

Vorlesung

„Allgemeine und Anorganische Chemie für Human-, Zahn-, und Veterinärmediziner“

Vorlesung 13

Die Gruppen des Periodensystems der Elemente, Die V. Hauptgruppe (Stickstoff, Phosphor), Die IV. Hauptgruppe (Kohlenstoff), Die III. Hauptgruppe, Die II. Hauptgruppe (Calcium, Magnesium, Barium), Die I. Hauptgruppe (Natrium, Kalium), Die Nebengruppenelemente (Eisen, Zink, Molybdän, Mangan, Cobalt, Nickel als biologisch bedeutsame Metalle)

Die V. Hauptgruppe

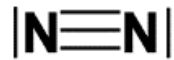
N₂	P	As	Sb	Bi
Stickstoff	Phosphor	Arsen	Antimon	Bismuth

- metallischer Charakter der Elemente nimmt nach unten zu (N, P: Nichtmetalle, As, Sb: Halbmetalle, Bi: Metall)
- es fehlen 3 Elektronen zur Edelgasschale (N^{3-} , Nitride, oder P^{3-} , Phosphide, Ionen), bei schwereren Elementen bevorzugt Abgabe von Elektronen (E^{3+} - bzw. E^{5+} -Ionen), meist werden kovalente Bindungen ausgebildet
- deutliche Unterschiede im Verhalten von N₂ und den schweren Elementen (N₂-Molekül: in der 1. Periode stehen keine d-Orbitale zur Verfügung, maximal NH_4^+ -Kationen; schwerere Elemente können d-Orbitale zur Ausbildung von bis zu 6 kovalenten Bindungen heranziehen, z.B. PF_6^- , PCl_6^- , AsF_5 etc.)

Stickstoff

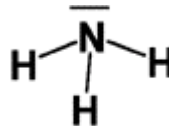
- **Vorkommen:** 75,5 M% der Atmosphäre, in Lithosphäre selten
- **Gewinnung (techn.):** Luftverflüssigung
- **Verwendung:** Schutzgas bei industriellen Prozessen, Stahlherstellung, Kühlmittel
- **Labordarstellung:**
 $2 NaN_3 \rightarrow 2 Na + 3 N_2$
 $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O$
- **Natürlicher Stickstoffkreislauf:** Es findet ein kontinuierlicher Austausch des Stickstoffs zwischen Atmosphäre, Biosphäre und Lithosphäre statt (Prozesse: Nitrifizierung (N₂ zu organischem Stickstoff), Denitrifizierung (org. Stickstoff zu N₂ oder N₂O), verschiedene Zyklen, in denen rein anorganische Vorgänge (Lösung, Oxidation, Reduktion) und pflanzlich/tierische Prozesse (Verdauung, Atmung, Biosynthese) eingeschlossen sind. Biologische Vorgänge verlaufen meist an Metallzentren (Biokatalyse).

- **Stickstoffisotope:** ^{14}N stabil (>99%), ^{15}N stabil (ca. 0,4 %), ^{13}N (β^+ -radioaktiv, Verwendung in der nuklearmedizinischen Diagnostik, Positronenemissionstomographie)
- **Dissoziationsenergie molekularen Stickstoffs:** 945 kJ/mol, entspricht einer Mehrfachbindung:



Ammoniak, NH_3 :

- farbloses, stechend riechendes Gas (Wahrnehmung in Konzentrationen von 20-50 ppm)
- trigonal-pyramidaler Molekülbau

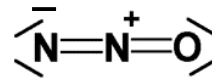


- **Verwendung:** Düngemittel (NH_3 , NH_4NO_3 , Harnstoff etc.) ca. 80%; Sprengstoffe (TNT, Nitroglyzerin) 5%; Fasern, Kunststoffe ca. 10%, Pharmaka
- **Technische Herstellung:** großtechnisches Verfahren, das die Gesetzmäßigkeiten des Massenwirkungsgesetzes optimal ausnutzt (Druck, Temperatur, Katalysator, Entfernung der Produkte), Weltjahresproduktion: ca. 100 Mio. t



Distickstoffmonoxid, Lachgas, N_2O

- lineares, unsymmetrisches Molekül



- **Verwendung:** als Treibmittel für Schlagsahne und Eis (gute Löslichkeit im Fetten), Anästhetikum

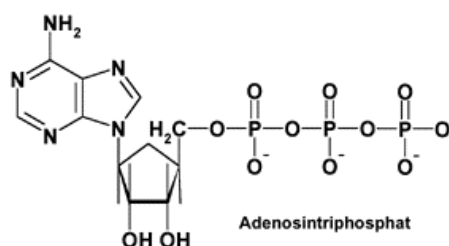
Salpetersäure, HNO_3 , und Nitrate

- sehr wichtiger chemischer Grundstoff
- **Herstellung:** über die katalytische Oxidation (Platin-Netze) von N_2

$$1/2 \text{N}_2 + 5/4 \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 \quad -30 \text{ kJ/mol}$$
- **Verwendung:** NH_4NO_3 - Düngemittel, NH_4NO_3 Sprengmittel, HNO_3 Grundstoff für Chemiefaserproduktion (Caprolactam, Nylon), Nitrierungsreaktionen in organischer Synthese (TNT, Nitroglyzerin), Sprengstoffe und Sprengmittel

Phosphor

- **Vorkommen:** fast ausschließlich als Apatit ($3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaX}_2$ (X = OH, Cl, F), Weltjahresproduktion: ca. 110 Mio. t Phosphat = ca. 15 Mio. t. Phosphor
- **Verwendung:** Dünger, Metallveredlung, Lebensmittel, Waschmittel
- biologisch wichtiges Element:
als Adenosindiphosphat/Adenosintriphosphat essentiell für Energiestoffwechsel der Zellen,



als Phosphat/Hydrogenphosphat wichtiger Bestandteil des Puffersystems im Blut,
als Hydroxylapatit Baustein der Zahnschmelze
wichtiger Bestandteil des Skeletts

Die IV. Hauptgruppe

C	Si	Ge	Sn	Pb
Kohlenstoff	Silizium	Germanium	Zinn	Blei

- deutliche Zunahme des metallischen Charakters bei den schwereren Elementen (C: Nichtmetall, Si: Nichtmetall/Halbmethall, Ge: Halbmethall, Sn, Pb: Metalle)
- Elektronegativitäten nicht sehr hoch (kaum E^{4-} -Ionen)
- Ionisierungsenergien sind sehr hoch (kaum E^{4+} -Kationen)
- meist kovalente Bindungen

Kohlenstoff

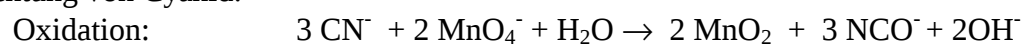
- **Vorkommen:** Graphit, Diamant, weitere Modifikationen (z. B. C_{60})
- **Verwendung von Graphit:** Schmiermaterial, Tiegel- und Elektrodenmaterial, Feuerfestmaterialien, Stahlherstellung
- **Ruß, Koks:** ca. 400 Mio t Koks und 3500 Mio t Ruß jährlich (Stahlproduktion, Pigment, Füllstoff für Autoreifen!!)
- **Aktivkohle:** Spezialprodukt mit enormer innerer Oberfläche, Wasser- und Abwasserreinigung, Entfärbung von Zucker)
- **Kohlenmonoxid, CO:** toxisches Gas, entsteht bei Verbrennung von Kohlenstoff mit begrenzter Luftzufuhr, bildet koordinative Bindungen mit Metallen



Toxizität durch Komplexbildung mit dem Eisen-Porphyrin-Molekül (Häm) im Blut, das für den Sauerstofftransport zuständig ist (Eisen-CO-Komplex ist 3000 mal stabiler als der Eisen-Sauerstoffkomplex)

- **Kohlendioxid, CO_2 :** farbloses, geruchloses, unbrennbares Gas, linearer Molekülbau, Verwendung als Kühlmittel (Trockeneis), Feuerlöscher, Carbonisierung von Getränken, Schutzgas beim Schweißen, Neutralisieren von Gewässern, Harnstoffherstellung
- **Blausäure, HCN:** wichtiger chemischer Grundstoff (Weltjahresproduktion: 500000 t), Verwendung: Methacrylat-Herstellung, Acrylnitrilherstellung)

Vernichtung von Cyanid:



Die III. Hauptgruppe

B	Al	Ga	In	Tl
Bor	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium

- keines der Elemente bildet einfache Anionen
- häufigster Oxidationszustand: E^{3+} (Valenzelektronenkonfiguration $s^2 p^1$)
- Bor liegt immer kovalent gebunden vor, andere Elemente können kovalente oder Ionenbindungen eingehen
- Gallium, Indium und Thallium können in der Oxidationsstufe "+1" auftreten (s^2 -Konfiguration)
- **Bor:** Verwendung in hitzebeständigen Gläsern, Waschmitteln, Seifen, Kosmetika, Kerntechnik, Herbiziden
- **Aluminium:** weitverbreitetes Legierungsmetall, Hochspannungsleiter, in der Raumfahrt-technik als Baustoff und Treibstoff (Feststoffraketen)
- **Gallium:** Verwendung als Thermometerflüssigkeit, Halbleitermaterial, Laserdioden (Umwandlung von Elektrizität in kohärentes Licht)
- **Indium:** Verwendung als Lötmetall, Legierungsmetall, Halbleiter, Photodioden
- **Thallium:** extrem toxisch, radioaktives ^{201}Tl : Verwendung in der nuklearmedizinischen Myocardiagnostik

Die II. Hauptgruppe

Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium	Radium (nur radioaktiv)

- ausschließlich Metalle
- alle Elemente haben geringe Elektonegativität
- bilden E^{2+} -Kationen
- tendieren zu typischen Ionenbindungen (CaF_2 , CaCl_2)
- **Beryllium:** sehr leichtes Metall mit sehr hohem Schmelzpunkt, Legierungsmetall für hochfeste Metalle, Moderator und Reflektor in Kernreaktionen, Fenstermaterial für Röntgenröhren
- **Magnesium:** Verwendung: Baumaterial (2,7 mal leichter als Aluminium), Legierungsmetall
Wichtige biologische Rolle: Bestandteil des Chlorophylls, Katalyse des Phosphattransfers
- **Calcium:** biologische Rolle als Bestandteil zahlreicher Gerüstsubstanzen
- **Barium:** Verwendung als Kontrastmittel (sehr schweres Element mit hohem Absorptionsvermögen) in der Röntgendiagnostik

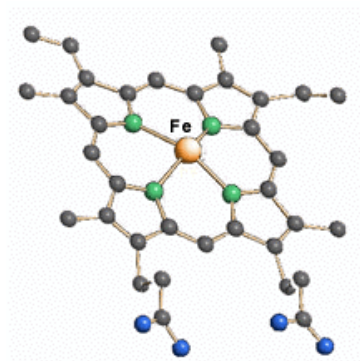
Die I. Hauptgruppe

Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium	Franzium (nur radioaktiv)

- stark elektropositive Metalle
- bevorzugte Bildung von E^+ -Kationen
- Ausbildung von Ionenverbindungen
- Natrium- und Kalium-Ionen besitzen biologische Bedeutung bei der Aufrechterhaltung des osmotischen Druckes und bei der Reizleitung in Nervenzellen

Die Nebengruppenelemente und ihre biologische Bedeutung

- alle Nebengruppenelemente sind Metalle
- bei den Nebengruppenelementen werden innere Elektronenschalen aufgefüllt, d.h. keine Zunahme des Atomradius
- Eisen (Fe), Zink (Zn), Cobalt (Co), Kupfer (Cu), Molybdän (Mo) und Mangan (Mn) sind biologisch wichtige Nebengruppenelemente
- die biologische Wirkung von Nebengruppenelementen hängt oft damit zusammen, daß sie in Zentren von Enzymen (Biokatalysatoren) stehen
- Oft werden nur ganz geringe Mengen (aber unbedingt) benötigt $\Rightarrow$ **essentielle Spurenelemente** (neben einigen Nebengruppenelementen sind auch Hauptgruppenelemente wie Selen, Iod oder Magnesium essentielle Spurenelemente): z.B. täglich nötige Menge: Mn: 2,5 - 5 mg, Cu: 2-3 mg, Se: 0,05 - 0,2 mg. Allerdings fehlen oft Speichermöglichkeiten, so daß eine permanente Zufuhr nötig ist (geringe Wirkungsbreite)
- Eisen steht im Zentrum des roten Blutfarbstoffes und ist koordinativ an ein Porphyringerüst gebunden, Funktion: Transport von Sauerstoff (O_2) zu den Zellen
Häm-Molekül:



Medizinisch genutzte Nebengruppenelemente:

Platin: cis-Platin, $[Pt(NH_3)Cl_2]$ ist ein weit verbreitetes Standardcytostatikum

Gold: Goldkomplexe mit schwefelhaltigen Liganden (Thioglucose, Thioäpfelsäure) werden zur Rheumatherapie eingesetzt

Technetium: Verbindungen des radioaktiven Elementes Technetium (Isotop ^{99m}Tc) werden in der nuklearmedizinischen Diagnostik für zahlreiche Organe und Organsysteme eingesetzt.