuren, Fettsäuren und Glycerin) aufgespalten werden, da die Makromoleküle die aus Zellen bestehenden Wände des Verdauungstraktes nicht durchdringen können (Semi-permeabilität); eine Aufnahme (Resorption) der lebensnotwendigen Energieträger und Baustoffe in das Blut- und Lymphsystem könnte sonst nicht erfolgen. An der Zerlegung der Nahrungsmittel

sind die Verdauungsenzyme beteiligt, die von der Speicheldrüse, den Sekretzellen der Magenschleimhaut, der Bauchspeicheldrüse und der Dünndarmwand gebildet werden.

Hilfsstoffe wie Magensäure und Galle schaffen ein für die enzymatischen Prozesse günstiges Milieu. Die Resorption der Nahrungsbestandteile muß z.T. gegen ein Konzentrationsgefälle erfolgen, was nur dank den Transportsystemen in den Zellmembranen möglich ist.

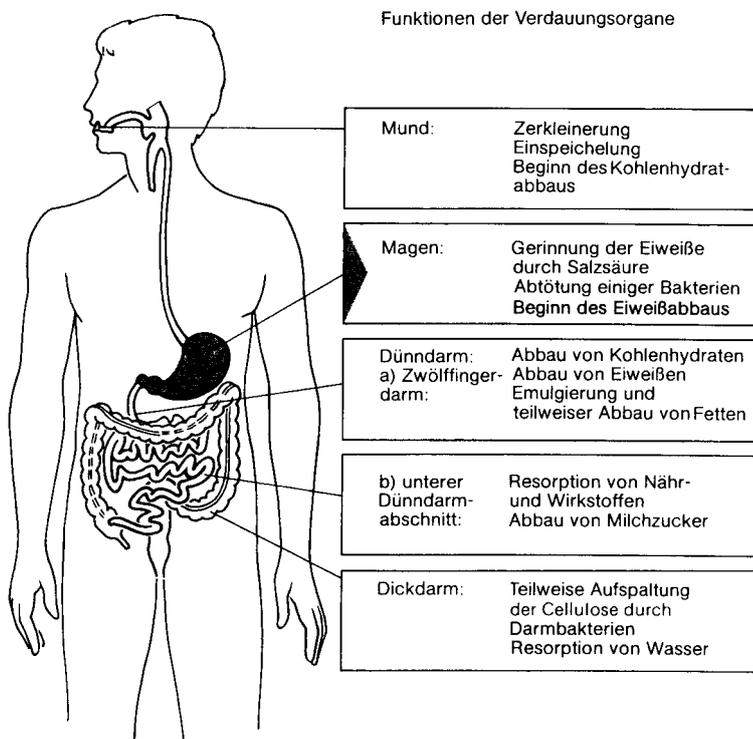


Abb. 10.1: Verdauungssystem des Menschen

## 10.2 Verdauung der Kohlenhydrate, Proteine und Fette

**Kohlenhydrate:** Die Verdauungssäfte des Menschen enthalten nur Enzyme, die  $\alpha$ -glycosidische Bindungen hydrolysieren können (Ausnahme Lactose). Cellulose, ein  $\beta$ -Glycosid, ist deshalb kein Nähr-, sondern nur ein Ballaststoff, der unverändert den Verdauungstrakt passiert.

Der enzymatische Abbau von Stärke (der geringe Glycogengehalt tierischer Lebensmittel kann vernachlässigt werden) beginnt bereits im Munde, wo sie durch das Enzym Speichelamylase teilweise in Maltose zerlegt wird. Aus diesem Grunde schmeckt Brot, das wir lange kauen, süßlich. Die Kohlenhydrate gelangen durch die Speiseröhre in den Magen. Die Speichelamylase wird dort durch das saure Milieu inaktiviert; dafür spaltet sich unter diesen Bedingungen die Saccharose in ihre Bestandteile Glucose und Fructose auf.

Im Dünndarm vervollständigen Glycosidasen (Name!) die Kohlenhydratzerlegung; die entstandenen Monosaccharide werden aktiv in das Blut resorbiert.

**Proteine:** Die Eiweiße werden durch die Proteasen (Substrat = Proteine, Wirkung = hydrolytisch, Endung = -ase) des Magens (Pepsin) und des Dünndarmes (Trypsin, Chymotrypsin, u.a.) zerlegt. Die einen Enzyme (Endopeptidasen) spalten die langen Ketten in größere Bruchstücke, und zwar durch Hydrolyse von Bindungen im Molekül-innern; die anderen Enzyme (Exopeptidasen) trennen von den Enden her eine Aminosäure nach der andern ab. Endo- und Exopeptidasen bewirken zusammen den vollständigen Abbau der Proteine in Aminosäuren.

Die denaturierende Wirkung der Magen-HCl erleichtert die Proteinverdauung. Beachten Sie nebenbei, daß die Magensäure auch desinfizierend wirkt, da sie viele Bakterien und Mikroorganismen abtötet.

**Fette:** Die Fette und fettähnlichen Stoffe werden vorwiegend im Dünndarm verdaut. Zuerst werden sie von Gallensalzen emulgiert, d.h. fein verteilt und wasserlöslich gemacht. Anschließend spalten die Lipasen vom Triglycerid zwei, selten alle drei Fettsäuren ab. In dieser Form können die Fettspaltprodukte in die Darmwandzellen auf-

genommen werden. Von dort aus gelangen sie in das Lymphsystem, und später dann in das Blut. In den nächsten Kapiteln werden wir nun verfolgen, was mit den Kohlenhydraten, den Proteinen und Fetten im Körper weiter geschieht.

## 10.3 Zusammenstellung

Siehe Abb. 10.3, nächste Seite.

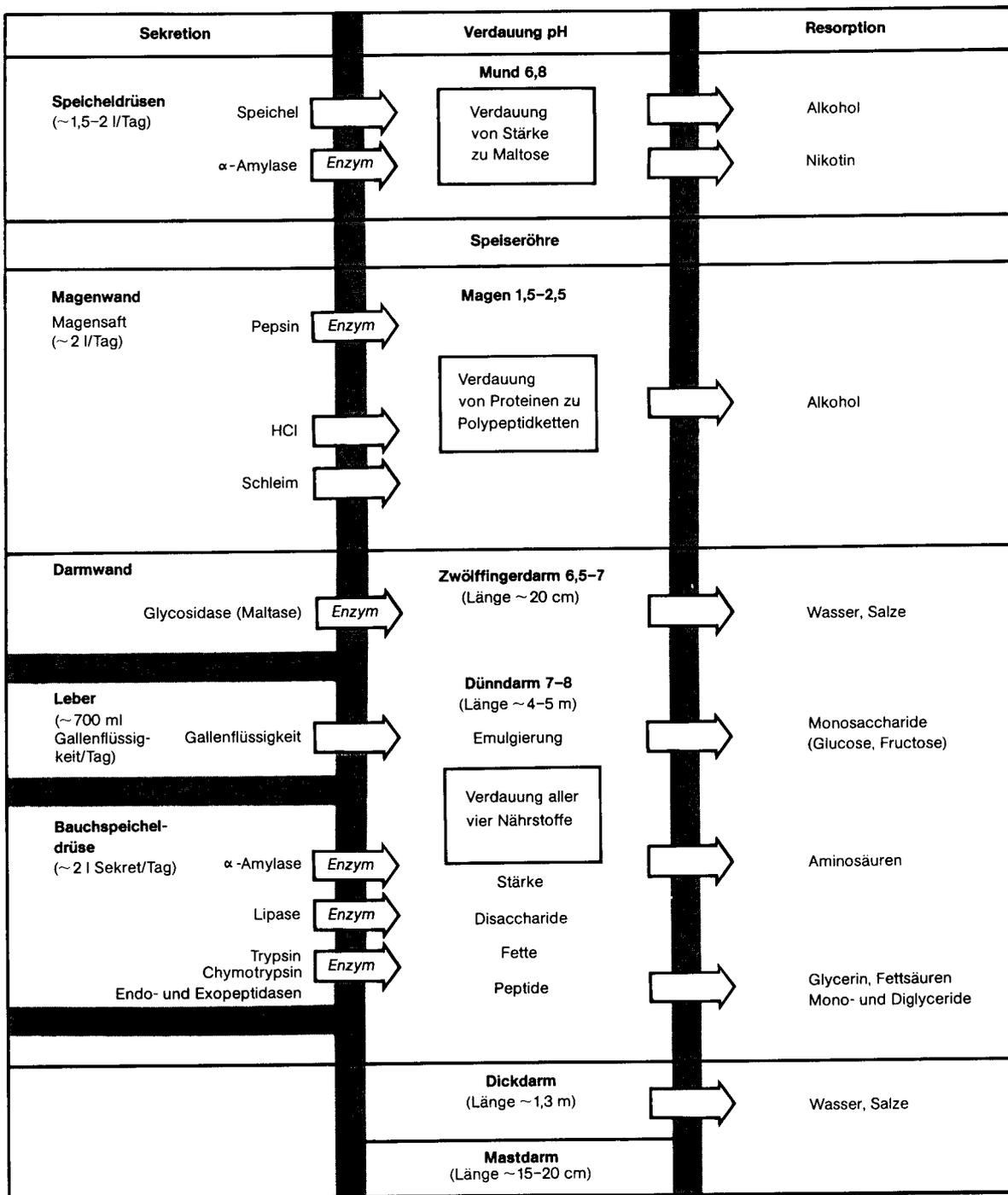


Abb. 10.3: Abbau und Resorption der Nahrung

#### 10.4 Repetitionsfragen

1. Warum müssen Kohlenhydrate und Proteine verdaut, d.h. in ihre Bestandteile zerlegt werden?
2. Wie nennt man allgemein die Reaktionen, durch die Biopolymere zerlegt werden?
3. Warum können wir Cellulose nicht verdauen?
4. Was ist eine «Endopeptidase»?
5. Welche Funktionen hat die Salzsäure der Magensäure?
6. Welche Aufgabe erfüllt die Galle in der Verdauung?

# 11 Der Stoffwechsel der Kohlenhydrate

## 11.1 Übersicht

Jeder Organismus ist auf die ständige Zufuhr von Energie angewiesen. Dieser Energiebedarf kann durch den exergonischen Abbau von organischen Stoffen gedeckt werden, eine Reaktionsfolge, die im ganzen als Dissimilation bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um energieliefernde Redoxvorgänge, welche die Synthese der energiereichen, universell verwertbaren Verbindung ATP «antreiben». Man unterscheidet zwei Typen von Dissimilation:

- Zellatmung (**aerobe** Dissimilation): Die organische Substanz wird vollständig abgebaut, und zwar meistens zu Kohlendioxid und Wasser. Als Oxidationsmittel, z.B. als Wasserstoffakzeptor, wirkt **Sauerstoff**.
- Gärung (**anaerobe** Dissimilation): Die organische Substanz wird nur unvollständig abgebaut, d.h. es bleiben organische Endprodukte zurück. Dies bedeutet, daß die ursprünglich gespeicherte Energie nur teilweise ausgenutzt wird und die Ausbeute an ATP kleiner als bei der Atmung ausfällt. Da die Gärung unter **Ausschluß von Sauerstoff** abläuft, treten in ihr organische Stoffe als H-Akzeptoren auf.

In der Atmung oder Gärung werden v.a. Kohlenhydrate, aber auch Fette und Proteine abgebaut. Die wichtigste Substanz ist die Glucose. Ihre vollständige Oxidation steht zentral im Stoffwechsel, da viele andere Verbindungen in Zwischenprodukte dieser Reaktionskette umgewandelt und so in den Abbauweg der Glucose eingeschleust werden.

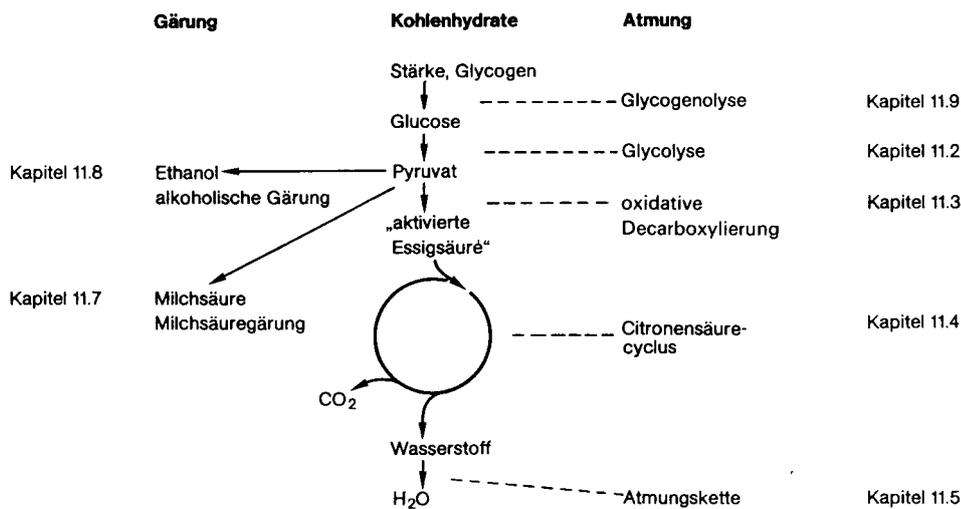


Abb. 11.1: Schema des Kohlenhydratabbaus

### 11.2 Die Glycolyse

Die Glycolyse ist eine Folge von Reaktionen, die alle im Plasma ablaufen. Im ersten Teil wird die C-Atomkette der Glucose in zwei C<sub>3</sub>-Einheiten zerlegt; im zweiten Teil werden stark exergonische Reaktionen zum Aufbau von ATP ausgenutzt. Betrachten wir nun die einzelnen Reaktionen der Glycolyse:

**Reaktion 1:** Die reaktionsträge Glucose wird durch Phosphorylierung aktiviert, d.h. sie erhält eine energiereiche Atomgruppierung. Das entstehende Glucose-6-Ⓟ kann die Zelle nicht mehr verlassen, da es wie alle phosphorylierten Substanzen die Zellmembran nicht durchdringen kann.

**Reaktion 2:** Glucose-6-Ⓟ wird in das strukturiomere Fructose-6-Ⓟ umgewandelt.

**Reaktion 3:** Eine weitere Phosphorylierung führt zu Fructose-1,6-diphosphat. Das Enzym dieser Reaktion besitzt allosterische Eigenschaften; deshalb ist seine Aktivität über eine Produktrückkopplung beeinflussbar. Die Glycolyseprodukte ATP und NADH/H<sup>+</sup> wirken z.B. als Hemmstoffe.

**Reaktionen 4, 5:** Jetzt findet die Spaltung der aktivierten Hexose in zwei Triosen statt, die sich ineinander umwandeln können. Nur Glycerinaldehyd-3-phosphat reagiert weiter.

**Reaktionen 6, 7:** Die stark exergonische Oxidation (Wasserstoffübertragung auf NAD<sup>+</sup>) der Aldehyd- zur Säuregruppierung wird zum Aufbau von ATP verwendet.

**Reaktionen 8, 9, 10:** Zuerst wird die Phosphatgruppe an das mittlere C-Atom verschoben, dann Wasser abgespalten und die gebundene Phosphatgruppe auf ADP übertragen. Das Produkt der Glycolyse ist Pyruvat. Auf die ATP und NADH/H<sup>+</sup> Bilanz wird in 11.6 eingegangen.

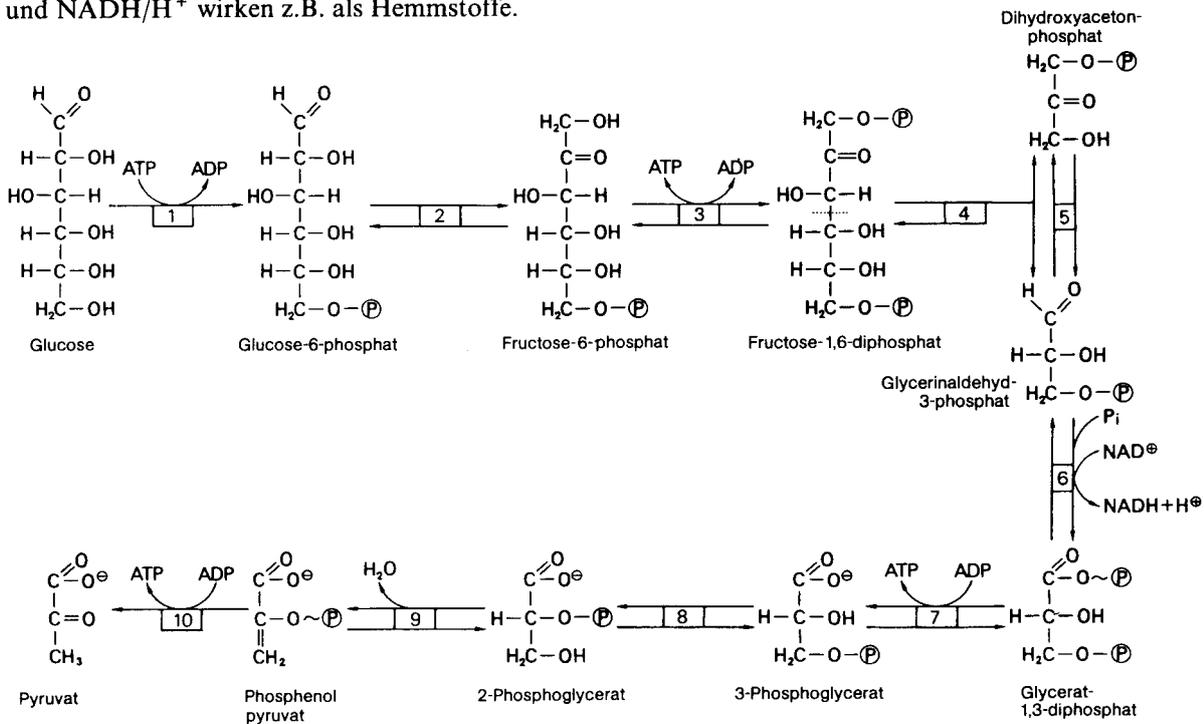


Abb. 11.2: Die Reaktionsfolge der Glycolyse



### 11.4 Der Citronensäurezyklus

Von der ursprünglichen Glucose bleiben nach der oxidativen Decarboxylierung noch zwei Acetylreste übrig. Diese werden in der aktivierten Acetyl-CoA-Form in einen Kreisprozess, den Citronensäure- oder Krebs-Zyklus, eingeschleust. Sie werden darin durch zweifache Decarboxylierung (Isocitronensäure und  $\alpha$ -Ketoglutarinsäure) vollständig zerlegt. Bei der exergonischen Bildung von Bernsteinsäure wird aus GDP ein GTP<sup>1</sup> aufgebaut. Der zweite Teil des Zyklus dient der Regeneration von Oxalessigsäure, die dann einen neuen Acetylrest anlagert. Diese Rückgewinnung des Acetylrest erfolgt durch Dehydrierung und Wasseranlagerung an Dicarbonsäuren. Der abgetrennte Wasserstoff wird dabei an NAD<sup>+</sup> und FAD<sup>2</sup> gebunden. Sir Hans Alfred Krebs war Entdecker des Zyklus.

<sup>1</sup> Analogon zu ATP. An der Stelle von Adenin steht Guanin.  
<sup>2</sup> Wasserstoffübertragender Cofaktor

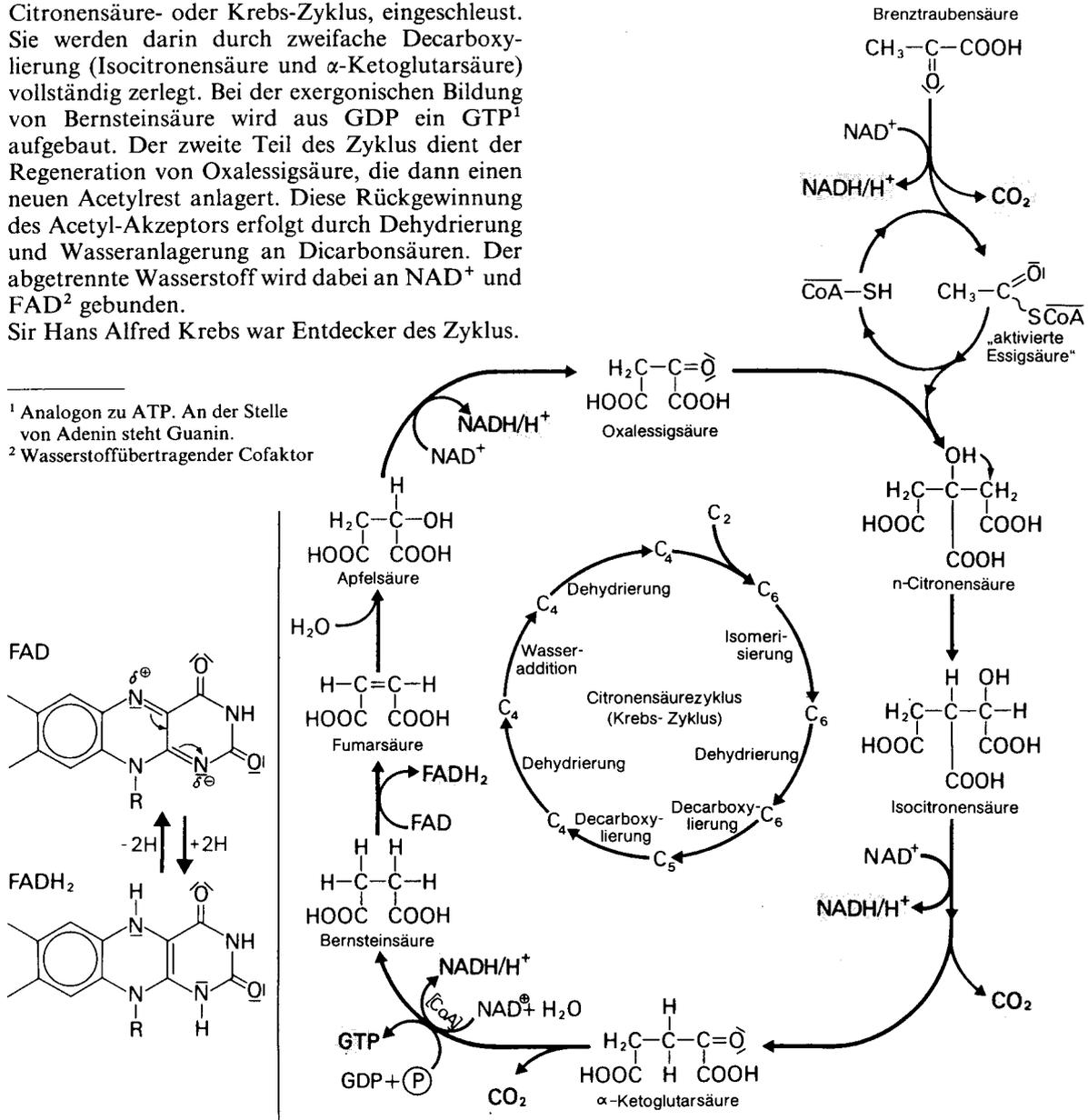
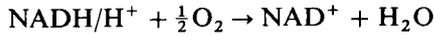


Abb. 11.4: Schema des aeroben Abbaus von Brenztraubensäure im Citronensäurezyklus

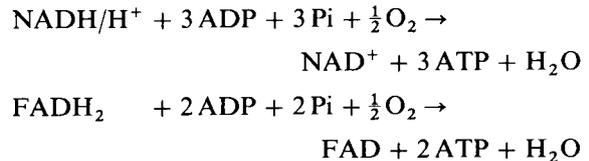
### 11.5 Die Atmungskette

Im Schlußteil der Atmung wird der gesamte an Cofaktoren gebundene Wasserstoff auf den Atmungssauerstoff übertragen:



Formal entspricht dies der stark exergonischen Knallgasreaktion. Die freiwerdende Energie wird teilweise zum Aufbau von ATP verwendet. Dies kann aber nicht in einem einzigen Reaktionsschritt geschehen, sondern ist nur in einer vielstufigen Reaktionsfolge, der Atmungskette, möglich. Sie läßt sich mit einem System aufeinanderfolgender Wasserräder vergleichen, die von demselben Wasserstrom angetrieben werden. Falls kein Wasser nachfließt (keine Nachlieferung von reduzierten Cofaktoren) oder bei einem Rückstau (bei Sauerstoff-Mangel können die Elektronen des Cyt aa<sub>3</sub> nicht weiterfließen), stehen die Räder still (kein ATP-Aufbau). Wird ein Rad gebremst (Enzymhemmung durch Atemgifte wie CN<sup>-</sup> oder H<sub>2</sub>S), so

wird dadurch der Lauf des Wassers gehemmt (langsamere Oxidation des Wasserstoffs, verminderte ATP-Synthese). Die Atmungskette stellt also ein Fließgleichgewichtssystem dar, in dem Wasserstoff bzw. seine Elektronen ein enzymatisch katalysiertes Redoxgefälle durchfließen. An drei Stellen des Systems kann ATP gebildet werden. Je nach Eintrittsort des Wasserstoffs ergeben sich verschiedene ATP-Ausbeuten.



Da die Reaktionen der Atmungskette in den Mitochondrien verlaufen, bezeichnet man diese Zellorganellen auch als ATP-Werke (Kraftwerke).

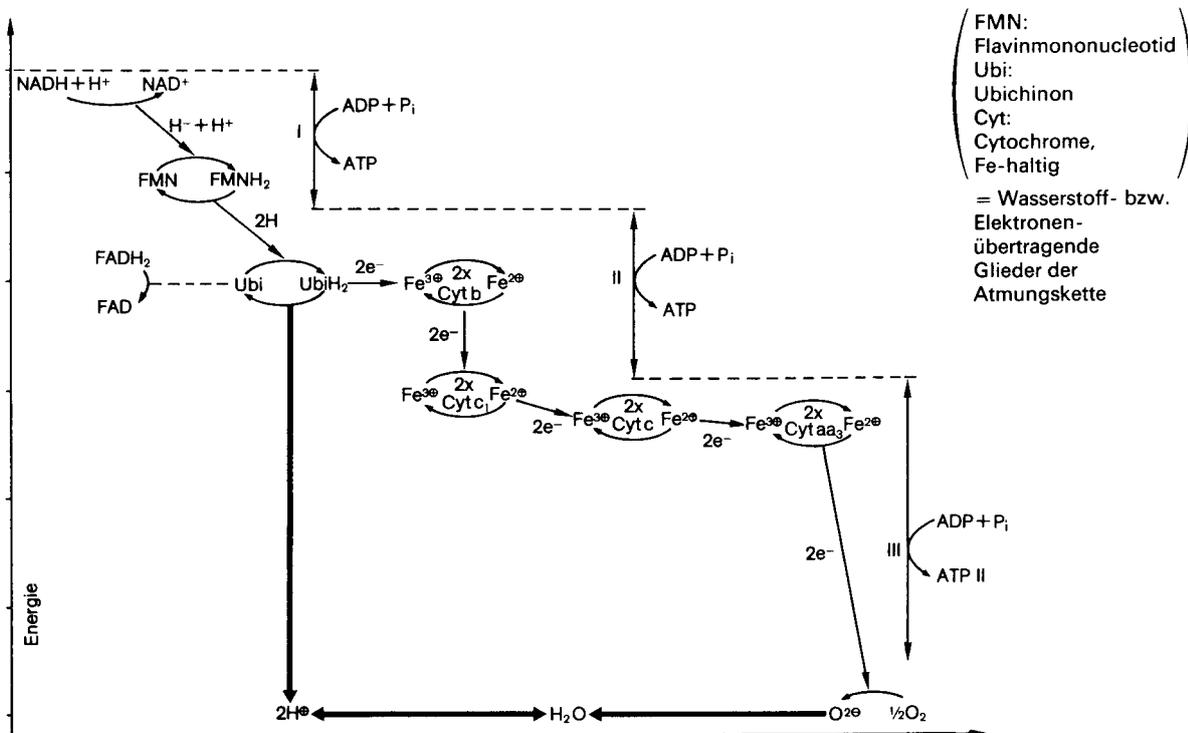
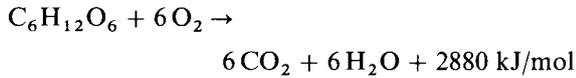


Abb. 11.5: Atmungskette und wahrscheinliche Phosphorylierungsstellen

### 11.6 Energiebilanz und Regulation des Glucoseabbaus (Atmung)

**Energiebilanz:** In der ersten Phase des Glucoseabbaus wird das Kohlenstoffskelett vollständig zerlegt, wodurch das eine Endprodukt der Atmung, das Kohlenstoffdioxid, und zusätzlich reduzierte Cofaktoren entstehen. In der zweiten Phase wird dann formal der Wasserstoff der Cofaktoren auf Sauerstoff übertragen; dadurch bildet sich das zweite Endprodukt Wasser. Zusammengefaßt ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Die freigesetzte Energie wird zu ca. 40% in chemischer Form als ATP gespeichert; der Rest wird in Wärme umgewandelt. Damit ist der Wärmeverlust der Atmung kleiner als bei einem technischen Verbrennungsmotor.

Glycolyse	2 NADH/H <sup>+</sup> → 2 ATP 6 ATP
oxidative Decarboxylierung	2 NADH/H <sup>+</sup> → 6 ATP
Citratzyklus	2 ATP (GTP) 6 NADH/H <sup>+</sup> → 18 ATP 2 FADH <sub>2</sub> → 4 ATP
Total	38 ATP

Tab. 11.6: ATP-Ausbeute des vollständigen Glucoseabbaus.

**Regulation:** Aus Sparsamkeit sollte die in der Glucose gespeicherte Energie nur bei Bedarf freigesetzt werden. Die dazu notwendige Steuerung beruht v.a. auf der allosterischen Rückkopplung: ATP und NADH/H<sup>+</sup> wirken z.B. hemmend; sind sie in genügender Menge vorhanden, sollen sie nicht weiterhin gebildet werden. Zudem beeinflussen auch bestimmte Zwischenprodukte des Glucoseabbaus die Geschwindigkeit einzelner vorangegangener Reaktionen. Die Abb. 11.6 zeigt die Regulationsverhältnisse im Citronensäurezyklus.

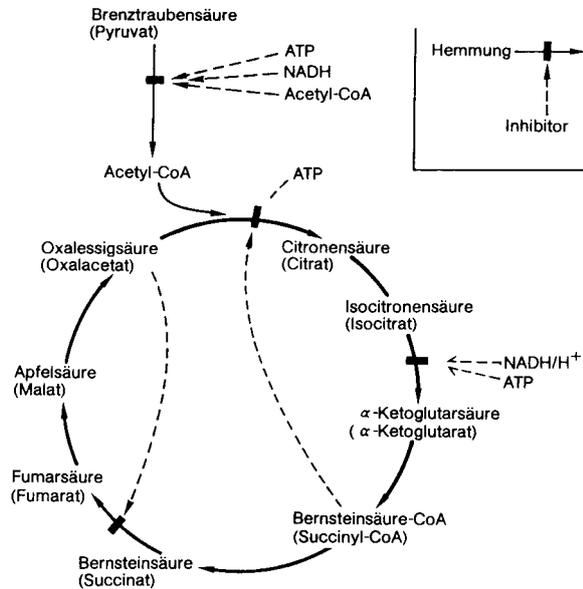


Abb. 11.6: Regulation des Citronensäure-Zyklus'. (Häufig werden auch die deprotonierten Formen der Zwischenprodukte angegeben; die entsprechenden Namen sind eingeklammert)

### 11.7 Die Milchsäuregärung

Verschiedene Formen der Gärung stellen neben der Atmung eine zweite Möglichkeit der Glucoseverwertung dar. An dieser Art der Energiegewinnung ist bezeichnenderweise kein Sauerstoff beteiligt.

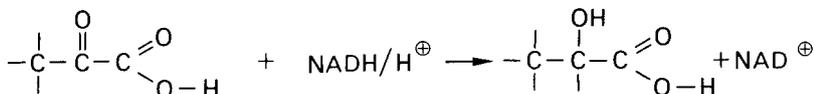
Die Abbauege der Gärung und Atmung verlaufen zu Beginn gleich: Glucose wird in der Glycolyse unter ATP-Gewinn in Brenztraubensäure zerlegt. Das dabei anfallende NADH/H<sup>+</sup> kann bei Gärprozessen nicht in der Atmungskette oxidiert werden; ohne Rückgewinnung von NAD<sup>+</sup> kommt die Glycolyse aber zum Stillstand. Es werden deshalb organische Moleküle als Wasserstoffakzeptoren verwendet.

**Milchsäuregärung:** Es dient gerade Brenztraubensäure als Wasserstoffakzeptor. Dadurch entsteht einerseits Milchsäure und andererseits das für die weitere Glycolyse benötigte NAD<sup>+</sup>:

Da Milchsäure ein energiereiches Molekül darstellt, ist bei dieser Gärung nur ein kleiner Teil der ursprünglich in Glucose gespeicherten Energie freigesetzt worden (2 ATP/Molekül Glucose).

Diesen Weg der Energiegewinnung findet man z.B. bei den Milchsäurebakterien, welche die anfallende Milchsäure ausscheiden. Dadurch sinkt der pH-Wert im umgebenden Medium auf ca. 5 ab. Bei einer solchen Säurekonzentration können viele andere Bakterien wie z.B. Fäulniserreger kaum gedeihen. Die Milchsäuregärung wird deshalb zur Konservierung von Nahrungsmitteln genutzt: Silofutter in der Landwirtschaft, Sauerkraut in unserer Ernährung, Joghurt bei der Milchverarbeitung.

Die Milchsäuregärung ist auch bei höheren Lebewesen bekannt. So kann unser Muskel auf diesem Wege Energie gewinnen. Dies tut er dann, wenn die Sauerstoffzufuhr durch das Blut nicht mehr ausreicht, um den Energiebedarf mittels der Sauerstoff-abhängigen Atmungskette zu decken. Die anfallende Milchsäure führt recht bald zu einer Übersäuerung der Muskelzellen, und hemmt mit der Zeit deren Kontraktionsfähigkeit. Aus diesem Grunde gilt der 400-m-Lauf als die längste Sprinterstrecke. Bei längeren Läufen beruht die Energiegewinnung nach 400 m ganz auf der Atmung. Die muskuläre Milchsäure ist nach heutiger Auffassung nicht die Ursache für einen Muskelkater.

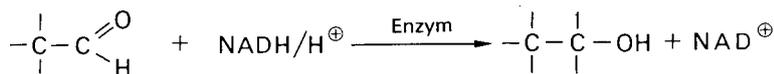


### 11.8 Die alkoholische Gärung

Hefezellen decken bei Sauerstoffmangel ihren Energiebedarf durch Vergären von Glucose. Diese wird wieder auf dem glycolytischen Wege zu Brenztraubensäure abgebaut, und zwar mit dem üblichen Energiegewinn von 2 ATP pro Molekül. Bei der alkoholischen Gärung wird jetzt die Brenztraubensäure durch ein Enzym der Hefezellen decarboxyliert:



Der entstehende giftige Acetaldehyd wirkt als Wasserstoff-Akzeptor, d.h. er wird mit dem NADH/H<sup>+</sup> der Glycolyse zu Ethanol reduziert.



Ethanol wird von den Zellen in die Umgebung abgegeben, und zwar bis zu einer Konzentration von ca. 18 Vol-%; dann sterben die Hefezellen ab. Der Sinn der typischen Gärungsreaktion liegt in der Wiedergewinnung von NAD<sup>+</sup> für die Glycolyse (die Atmungskette kann wegen Sauerstoffmangel kein NADH/H<sup>+</sup> oxidieren). Wirtschaftlich bedeutend ist die alkoholische Gärung für die Bier- und Weinherstellung.

**Bierherstellung:** Man läßt Gerste keimen. Dadurch wird die Stärke im Korn zu Malzzucker (Disaccharid der Glucose) zerlegt, den man, zusammen mit Aroma- und Farbstoffen, mittels Wasser aus der Gerste herauslöst; es entsteht die Würze. Nach der Abtrennung unlöslicher Anteile wird die Würze mit Hopfen gekocht: Hopfenbitterstoffe gehen in die Würze über. Der Hopfen wird entfernt und Bierhefe zugegeben, die den Malzzucker vergärt. Das Bier wird nach der Gärung ca. zwei Monate gelagert, dann filtriert und abgefüllt.

**Weinherstellung:** Die Trauben werden gleich nach der Lese gekeltert, d.h. die Kämme werden entfernt und die Beeren zerkleinert. Dem Schalen-Saft-Gemisch gibt man schweflige Säure bei (Einbren-

nen), um eine unerwünschte Farb- und Geschmacksveränderung zu verhindern. Die danach einsetzende Gärung dauert etwa eine Woche. Der vergorene Saft wird filtriert, wenige Monate gelagert und dann abgezogen; d.h. abgestorbene Hefezellen und ausgeschiedene Schleimstoffe werden abgetrennt. Junge Weine sind für den Konsum noch zu sauer. Deshalb müssen sie gelagert werden: Während dieser Reifungszeit führen chemische Reaktionen zum Abbau der Säuren.

### 11.9 Der Abbau von Fructose, Galactose und Glycogen

**Fructose:** Rohrzucker wird bei der Verdauung im Darm in Glucose und Fructose gespalten. Fructose ist somit ein gängiger Bestandteil der Nahrung. Sie wird im Stoffwechsel zuerst mittels ATP phosphoryliert (Fructose-1-phosphat) und danach in Dihydroxyacetonphosphat und Glycerinaldehyd

gespalten. Dihydroxyacetonphosphat entspricht einem Zwischenprodukt der Glykolyse. Glycerinaldehyd hingegen muß zum Anschluß an den Glucoseabbau noch dehydriert und zu 2-Phosphoglycerinsäure phosphoryliert werden.

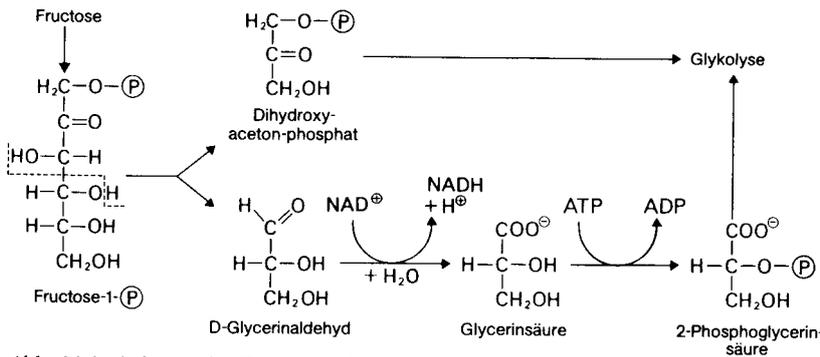
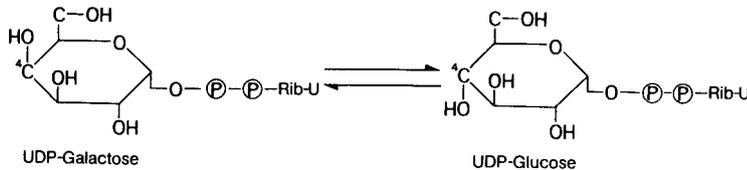


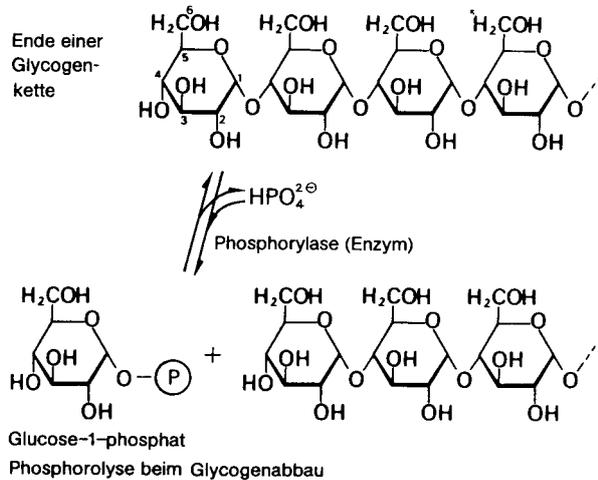
Abb. 11.9: Schema des Fructoseabbaus

**Galactose:** Sie ist Bestandteil des Milchzuckers. Glucose und Galactose unterscheiden sich in der Stellung der Hydroxylgruppe am C<sub>4</sub>; es sind also stereoisomere Zucker. Die aktivierten Formen UDP-Galactose und UDP-Glucose können enzy-

matisch ineinander umgewandelt werden. Die bei der Galactoseumwandlung entstehende UDP-Glucose kann im Körper z.B. zum Aufbau von Glycogen verwendet werden. (UDP ist analog zu ADP; an Stelle von Adenin steht die Base Uracil).



**Glycogen:** Im Gegensatz zu den Nahrungskohlenhydraten im Verdauungstrakt wird das körpereigene Glycogen meistens nicht hydrolytisch, sondern phosphorolytisch abgebaut. Dabei dient die Energie, die bei der Spaltung der glycosidischen Bindung frei wird, zur Phosphorylierung der abgetrennten Glucose. Anorganisches Phosphat verdrängt die mit dem C<sub>1</sub> bindende Glucose vom Kettenende und bildet mit ihr einen Ester; es entsteht Glucose-1-P. Diese bereits aktivierte Glucose kann nach Mutieren des P in die Stellung am C<sub>6</sub> direkt in die Glykolyse eingeschleust werden. Der Körper spart somit durch die Phosphorolyse (Spaltung unter Phosphataufnahme) gegenüber der Hydrolyse Energie:



### 11.10 Oxidativer Glucoseabbau – Gewinnung von Pentosen und NADPH/H<sup>+</sup>

Bei unseren Betrachtungen biochemischer Fragen haben wir mehrmals C<sub>5</sub>-Zucker (Pentosen) als wichtige Bestandteile größerer Moleküle wie Nucleotiden, ATP, NAD<sup>+</sup> usw. festgestellt. Wie gelangt unser Körper zu diesen Bauteilen?

Bei der Behandlung der Coenzyme wurde erwähnt, daß der Wasserstoff des NADPH/H<sup>+</sup> v.a. zu Synthesen körpereigener Substanzen dient. Wie gewinnt unser Körper diese Reduktions-Einheiten? Sowohl die Pentosen wie auch das NADPH/H<sup>+</sup> werden im oxidativen Glucoseabbau gebildet. Die beim oxidativen Glucoseabbau entstehenden Pentosen können über einen vielstufigen Reaktionsweg, den Pentosephosphat-Zyklus, wieder in Glucose verwandelt werden. Dadurch kann es auch bei einem großen NADPH/H<sup>+</sup> Bedarf nicht zu einem Überschuß an Pentosen kommen. Andererseits kann der Wasserstoff von ev. überschüssigem NADPH/H<sup>+</sup> auf NAD<sup>+</sup> übertragen und so der Atmungskette zugeführt werden.

Die aktivierte Glucose wird dehydriert und der dadurch entstehende innermolekulare Ester hydrolytisch gespalten. 6-Phosphogluconat wird in β-Stellung zu einer β-Ketosäure dehydriert, von der sich CO<sub>2</sub> abspaltet. Aus Ribulose-5-Ⓟ entstehen dann die struktur- bzw. stereoisomeren Ribose-5-Ⓟ und Xylulose-5-Ⓟ.

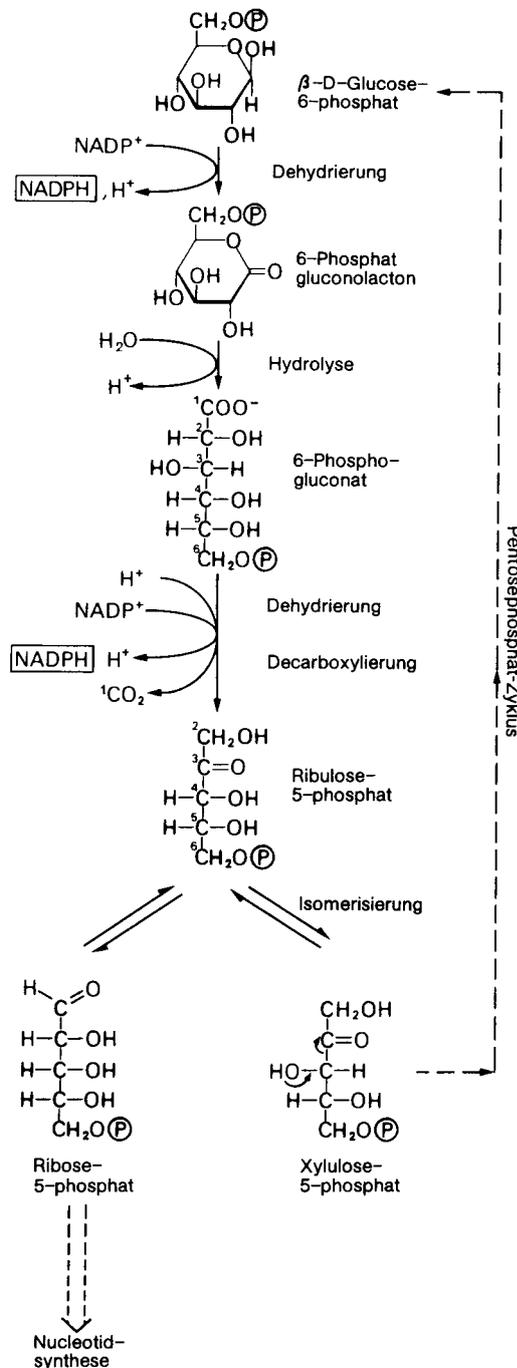


Abb. 11.10: Schema des oxidativen Glucoseabbaus

### 11.11 Gluconeogenese und Glycogensynthese

**Gluconeogenese:** Folgende zwei Hinweise zeigen, daß in unserem Körper die Glucose nicht nur ab-, sondern auch aufgebaut werden kann:

- Die bei starker körperlicher Beanspruchung im Muskel gebildete Milchsäure wird in die Leber transportiert und dort teilweise wieder in Glucose umgewandelt.
- Die Hirnzellen sind auf eine ständige Zufuhr von Glucose als « Brennstoff » angewiesen. Der Körper muß folglich auch bei einer kohlenhydratarmen, aber eiweißreichen Ernährung in der Lage sein, den Blutzuckerspiegel (Glucose) konstant zu halten. Er muß somit aus Proteinen Glucose aufbauen können.

Man bezeichnet den Stoffwechselweg, der von Pyruvat zu Glucose führt, als Gluconeogenese.

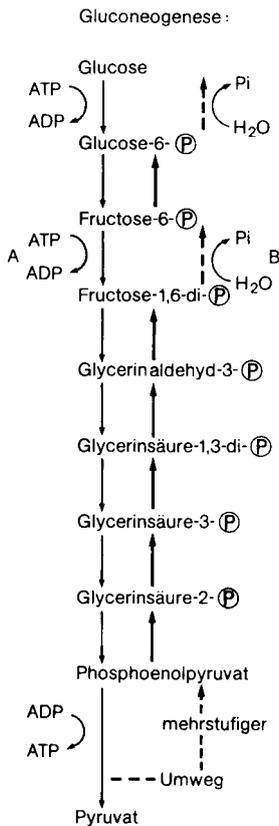


Abb. 11.11: Schema der Gluconeogenese

Viele seiner Reaktionsschritte sind mit jenen der Glycolyse identisch. Bei drei Reaktionen jedoch zeigt die Gluconeogenese aus energetischen Gründen einen gesonderten Verlauf mit besonderen Enzymen:

- Nur auf einem recht aufwendigen Weg kann Pyruvat in Phosphoenolpyruvat umgewandelt werden.
- Die Fructose- bzw. Glucose-gebundenen Phosphate werden bei der Abspaltung nicht auf ADP übertragen, sondern hydrolytisch abgetrennt. Gerade diese unterschiedlichen Reaktionsstellen haben eine besondere Bedeutung: Sie eignen sich zur Regulation des Stoffwechsels, wie folgendes Beispiel zeigt: Die Aktivität der Enzyme A und B werden durch ATP, ADP und AMP alloster beeinflusst. Das Enzym A der Glycolyse (Energiegewinnung) wird durch ATP gehemmt, durch ADP, das phosphoryliert werden sollte, aktiviert. Das Enzym B der Gluconeogenese hingegen wird durch ATP aktiviert, durch AMP gehemmt.

**Glycogensynthese:** Da Glucose osmotisch wirkt, kann der Körper davon keine größere Menge speichern. Er aktiviert deshalb überschüssige Glucose, die dann glycosidisch an eine bereits vorhandene Glycogenkette angehängt wird; die Speichersubstanz ist dadurch um eine Einheit größer geworden.

### 11.12 Repetitionsfragen

1. Welches sind die grundsätzlichen Unterschiede zwischen der Atmung und der Gärung?
2. Was geschieht in der Glycolyse mit dem Kohlenstoffskelett der Glucose?
3. Bei welcher Glycolysereaktion findet eine Dehydrierung statt?
4. Stellen Sie mit Summenformeln die Reaktionsgleichung der Glycolyse auf.
5. Welche chemischen Strukturen eignen sich für Decarboxylierungsreaktionen?
6. In welcher Form wird die Energie, die bei der oxidativen Decarboxylierung von Pyruvat frei wird, gespeichert?
7. Worin besteht der grundsätzliche Zweck des Citronensäurezyklus?
8. Formulieren Sie mit Strukturformeln die Dehydrierung von Propanol (2). Bei welchen Schritten des Citronensäurezyklus findet eine analoge Reaktion statt?
9. Welche Substanzen wirken im Citronensäurezyklus als Wasserstoffakzeptoren?
10. Welches sind die grundsätzlichen Zwecke der Atmungskette?
11. Zu welcher Art von Reaktionen gehören die Prozesse der Atmungskette?
12. Wozu dient in der Atmungskette der molekulare Sauerstoff?
13. Wieviele ATP werden bei der Oxidation von einem NADH/H<sup>+</sup> gewonnen?
14. Der Citronensäurezyklus kann nur funktionieren, wenn auch die Reaktionen der Atmungskette ablaufen. Begründen Sie diesen Sachverhalt.
15. Wie wird erreicht, dass nur bei Bedarf ATP aufgebaut wird?
16. Zeichnen Sie mit Strukturformeln die Umwandlung von Pyruvat in Milchsäure.
17. Wann entsteht in unserem Körper Milchsäure?
18. Welche Reaktionsfolge führt von Pyruvat zu Ethanol?
19. Warum kann man durch Vergären von Zucker keinen reinen Ethanol herstellen?
20. Wird die Fructose aus dem Rohrzucker in einer eigenen Reaktionsfolge veratmet?
21. Erfolgt der Glycogenabbau zu Glucose durch Hydrolyse?
22. Wie kann unser Körper Pentosen gewinnen?
23. Auf welchen Akzeptor wird der Wasserstoff im oxidativen Glucoseabbau übertragen?
24. Was versteht man unter der «Gluconeogenese»?
25. Warum kann die Gluconeogenese nicht der vollständigen Rückreaktion der Glycolyse entsprechen?
26. Wie verwertet unser Körper überschüssige Glucose?



**Verdauung der Grundnahrungsmittel und Resorption****10.1**

Unter Verdauung versteht man die...		
Makromoleküle können die aus Zellen bestehenden Wände des Verdauungstraktes nicht durchdringen, deshalb müssen die Kohlenhydrate, Proteine und Fette.....		
Dafür sorgen Verdauungsenzyme welche durch Hilfsstoffe unterstützt werden wie.....		

**10.2** (Für diesen Abschnitt ist der Text in den Unterlagen erst nach dem Bearbeiten zu lesen)

<b>Kohlenhydrate:</b> Der enzymatische Abbau von Stärke beginnt schon im Mund. Nebenstehend ein Ausschnitt aus Stärke und ein Molekül abgespaltene Maltose:		L 97,98
Im Magen wird Saccharose in Glucose und Fructose aufgespalten s. rechts:		L 95, 97
Nebenstehend ist ein <b>Tetrapeptid</b> aus 4 Aminosäuren gezeichnet und die Angriffspunkte von Endo- und Exopeptidasen:		Tabelle T3
<b>Fette</b> werden durch Gallensalze zuerst emulgiert und so den Lipasen zugänglich gemacht. Nebenstehend die Skelettformel von einem Triglycerid (Fettmolekül) und die Angriffsstellen für die Hydrolyse durch Lipasen:		L 76

**Der Stoffwechsel der Kohlenhydrate****11.1**

Welche Bedeutung haben die Begriffe: Dissimilation  Assimilation  Gärung  Atmung		
Tragen Sie die Abb. 11.1 horizontal in das Feld rechts ein (damit sie weniger Platz braucht; die einzelnen Reaktions-schritte nicht benennen, wohl aber die Zwischenprodukte).		

**11.2**

Wie lautet die Bruttoreaktionsgleichung (Zwischenprodukte ignorieren) für die Reaktion von Glucose (Ausgangsstoff) zu zwei Molekülen Brenztraubensäure (protoniertes Pyruvat, das Endprodukt der Glycolyse.)		
Beteiligt an der Reaktionskette sind ATP's. ATP sieht folgendermassen aus und wird an der mit dem Pfeil markierten Stelle zu ADP hydrolysiert.		L 101
ATP besteht aus zwei organischen Teilen und einem anorganischen Teil. Wie heissen die drei Teile, zu welchen Stoffklassen gehören sie und wo sind die Kondensationsstellen in ATP (im Molekül oben markieren).		
Ebenfalls beteiligt ist $\text{NAD}^+$ . Zeichnen Sie das Molekül-Ion schematisch (z.B. die Ribosen als 5-Eck, Nicotinsäureamid als Rechteck etc.)		Kopien aufliegend
Übernehmen Sie das Schema des oxidierten und reduzierten Zustandes von $\text{NAD}^+ / \text{NADH}/\text{H}^+$ und tragen Sie die römischen Oxidationszahlen beim relevanten N ein.		Kopien aufliegend

## 11.2

Die Glycolyse ist eine Folge von Reaktionen, die alle im Plasma ablaufen. Im ersten Teil wird die C-Atomkette der Glucose in zwei C<sub>3</sub>-Einheiten zerlegt; im zweiten Teil werden stark exergonische Reaktionen zum Aufbau von ATP ausgenutzt. Betrachten wir nun die einzelnen Reaktionen der Glycolyse:

*Reaktion 1.* Die reaktionsträge Glucose wird durch Phosphorylieren aktiviert. d.h. sie erhält eine energiereiche Phosphatgruppe (abgek.  $\text{P}$ .) Das entstehende Glucose-6-P kann die Zelle nicht mehr verlassen, da es wie alle phosphorylierten Substanzen die Zellmembran nicht durchdringen kann.

*Reaktion 2.* Glucose-6-P wird in das konstitutionsisomere Fructose-6-P umgewandelt. (L 96)

*Reaktion 3.* Eine weitere Phosphorylierung führt zu Fructose-1,6-diphosphat. Das Enzym dieser Reaktion besitzt allosterische Eigenschaften; d.h seine Aktivität ist über eine Produktrückkopplung beeinflussbar. Die Glycolyseprodukte ATP und NADH/H<sup>+</sup> wirken z.B. als Hemmstoffe.

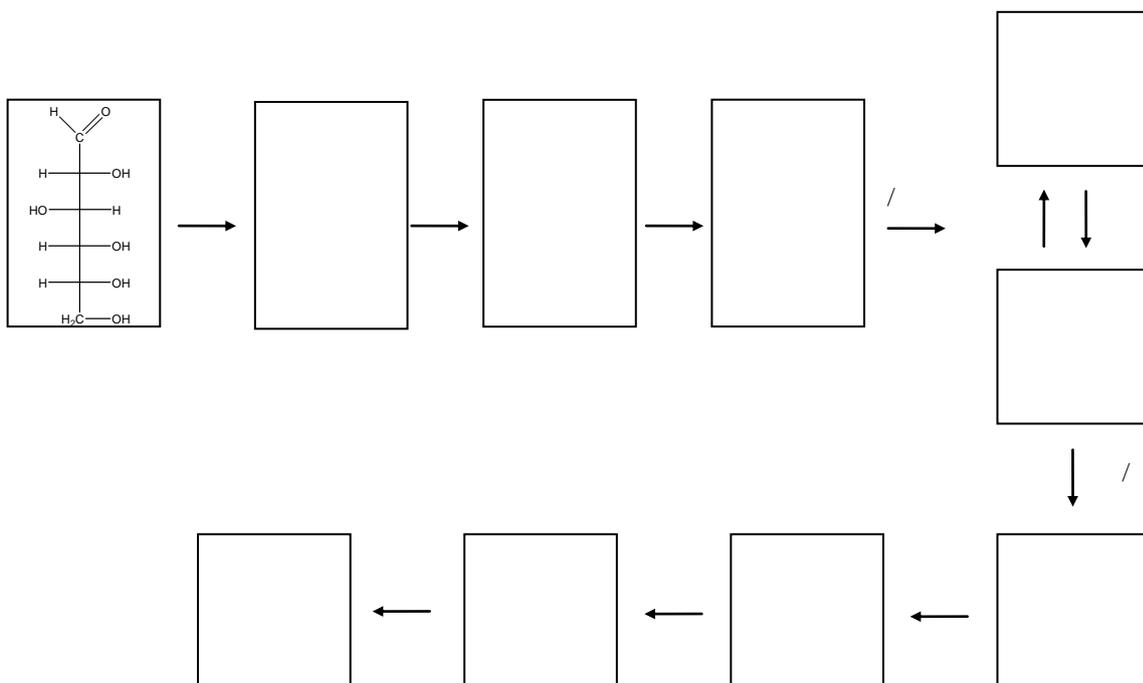
*Reaktionen 4/5.-* Jetzt findet die Spaltung der aktivierten Hexose in zwei Triosen statt, die sich ineinander umwandeln können. Fructose-1,6-diphosphat wird dabei mittendurch gespalten. Das erste OH des unteren Teiles wird zur Carbonylgruppe (L 74). Das freiwerdende H geht an den oberen abgespaltenen Molekülteil (an C<sub>3</sub>). Nur Glycerinaldehyd-3-phosphat reagiert weiter.

*Reaktionen 6, 7.* Die stark exergonische Oxidation (Wasserstoffübertragung auf NAD<sup>+</sup>) des Aldehyds zur Carbonsäure resp. ihres Anions wird zum Aufbau von ATP verwendet. Dazu wird der Aldehyd in eine deprotonierte Carbonsäure umgewandelt unter Einfügen von Sauerstoff. (Die Schritte beinhalten die Aufnahme von anorganischem Phosphat ( $\text{HO-PO}_3^{2-}$ ) am C1. Das überzählige H der aldehydischen Formylgruppe, sowie das H der Phosphatgruppe werden auf NAD<sup>+</sup> übertragen. Anschliessend wird das Phosphat wieder abgespalten, aber diesmal auf ADP übertragen. Es verbleibt das Anion der Carbonsäure, welches zu zeichnen ist.)

*Reaktion 8.* Die Phosphatgruppe wird an das O am mittleren C-Atom verschoben.

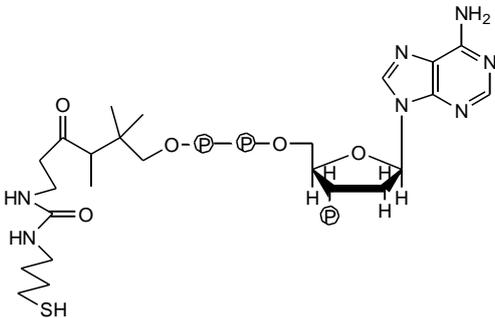
*Reaktion 9.* Wasser wird aus C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> eliminiert.

*Reaktion 10.* Zuerst wird die Phosphatgruppe abgespalten und auf ein ADP übertragen. Das neu entstehende OH an C<sub>2</sub> wird zu einer Carbonylgruppe (L 74) unter Bildung einer Einfachbindung zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>. Das Produkt der Glycolyse ist Pyruvat. Die protonierte Form davon heisst Brenztraubensäure.

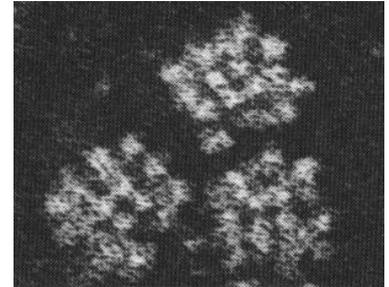


### 11.3 Die oxidative Decarboxylierung

Beteiligt sind an diesem Vorgang Coenzym-A (abgek. Co-A, Coenzym=mit dem Enzym) und der Pyruvatdecarboxylase Complex, ein Multienzymkomplex, der bei Säugetieren aus mehr als 60 Enzymeinheiten besteht, wobei nur drei verschiedene Enzyme vorhanden sind. Eine Sorte dieser Polypeptide stellt einen langen flexiblen Arm dar, der Acetylgruppen (Essigsäurereste) von einem aktiven Zentrum zum anderen schwingen kann. Unten abgebildet ist sowohl Co-A wie auch der im Elektronenmikroskop sichtbare Enzymkomplex aus E. coli:



Der Prozess heisst oxidative Decarboxylierung, dies bedeutet Abspaltung der Carboxylgruppe COOH als CO<sub>2</sub> bei gleichzeitiger Oxidation. Beteiligt ist NAD<sup>+</sup>, das wie immer zwei Elektronen aufnimmt. Schreiben Sie zuerst alle Teilreaktion der oxidativen Phosphorylierung übereinander (Brenztraubensäure → Acetaldehyd, Acetaldehyd → Essigsäure, Essigsäure → Acetyl-



CoA, Reaktanden über oder unter dem Reaktionspfeil sind auch als Edukte, rsp. Produkte zu betrachten). Addieren Sie alle Teilreaktionen, dann kürzen Sie.

Wie lautet die Bruttogleichung Brenztraubensäure → Acetyl-CoA?

Die Oxidationszahl in NAD<sup>+</sup> nimmt um zwei ab. Wo nimmt sie um zwei zu auf dem Weg zur Essigsäure CH<sub>3</sub>COOH?

### 11.4 Der Citratzyklus

Neue Stoffe in diesem Zyklus sind

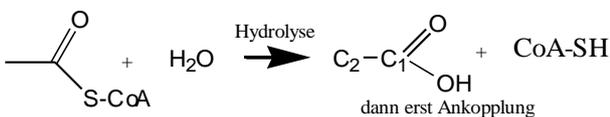
a) FAD (gleiche Funktion wie NAD<sup>+</sup>, kann aber beide H mit ihren Elektronen aufnehmen im Gegensatz zu NAD<sup>+</sup>, das nur ein H mit Elektron aufnimmt und nur das Elektron vom zweiten H. ) Fakultative Frage: Wo ändern sich die Oxidationszahlen in FAD?.....

b) GDP/GTP mit gleicher Funktion wie ADP/ATP aber mit Guanin statt Adenin.

Der Zyklus ist komplizierter als er aussieht. Oberflächlich betrachtet scheint es, dass die eingespeiste Essigsäure an ein C<sub>4</sub>-Molekül angehängt wird und dann zu zwei CO<sub>2</sub> abgebaut wird. Dem ist aber nicht so. Durch geschicktes Nachrutschen werden bis auf zwei alle C-Atome in verschiedenen Umgängen einmal in CO<sub>2</sub> verwandelt.

Im Folgenden soll die Essigsäure wie in folgender Gleichung nummeriert werden:

Formal:



Bei welchem Umgang des Cyklus und an welcher Stelle werden C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> als CO<sub>2</sub> abgespalten?

Wie sieht nun der Gesamtabbau von Glucose bis CO<sub>2</sub> aus:

a) Anzahl C-Atome in Kästchen füllen

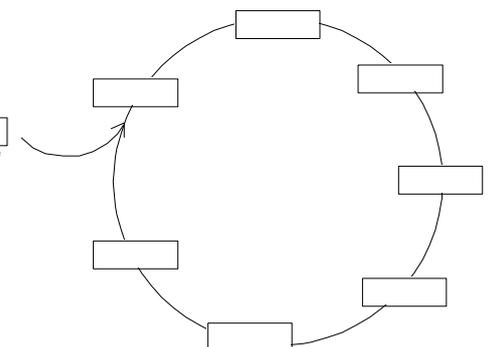
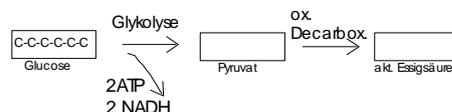
b) Abzweigungen der CO<sub>2</sub>

einzeichnen

c) ATP/GTP und NADH/FADH<sub>2</sub>

Produktionsorte und Anzahl einzeichnen

(Ab Pyruvat alle Zahlen verdoppeln, da jede Hälfte der Glucose diesen Weg beschreitet.)



### 11.5 Die Atmungskette

Vergleichen Sie die Darstellungen auf S.9 (Abb. 11.5 Atmungskette) und im "Bilderbuch oxidative Phosphorylierung. Markieren Sie in der Abb. 11.5 des Stoffwechselskriptes die Redoxgleichgewichte (Bsp. FMN $\rightleftharpoons$ FMNH <sub>2</sub> ) mit denjenigen römischen Zahlen, mit welchen die entsprechenden Proteinkomplexe im Bilderbuch nummeriert sind		
Beschriften Sie zudem in der Abbildung 11.5 diejenigen Redoxgleichgewichte mit dem Wort „Transport“, die in einem Carrier (Transportmolekül) stattfinden. (Vergleiche Bilderbuch oxidative Phosphorylierung)		
Versehen Sie im Bilderbuch (oberste Bildsequenz) all diejenigen Komplexe mit dem Zusatz "ATP", welche gemäss Abb. 11.5 an der ATP Synthese beteiligt sind.		
Wo müsste in dieser Bildsequenz die "Einstiegsforte" für FADH <sub>2</sub> sein, welche in der Abb. 11.5 propagiert wird? (FADH <sub>2</sub> entsteht im Citronensäurezyklus)		

### 11.6 Energiebilanz und Regulation des Glucoseabbaus (Atmung)

#### Energiebilanz:

Die Tabelle 11.6 auf Seite 10 stellt eine Übersicht der ATP Ausbeute des vollständigen Glucoseabbaus dar. Nicht jedes eingetragene ATP wird aber direkt in den erwähnten Prozessen (Glycolyse, oxidative Decarboxylierung und Citratzyklus) gebildet.

- Unterstreichen Sie in der Tabelle 11.6 die ATP's welche in den erwähnten Prozessen direkt (nicht über NADH/FADH<sub>2</sub>) gebildet werden. (GTP ist gleichwertig wie ATP !)
- Schreiben Sie die Namen für die vorangehenden Ausgangsstoffe auf, welche für die direkte Bildung der unterstrichenen ATP und GTP verantwortlich sind:

Die übrigen ATP's der Tabelle 11.6 werden ausserhalb der erwähnten Prozesse gebildet, und zwar in der oxidativen Phosphorylierung in den Mitochondrien. Die benötigten Elektronenübertragungstoffe (NADH und FADH<sub>2</sub>) werden jedoch in der Glycolyse, der oxidativen Decarboxylierung und im Citratzyklus gebildet.

**Regulierung:**

Die Kontrollelemente des Citratzyklus sprechen primär auf die Energieladung bzw. den akuten Energiebedarf der Zelle an: Ist der ATP/ADP-Quotient hoch, so drosseln sie die Verarbeitung von Acetyl-CoA und damit die Umsatzgeschwindigkeit des Zyklus.

Die Drosselung der Umsatzgeschwindigkeiten beruht unter anderem auf der Hemmung von Enzymen.

Das Thema Enzymhemmung ist ein recht komplexes Gebiet. Nachfolgend aufgeführt sind Zitate aus "Lehninger: Principles of Biochemistry", welche die wichtigsten Hemmtypen beleuchten:

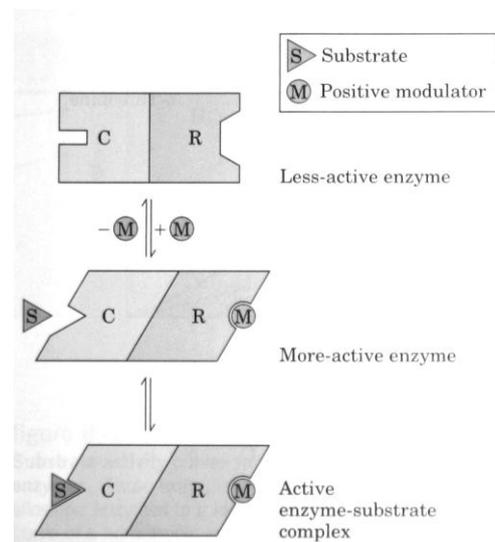
Competitive Inhibition:	A type of enzyme inhibition reversed by increasing substrate concentration; a competitive inhibitor generally competes with the normal substrate or ligand for a protein's binding site.
Uncompetitive Inhibition:	The reversible inhibition pattern resulting when an inhibitor molecule can bind to the enzyme-substrate complex but not to the free enzyme.
Allosteric enzyme:	A regulatory enzyme, with catalytic activity modulated by the noncovalent binding of a specific metabolite at a site other than the active site.

Zusammengefasst:

Ein kompetitiver Inhibitor hemmt, indem er .....

Ein nicht kompetitiver Inhibitor hemmt, indem er.....

Ein allosterischer Hemmstoff hemmt, indem er.....



**11.7 und 11.8 Gärungen**

Wozu dienen Gärungsreaktionen:

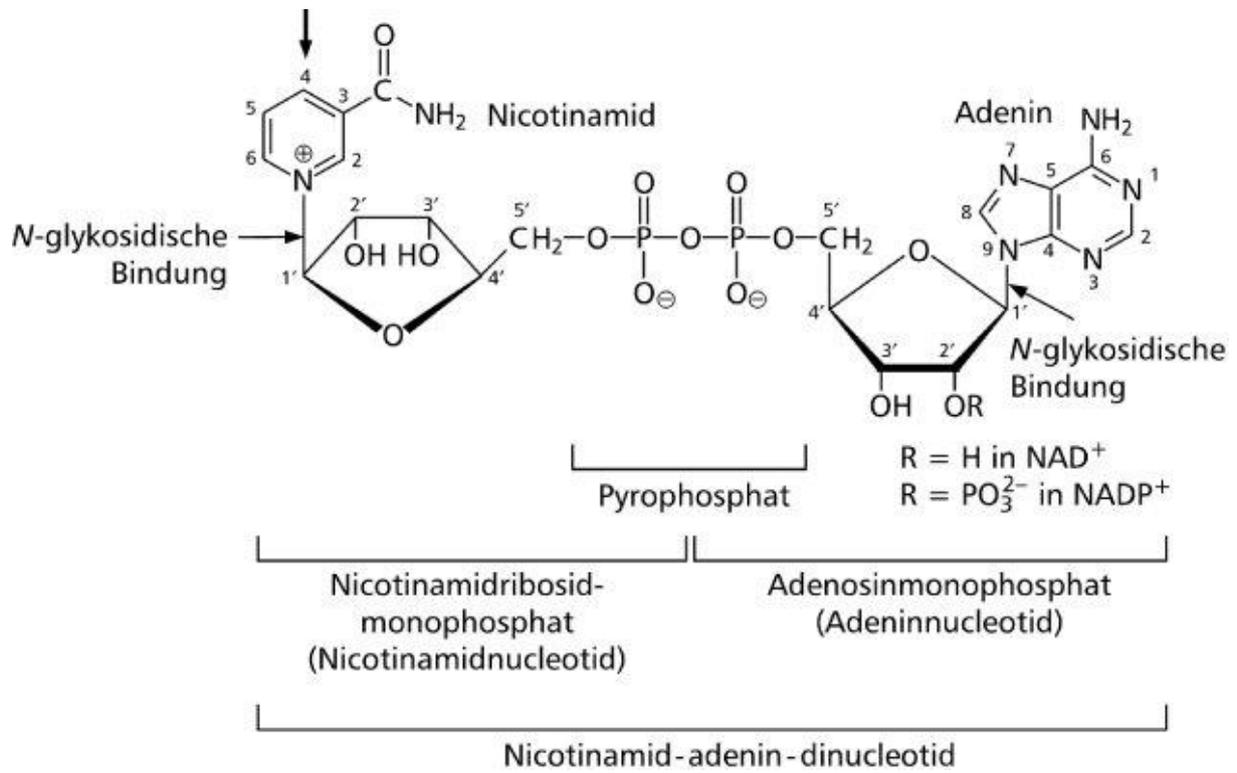
.....

Die alkoholische Gärung unterscheidet sich von der Milchsäuregärung durch einen zusätzlichen Reaktionsschritt. Welchen?

.....

Auch Wirbeltiere sind in der Lage Gärungsreaktionen durchzuführen. Dazu ist der ausgeteilte Text zu lesen. Für das Verständnis kann die zusätzliche Lektüre von Punkt 11.11 helfen. Die Rückreaktion von Pyruvat zu Glucose wird als Gluconeogenese bezeichnet. Im Schema von Punkt 11.11 wird leider nicht dargestellt, dass mehrere Schritte von diesem Rückwärtsprozess nur unter Verbrauch von ATP ablaufen können.

## NAD<sup>+</sup> / NADH



## Reduktion am Nicotinamid

