

Allgemeine Chemie - Teil: Anorganische Chemie

Inhalt

- 1. Einführung**
- 2. Stoffe und Stofftrennung**
- 3. Atome und Moleküle**
- 4. Der Atomaufbau**
- 5. Wasserstoff**
- 6. Edelgase**
- 7. Sauerstoff**
- 8. Wasser und Wasserstoffperoxid**
- 9. Ionenbindung und Salze**
- 10. Atombindung**
- 11. Metallbindung**
- 12. Das chemische Gleichgewicht**
- 13. Säuren und Basen**
- 14. Redox-Reaktionen**

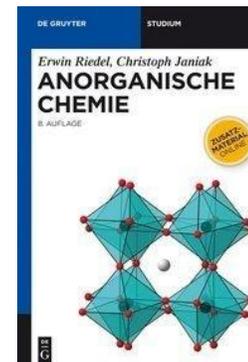
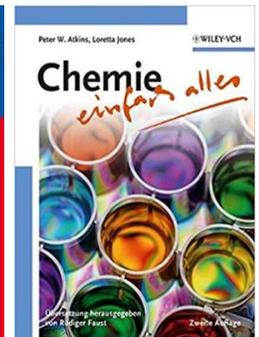
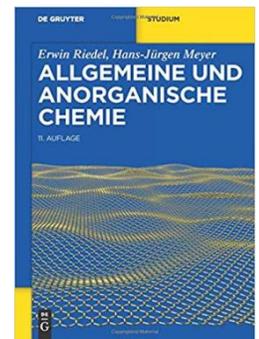
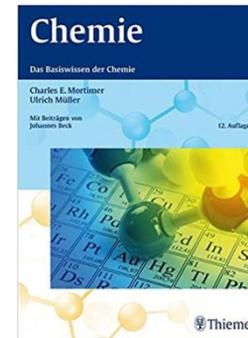
Literatur

Einführend

- **E. Riedel, H.-J. Meyer, Allgemeine und anorganische Chemie De Gruyter, 11. Auflage 2013**
- **C.E. Mortimer, U. Müller, Chemie, Thieme, 12. Auflage 2015**
- **P.W. Atkins, L. Jones, Chemie – Einfach alles Wiley-VCH, 2. Auflage 2006**
- **M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum, 3. Auflage 2016**
- **A. Arni: Grundkurs Chemie I + II, Verlag Wiley-VCH, 4./3. Auflage, 2003**

Weiterführend

- **E. Riedel, Anorganische Chemie De Gruyter, 6. Auflage 2004**
- **A.F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, De Gruyter, 102. Auflage 2007**
- **J.E. Huheey, E.A. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie De Gruyter, 3. Auflage 2003**

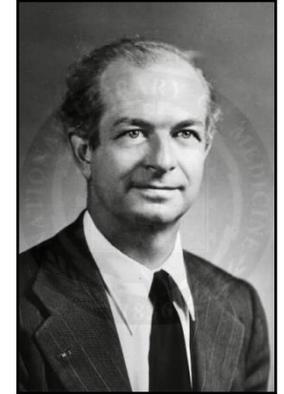


1. Einführung

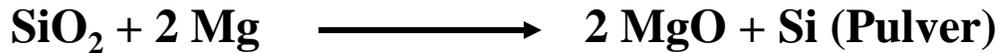
Was ist Chemie?

„Die Chemie ist die Lehre von den Stoffen, von ihrem Aufbau, ihren Eigenschaften, und von den Umsetzungen, die andere Stoffe aus Ihnen entstehen lassen“

(Linus Carl Pauling 1956, Nobelpreise: Chemie 1954, Frieden 1962)



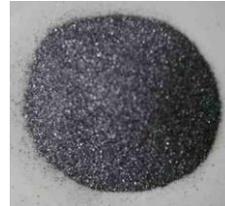
Beispiel



Chemischer Prozess
(z.B. Reduktion)



Natürliche Quarzkristalle

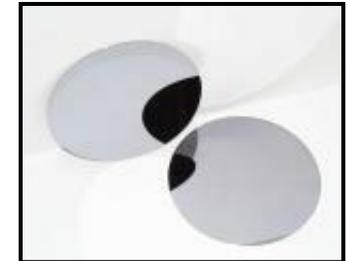


Si (Einkristall)

Si (12“ Wafer)



Physikalische Prozesse
(z.B. Rekristallisation und Laserschneiden)



1. Einführung

Die Chemie ist eine bis heute exponentiell wachsende Wissenschaft!

**Anzahl der in den Chemical Abstracts (CAS) bis 2016 referierten wissenschaftlichen Originalarbeiten:
~ 42 Millionen Abstracts**

Zeitliche Entwicklung der Veröffentlichungen pro Jahr

1830	400
1930	55000
1985	460000
1995	700000
2001	755000

~ 8% aller Publikationen in 2018 (Rang 6)

Mehr als 190 Millionen Verbindungen und Biosequenzen sind heute (2021) in der CAS-Datenbank registriert:

Biosequenzen	41%
Polymere	3%
Legierungen	2%
Organische Verb.	47%
Anorganische Verb.	2%
Koordinationsverb.	5%

Zeitliche Entwicklung der CAS-Datenbank

1957	Start der Datenbank
1990	10 Mill. Substanzen
2000	22 Mill. Substanzen
2009	50 Mill. Substanzen
2015	100 Mill. Substanzen
2024	193 Mill. Substanzen

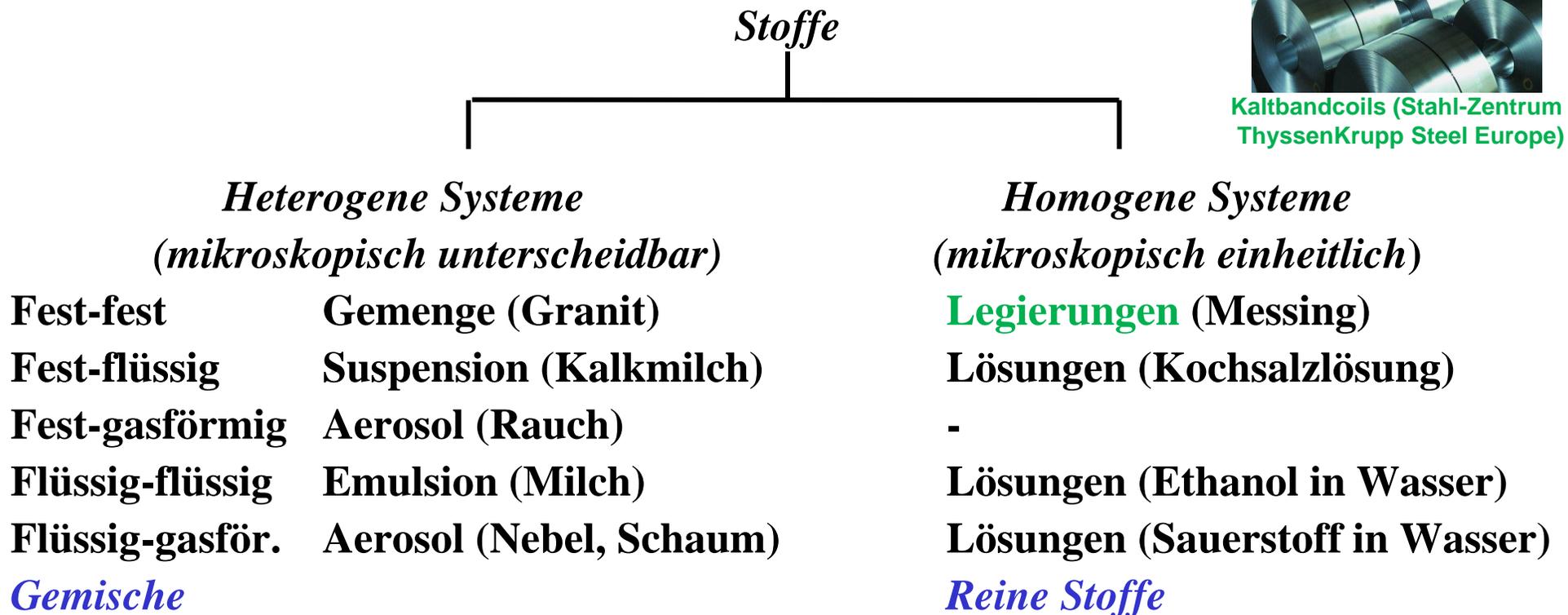
2. Stoffe und Stofftrennung

Als Stoffe bezeichnet man Körper, deren chemische und physikalische Eigenschaften von Größe und Gestalt bzw. Form unabhängig sind

Beispiel: Edelstahl → Bestecke, Bohrer, Rahmen, Werkzeuge, ...



Kaltbandcoils (Stahl-Zentrum ThyssenKrupp Steel Europe)



2. Stoffe und Stofftrennung

Physikalische Trennung heterogener Systeme

1. Dichteunterschiede

fest-fest

Aufschlämmen (Goldwäscherei)

fest-flüssig

Sedimentation (1 G)

Zentrifugation (- 10^4 G)

flüssig-flüssig

Scheiden (Scheidetrichter)

2. Teilchengrößenunterschiede

fest-fest

Sieben

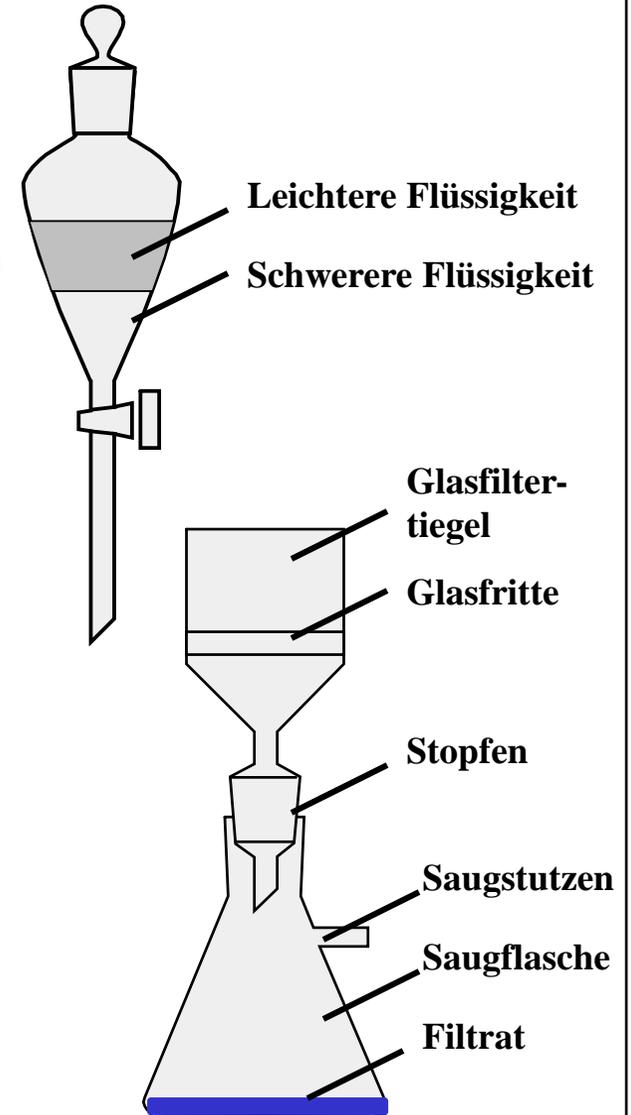
Sedimentation

fest-flüssig

Filtrieren (Glasfiltertiegel)

fest-gasförmig

Filtrieren (Luftfilter)



2. Stoffe und Stofftrennung

Zerlegung homogener Systeme

1. Physikalische Methoden

Verdampfen und Kondensation:

Destillation:

Abkühlen:

Kondensation und Verdampfen:

Adsorption und Desorption

Gaschromatografie

Flüssigkeitschromatografie

Papierchromatografie

Zentrifugation (von Gasen)

Meerwasser → Regenwasser

Ethanol/H₂O → Ethanol + H₂O

Salzlösungen → Salzkristalle

Luft → N₂, O₂, Edelgase

Lösung verdampfbarer Substanzen

Lösung fester Substanzen

Lösung fester Substanzen (β-Carotine)

$^{235/238}\text{UF}_6 \rightarrow ^{235}\text{UF}_6 + ^{238}\text{UF}_6$

2. Chemische Methoden

Fällungsreaktionen

Gasreinigung

$\text{Mg}^{2+}, \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}\downarrow + \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$

Trocknung von Edelgasen oder N₂ über Phosphorpentoxid

$\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{l})$

2. Stoffe und Stofftrennung

Einteilung der Stoffe

Heterogene Stoffe

Stoffaufbau aus verschiedenen Phasen

Homogene Stoffe

Stoffaufbau aus einer einzigen Phase

1. Lösungen

Phasenaufbau aus verschiedenen Molekülararten

2. Reine Stoffe

Phasenaufbau aus einer einzigen Molekülarart

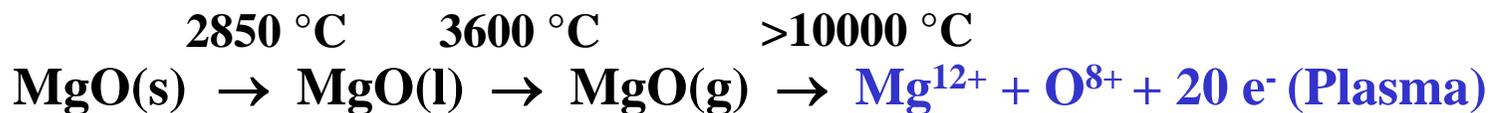
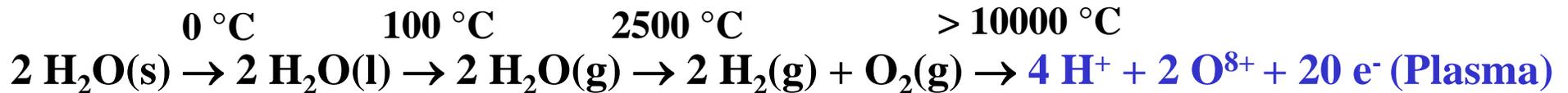
a. Verbindungen

Molekülaufbau aus verschiedenen Atomarten

b. Elemente

Molekülaufbau aus einer einzigen Atomart

Alle chemischen Verbindungen lassen sich durch Dissoziationsprozesse bei genügend hohen Temperaturen in die Elemente und dann zum Plasma zerlegen:



3. Atome und Moleküle

Gliederung

- 3.1 Gesetz von der Erhaltung der Massen
- 3.2 Gesetz der konstanten Proportionen
- 3.3 Gesetz der multiplen Proportionen
- 3.4 Gesetz der äquivalenten Proportionen
- 3.5 Dalton'sche Atomhypothese
- 3.6 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen
- 3.7 Relative Atommassen
- 3.8 Molare Massen
- 3.9 Absolute Atommassen

3.1 Gesetz von der Erhaltung der Massen

Bei allen chemischen Reaktion bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer konstant (Antoine Lavoisier 1774)

Experimentelle Bestätigung durch genaue Messungen der Masse von Edukten und Produkten (Hans Landolt 1908)

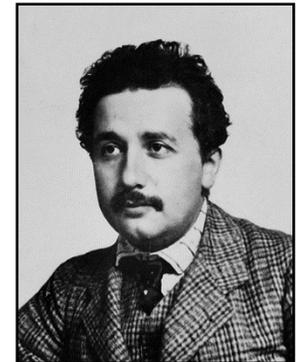
⇒ Massenänderung $< 10^{-5}\%$

Aber: Chemische Reaktionen sind von Energieumsatz ΔE begleitet

Energie/Masse Äquivalenz: $E = mc^2$ (Albert Einstein 1915)

Stark exotherme Reaktion: $\Delta E = 500 \text{ kJ} \Rightarrow$ Massenänderung $\sim 10^{-9}\%$

⇒ Massenänderung bei chemischen Reaktionen liegen jenseits der erreichbaren Wägegenauigkeit (Analysenwaage $\sim 0,1 \text{ mg}$)



3.2 Gesetz der konstanten Proportionen

Das Massenverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigenden Elemente ist konstant (Joseph Louis Proust 1799)



Hoffman'scher Zersetzungsapparat:

Volumenverhältnis „Gasvolumetrie“

H/O = 2:1 (H₂O)

Massenverhältnis „Gravimetrie“

H/O = 1:7,936

Weitere Beispiele für konstante Massenverhältnisse

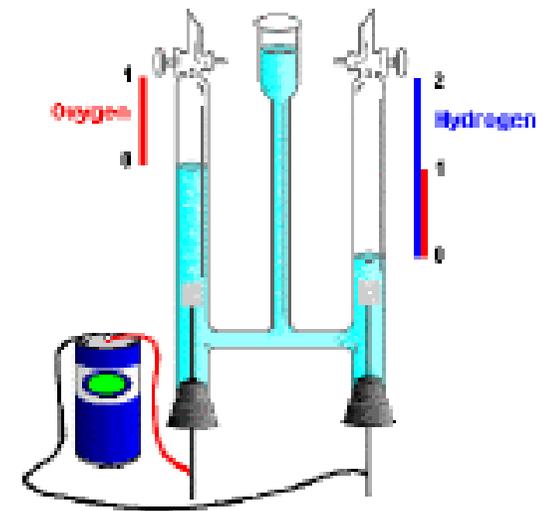
Fe/S = 1:0,57 (FeS)

Mg/O = 1:0,666 (MgO)

Na/Cl = 1:1,542 (NaCl)

H/N = 1:4,632 (NH₃)

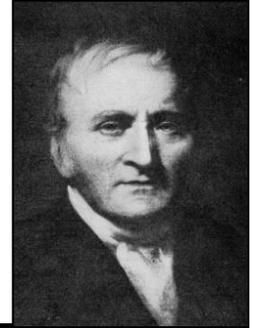
Wasser-Elektrolyse



3.3 Gesetz der multiplen Proportionen

Die Massenverhältnisse zweier sich zu chemischen Verbindungen vereinigender Elemente stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander

(John Dalton 1803)



Beispiele für multiple Massenverhältnisse

Stickstoffoxide

- N/O = 1:0,571 = 1:1x0,571
- N/O = 1:1,142 = 1:2x0,571
- N/O = 1:1,713 = 1:3x0,571
- N/O = 1:2,284 = 1:4x0,571
- N/O = 1:2,855 = 1:5x0,571

Kohlenstoffoxide

- C/O = 1:1,333 = 1:1x1,333
- C/O = 1:2,666 = 1:2x1,333

Einige Oxide von C und N

- | | |
|----------|-----------------------------|
| N_2O | <i>Distickstoffmonoxid</i> |
| NO | <i>Stickstoffmonoxid</i> |
| N_2O_3 | <i>Distickstofftrioxid</i> |
| NO_2 | <i>Stickstoffdioxid</i> |
| N_2O_5 | <i>Distickstoffpentoxid</i> |
| | |
| CO | <i>Kohlenmonoxid</i> |
| CO_2 | <i>Kohlendioxid</i> |

3.4 Gesetz der äquivalenten Proportionen

Elemente vereinigen sich stets im Verhältnis bestimmter Verbindungsmassen oder ganzzahliger Vielfache dieser Massen zu chemischen Verbindungen

(Jeremia Benjamin Richter 1791)

Vergleich der Massenverhältnisse von Stickstoff und Sauerstoff in den Stickstoffoxiden mit den Massenverhältnissen, nach denen Stickstoff und Sauerstoff mit Wasserstoff reagieren zeigt, dass diese sich durch Vielfache davon darstellen lassen

Noch einmal die Stickstoffoxide

1.	N/O	=	1:1,571	=	NH ₃ : H ₂ O (→ N/O-Analysator)
					(3x4,632):(1x7,936) ~ 1,0 N:0,5 O
2.	N/O	=	1:1,142	=	(3x4,632):(2x7,936) ~ 1,0 N:1,0 O
3.	N/O	=	1:1,713	=	(3x4,632):(3x7,936) ~ 1,0 N:1,5 O
4.	N/O	=	1:2,284	=	(3x4,632):(4x7,936) ~ 1,0 N:2,0 O
5.	N/O	=	1:2,855	=	(3x4,632):(5x7,936) ~ 1,0 N:2,5 O
					⇒ Begriff der Äquivalentmassen
					= Atommasse/chemische Wertigk.

3.5 Dalton'sche Atomhypothese

Atome als kleinste Teile der Materie (John Dalton 1808)

1. Elemente sind nicht bis ins unendliche teilbar, sondern bestehen aus kleinsten, nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den sogenannten Atomen
2. Alle Atome eines Elementes sind gleich (Masse und Gestalt)
3. Atome verschiedener Elemente haben unterschiedliche Eigenschaften



usw.

Relative Atommassen sind so nicht bestimmbar, da noch unbekannt ist, in welchem Zahlenverhältnis sich die Atome zu Verbindungen vereinigen

3.6 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen

Beobachtung an Gasen (Joseph Louis Gay-Lussac 1808)

Jede Menge eines Stoffes entspricht, wenn der Stoff gasförmig ist oder sich verdampfen lässt, bei definiertem Druck und Temperatur einem bestimmten Gasvolumen \rightarrow Molvolumen = 22,414 l bei 1,013 bar und 273,15 K (ideales Gas)

Stöchiometrische Massengesetze \Rightarrow Volumengesetze

\Rightarrow Das Volumenverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender gasförmiger Elemente ist konstant und lässt sich durch einfache ganze Zahlen darstellen.

Beispiele

2 Volumina Wasserstoff + 1 Volumen Sauerstoff \rightarrow 2 Volumina Wasserdampf

1 Volumen Wasserstoff + 1 Volumen Chlor \rightarrow 2 Volumina Chlorwasserstoff

3.7 Relative Atommassen

Die relativen Atommassen ergeben sich aus den experimentell bestimmten Massenverhältnissen bei chemischen Reaktionen (siehe Kapitel 3.2)

Massenverhältnis im Wasser: $\text{H/O} = 1:7,936$ „Gravimetrie“
Atomzahlverhältnis Wasser: $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 1 \text{ O} = 15,872 \text{ H}$ „Volumetrie“

Definition eines Bezugspunkt notwendig:

Das Kohlenstoffisotop ^{12}C wurde 1961 von der IUPAC als Bezugspunkt gewählt und hat die relative Atommasse $A_r = 12,000$

<u>Element</u>	<u>Rel. Atommasse A_r</u>
Wasserstoff	1,008 u
Chlor	35,453 u
Sauerstoff	15,999 u
Stickstoff	14,007 u
Kohlenstoff	12,011 u

Definition der Atommasseneinheit:

$$1 \text{ u} = 1/12 m(^{12}\text{C}\text{-Atom})$$

Elemente bestehen aus mehreren Isotopen!

Kohlenstoff enthält z.B. auch ^{13}C und ^{14}C

$$A_r(\text{C}) > 12$$

3.8 Molare Massen

Die Menge in Gramm eines Elementes, die dem Zahlenwert der relativen Atommasse entspricht, enthält stets die gleiche Zahl von Atomen, nämlich N_A Atome

Die Masse eines Mols nennt man die molare Masse M . Die Stoffmenge ergibt sich demnach zu:

$$n = m/M$$

Die entsprechende Teilchenzahl ist:

$$N = n \cdot N_A$$

M = Molare Masse [g/mol]

m = Masse [g]

n = Stoffmenge [mol]

N_A = Avogadro-Konstante [Teilchen/mol]

N = Teilchenzahl

Berechnung von molaren Massen:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \cdot 1,008 \text{ g/mol} + 15,999 \text{ g/mol} = 18,015 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CO}_2) = M(\text{C}) + 2 M(\text{O}) = 12,011 \text{ g/mol} + 2 \cdot 15,999 \text{ g/mol} = 44,009 \text{ g/mol}$$

3.9 Absolute Atommassen

Die absoluten Atommassen ergeben sich aus der Division der molaren Massen durch die Avogadrozahl N_A

Bestimmung der Avogadrokonstante notwendig!

$$\text{Dichte } \rho = \frac{m}{V} = \frac{4M(\text{Cu})}{N_A a^3} = 8,93 \text{ gcm}^{-3}$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{4M(\text{Cu})}{\rho a^3} = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

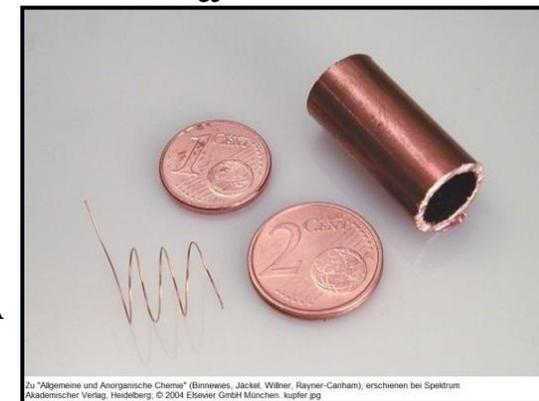
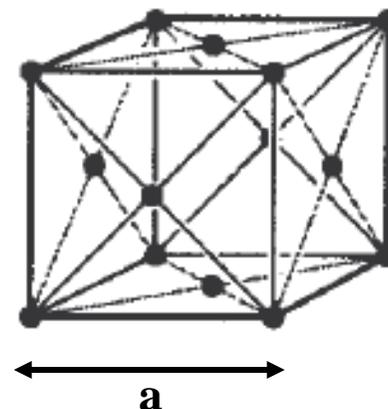
$$a = \text{Gitterkonstante von Cu} = 3,62 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 3,62 \text{ \AA}$$

Beispiele

$$\begin{aligned} m(^{12}\text{C}) &= M(^{12}\text{C})/N_A \\ &= 12,0 \text{ g mol}^{-1}/N_A \\ &= 1,99269 \cdot 10^{-23} \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(^1\text{H}) &= M(^1\text{H})/N_A \\ &= 1,008 \text{ g mol}^{-1}/N_A \\ &= 1,678 \cdot 10^{-24} \text{ g} \end{aligned}$$

Elementarzelle von Kupfer
(kubisch-flächenzentriert)



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München, kupfer.jpg

3.9 Absolute Atommassen

Die absoluten Atommassen lassen sich mit Hilfe der atomaren Masseneinheit u berechnen

Atomare Masseneinheit

$$1 \text{ u} = 1/12 \cdot m(^{12}\text{C}) = 1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Element	Rel. Atommasse A_r	Molare Masse [g/mol]	Abs. Atommasse [10^{-24} g]
Wasserstoff	1,008 u	1,008	1,678
Chlor	35,453 u	35,453	58,871
Sauerstoff	15,999 u	15,999	26,567
Stickstoff	14,007 u	14,007	23,259
Kohlenstoff	12,011 u	12,011	19,945

In der Praxis werden nur relative Atom- und Molekülmassen bzw. Atom- und Molekulargewichte benutzt. Der Begriff Gewicht ist eigentlich unzulässig, da das Gewicht von der Schwerebeschleunigung abhängt, die Masse dagegen nicht.

Schwerebeschleunigung am Äquator: Erde $9,80 \text{ ms}^{-2}$ Mond $1,6 \text{ ms}^{-2}$

4. Der Atomaufbau

Gliederung

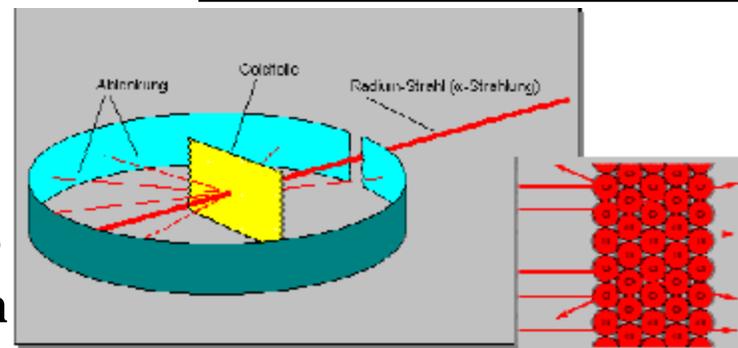
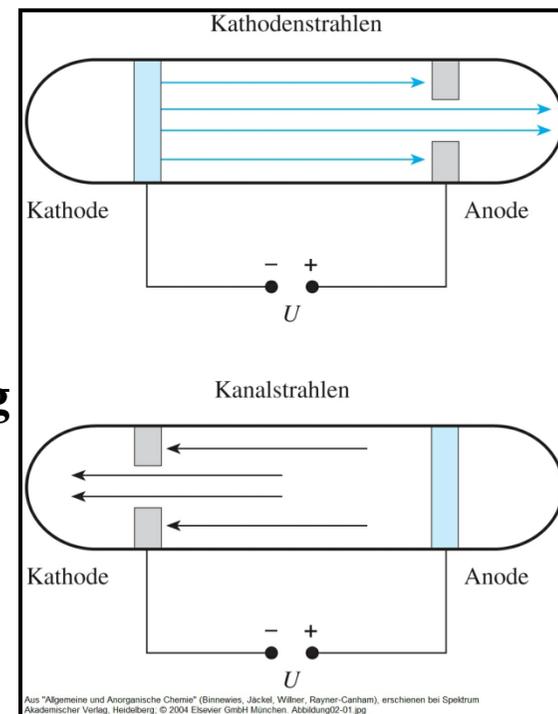
- 4.1 Elementarteilchen
- 4.2 Atomkerne und chemische Elemente
- 4.3 Isotope
- 4.4 Massendefekt - Stabilität der Materie
- 4.5 Radioaktiver Zerfall
- 4.6 Kernreaktionen
- 4.7 Herkunft und Häufigkeit der Elemente
- 4.8 Quantentheorie nach Planck
- 4.9 Atomspektren
- 4.10 Bohr'sches Atommodell
- 4.11 Der Wellencharakter von Elektronen
- 4.12 Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung
- 4.13 Die Quantenzahlen
- 4.14 Energie der Orbitale
- 4.15 Aufbau des Periodensystems

4.1 Elementarteilchen

Elementarteilchen sind kleinste Bausteine der Materie, die aus nicht noch kleineren Einheiten zusammengesetzt sind

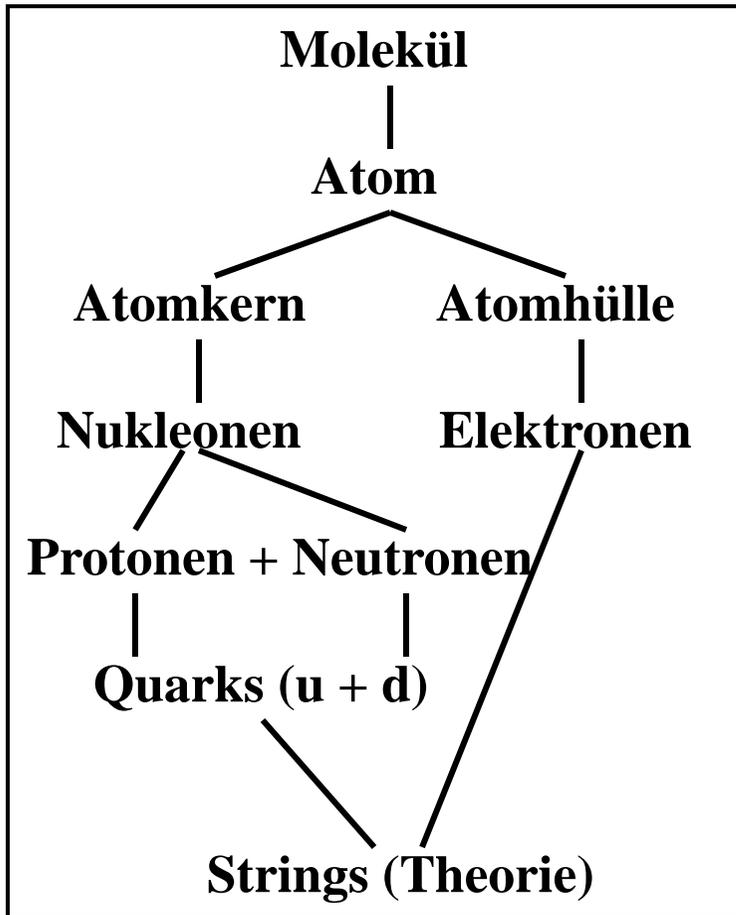
Historische Entdeckungen in der Teilchenphysik

1808	J. Dalton	Atomhypothese
1897	J.J. Thomson	Elektronen + Ionen
1909	R.A. Millikan	Bestimmung der Elementarladung
1913	E. Rutherford	Proton
1932	J. Chadwick	Neutron
1934	W. Pauli	Neutrino-Postulat (β -Zerfall)
1940		Mesonen, Baryonen
⋮		(Höhenstrahlung +
1970		Teilchenbeschleuniger)
1964	M. Gell-Mann	Quark-Postulat
1995	Fermi-Lab	Nachweis des Top-Quarks
2013	CERN/LHC	Nachweis des Higgs-Boson



4.1 Elementarteilchen

Aufbau der Materie



Eigenschaften der atomaren Bausteine

Teilchen	Elektron	Proton	Neutron
Symbol	e	p	n
Masse	0,9109·10 ⁻²⁷ g 0,511 MeV	1,6725·10 ⁻²⁴ g 938,27 MeV	1,6725·10 ⁻²⁴ g 939,55 MeV
Ladung	-e -1,602·10 ⁻¹⁹ C	+e 1,602·10 ⁻¹⁹ C	0 0

Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Massen lassen sich gemäß $E = mc^2$ auch durch
Energien ausdrücken

mit $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ bzw. $1 \text{ MeV} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

4.1 Elementarteilchen

Das Standardmodell der Teilchenphysik (Ladung) (Spin)

Elektron e 0,511 MeV, -e, 1/2	Myon μ 105,7 MeV, -e, 1/2	Tau τ 1777 MeV, -e, 1/2
Elektron-Neutrino ν_e < 2,2 eV, 0, 1/2	Myon-Neutrino ν_μ < 0,17 MeV, 0, 1/2	Tau-Neutrino ν_τ < 15,5 MeV, 0, 1/2
Up u 2,4 MeV, +2/3 e, 1/2	Charme c 1270 MeV, +2/3 e, 1/2	Top t 171200 MeV, +2/3 e, 1/2
Down d 4,8 MeV, -1/3 e, 1/2	Strange s 104 MeV, -1/3 e, 1/2	Bottom b 4200 MeV, -1/3 e, 1/2

*Fermionen =
(halbzahliger Spin)*

*Leptonen +
Antiteilchen*

*Baryonen =
Quarks +
Antiteilchen*

Kraft	Starke Kraft	Elektromagnetismus	Schwache Kraft	Gravitation
Träger (Boson)	Gluonen	Photon	W- und Z-Boson	Graviton (postuliert)
Wirkt auf	Quarks	Quarks und geladene Leptonen	Quarks und Leptonen	alle Teilchen
Verantwortlich für	Zusammenhalt der Nukleonen	Chemie, Elektrizität, Magnetismus	Radioaktivität, Kernfusion	Planetensysteme, Galaxien(haufen)

4.2 Atomkerne und chemische Elemente

Ein chemisches Element besteht aus Atomkernen mit gleicher Protonenzahl (Kernladungszahl oder Ordnungszahl Z)

${}_1\text{H}$ 1 Proton
 ${}_2\text{He}$ 2 Protonen
 ${}_3\text{Li}$ 3 Protonen

Nomenklatur

Massenzahl	E	Ladung
Ordnungszahl		Atomzahl

Eindeutig durch Protonen- und Neutronenzahl charakterisierte Atomsorte heißen Nuklide

${}^1\text{H} = 1$ Proton
 ${}^2\text{H} = 1$ Proton + 1 Neutron (Deuterium)
 ${}^3\text{H} = 1$ Proton + 2 Neutronen (Tritium)
 ${}^4\text{He} = 2$ Protonen + 2 Neutronen

Die Ladung der Atome wird durch die Zahl der Elektronen bestimmt

Hydrogeniumkation $\text{H}^+ = 1$ Proton
Wasserstoffatom $\text{H} = 1$ Proton + 1 Elektron
Hydridanion $\text{H}^- = 1$ Proton + 2 Elektronen

4.3 Isotope

Nuklide mit gleicher Protonenzahl und verschiedener Neutronenzahl heißen Isotope

Ordnungs- zahl	Element	Nuklid- symbol	Protonen- zahl	Neutronen- zahl	Nuklid- masse	Atomzahl- anteil
1	Wasserstoff H	^1H	1	0	1,0078	99,985
		^2H	1	1	2,0141	0,015
		^3H	1	2		Spuren
2	Helium He	^3He	2	1	3,0160	0,00013
		^4He	2	2	4,0026	99,99987
3	Lithium Li	^6Li	3	3	6,0151	7,42
		^7Li	3	4	7,0160	92,58
4	Beryllium Be	^9Be (Reinelement)	4	5	9,0122	100,0
5	Bor B	^{10}B	5	5	10,0129	19,78
		^{11}B	5	6	11,0093	80,22
6	Kohlenstoff C	^{12}C	6	6	12,0000	98,89
		^{13}C	6	7	13,0034	1,11
		^{14}C	6	8		Spuren

4.3 Isotope

Die mittlere Atommasse eines Elementes erhält man aus den Atommassen der Isotope unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit

$$A_r(\text{E}) = X_1 \cdot A_r(\text{N}_1) + X_2 \cdot A_r(\text{N}_2) + \dots + X_n \cdot A_r(\text{N}_n)$$

$$X_1 + X_2 + \dots + X_n = 1$$

$X_n = \text{Atomzahlanteil Nuklid } N_n$

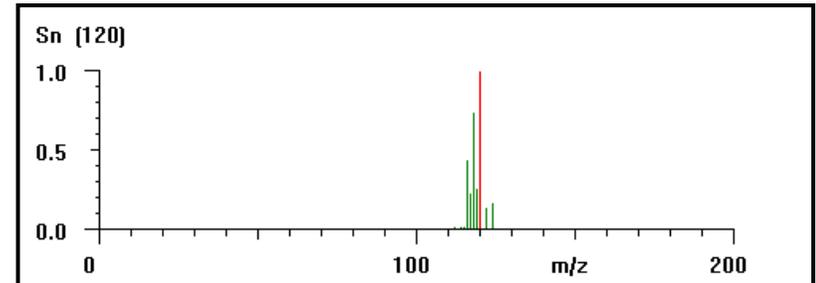
Für Kohlenstoff ergibt sich demnach:

$$A_r(\text{C}) = (98,89 \cdot 12,000 \text{ u} + 1,11 \cdot 13,0034 \text{ u}) / 100 = 12,011 \text{ u}$$

Bei den meisten Elementen handelt es sich um Mischelemente, wobei Kerne mit 2, 8, 20, 28, 50 und 82 Protonen besonders stabil sind

⇒ Hohe Anzahl stabiler Isotope

**⇒ $_{50}\text{Sn}$ Isotope: ^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn ,
 ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn**



Die Isotopenverteilung in einem Mischelement hängt stark von der Herkunft ab, da durch eine Vielzahl physikalischer bzw. geologischer Prozesse Isotopenanreicherung auftreten kann ⇒ Altersbestimmung, z.B. mit Hilfe vom ^{14}C -Gehalt)

4.4 Massendefekt - Stabilität der Materie

Die Masse der Atomkerne aller Nuklide ist geringer als die Summe der Massen der einzelnen Kernbausteine (Massendefekt = Kernbindungsenergie)

Beispiel: ^4He -Kern

Berechnete Masse = $2\text{ p} + 2\text{ n} = 4,0319\text{ u}$

Experimentell gefunden = $4,0015\text{ u}$

Massendefekt = $0,0304\text{ u}$ ($\sim 0,75\%$)

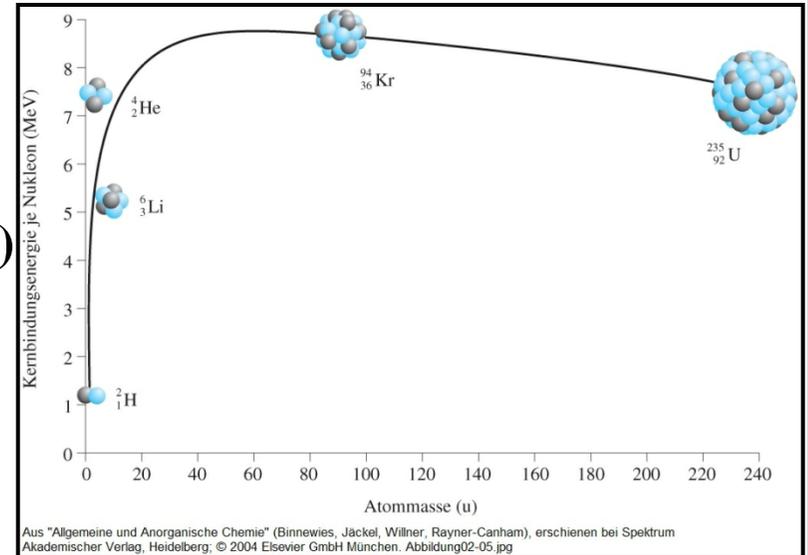
Differenz = $E = mc^2$

\Rightarrow Die Bildung von $4,0015\text{ g}$ He-Kernen aus Protonen und Neutronen liefert ca. $2,7 \cdot 10^9\text{ kJ}$

Zum Vergleich

$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 393,77\text{ kJ/mol}$

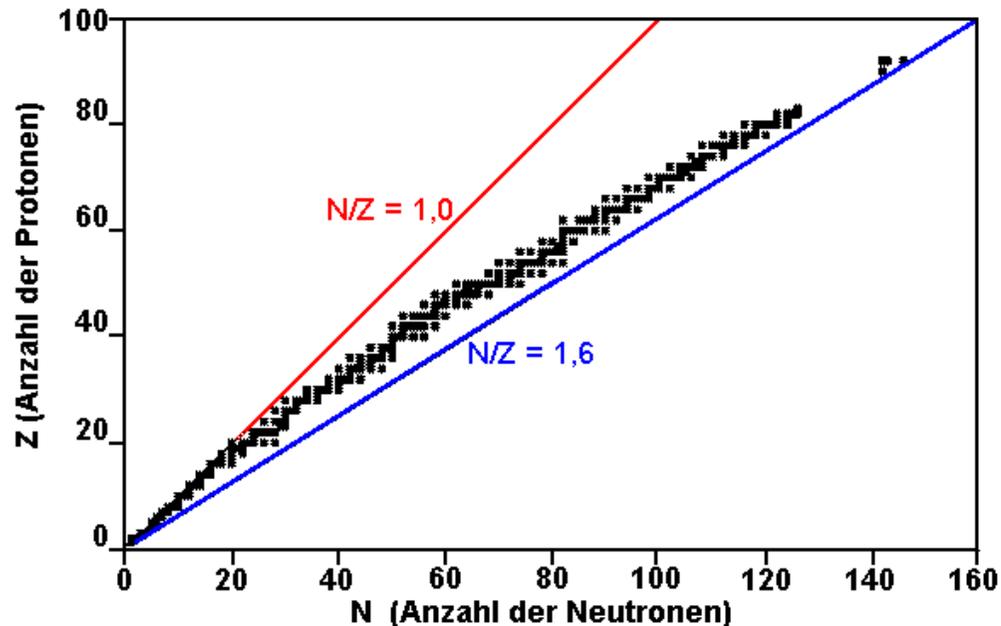
\Rightarrow Zur Erzeugung von $2,7 \cdot 10^9\text{ kJ}$ Energie müssen $82,2\text{ t C}$ verbrannt werden!



Verschmelzung von Kernbausteinen zu Atomkernen \Rightarrow Kernfusion

4.4 Massendefekt - Stabilität der Materie

Die Vergrößerung der Nukleonenzahl führt auch zu einer Vergrößerung der Kernkräfte erreicht, die jedoch nur zwischen benachbarten Nukleonen wirksam werden



Leichte Atomkerne $N/Z \sim 1,0$

Schwere Atomkerne $N/Z \sim 1,6$

Die Zunahme der Protonenzahl, deren abstoßende Wirkungen weitreichend sind und die zwischen allen Protonen des Kernes wirken, führt zu einer Lockerung des Zusammenhaltes zwischen den Kernbausteinen. Oberhalb einer bestimmten Protonenzahl sind Atomkerne daher nicht mehr stabil

⇒ Aussendung von Kernteilchen (z.B. He-Kerne) ⇒ Radioaktivität

4.4 Massendefekt - Stabilität der Materie

Die Stabilität der Atomkerne und Nukleonen wird durch die starke Kraft verursacht, die der abstoßenden Coulomb-Kraft zwischen den Protonen entgegenwirkt

Reichweite der starken Kraft $\sim 10^{-15}$ m, Stärke der starken Kraft \gg abstoß. Coulomb-Kraft

Teilchen	Halbwertszeit $t_{1/2}$	Zerfallsprodukt	Kernbindungs- energie/Nukleon	Konsequenz
Elektron	stabil	-	-	elementar
Proton	$> 10^{31}$ a	γ -Strahlung	-	nicht elementar
Neutron	10,4 min	$p + e + \nu_e$	-	freie Neutronen existieren nicht
^{56}Fe -Kern	stabil	-	8,8 MeV = Maximum	Kernfusion bis Fe liefert Energie
^{238}U -Kern	$4,5 \cdot 10^9$ a	$^{234}\text{Th} + ^4\text{He}$ (α -Strahlung)	7,5 MeV	Kernspaltung liefert Energie

4.5 Radioaktiver Zerfall

Der radioaktive Zerfallsprozess folgt einer Kinetik 1. Ordnung, d.h. die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Kerne dN/dt ist proportional zur Gesamtzahl der vorhandenen Kerne N

$$dN/dt = -k \cdot N \quad \text{mit } k = \text{Zerfallskonstante}$$
$$\Rightarrow dN/N = -k \cdot dt \quad \text{und } t = \text{Zeit}$$

Integration ergibt:

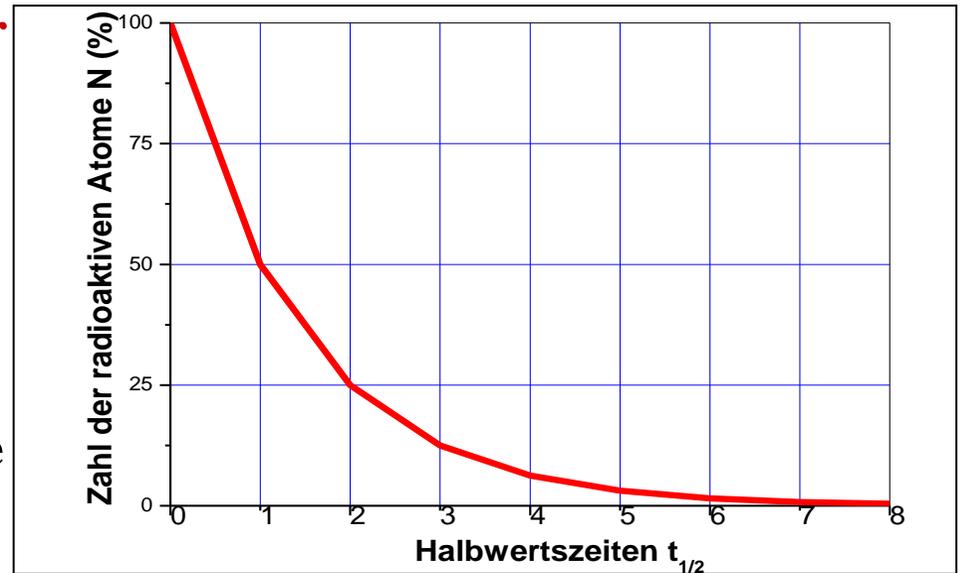
$$\ln N - \ln N_0 = -k \cdot t$$

$$\Rightarrow \ln(N_0/N) = k \cdot t$$

Halbwertszeit $t_{1/2}$: $N = N_0/2$

$$\ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k = 0,693/k$$



Altersbestimmung (^{14}C -Methode)

Neutronen aus Höhenstrahlung

$$^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$$

$^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + \beta$

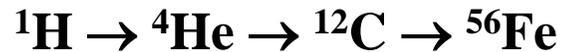
$t_{1/2} = 5568 \text{ Jahre}$

4.6 Kernreaktionen

Kernreaktionen stellen die Primärenergiequelle im Kosmos dar und sind für die Entstehung der Elemente verantwortlich

Kernfusion

- **Stellare Energieerzeugung**



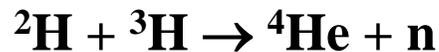
Die Sonne wandelt 4 Mio. t Masse/s in Energie um

- **Supernovaexplosionen**

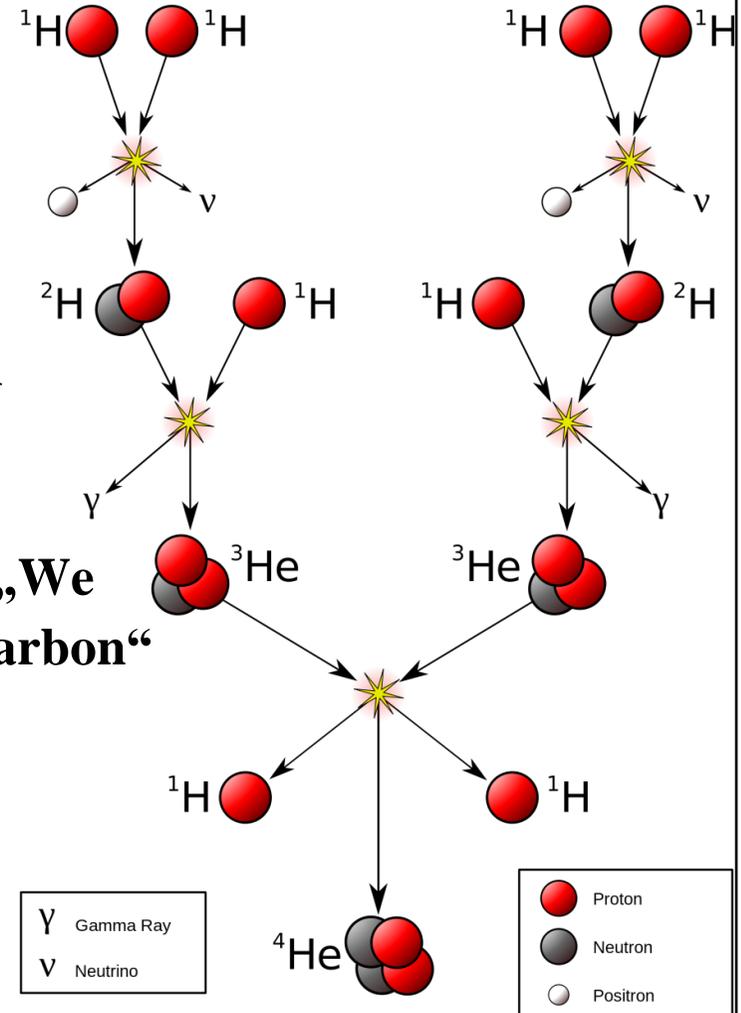


Song „Stardust“ von Crosby, Stills, Nash & Young: „We are stardust, we are golden, we are billion year old carbon“

- **Thermonukleare Waffen**



Zerstörung des Bikini-Atolls
(H-Bombe Bravo 1954)



4.6 Kernreaktionen

Kernreaktionen werden in Form der Kernspaltung für die Erzeugung elektrischer Energie genutzt

Kernspaltung

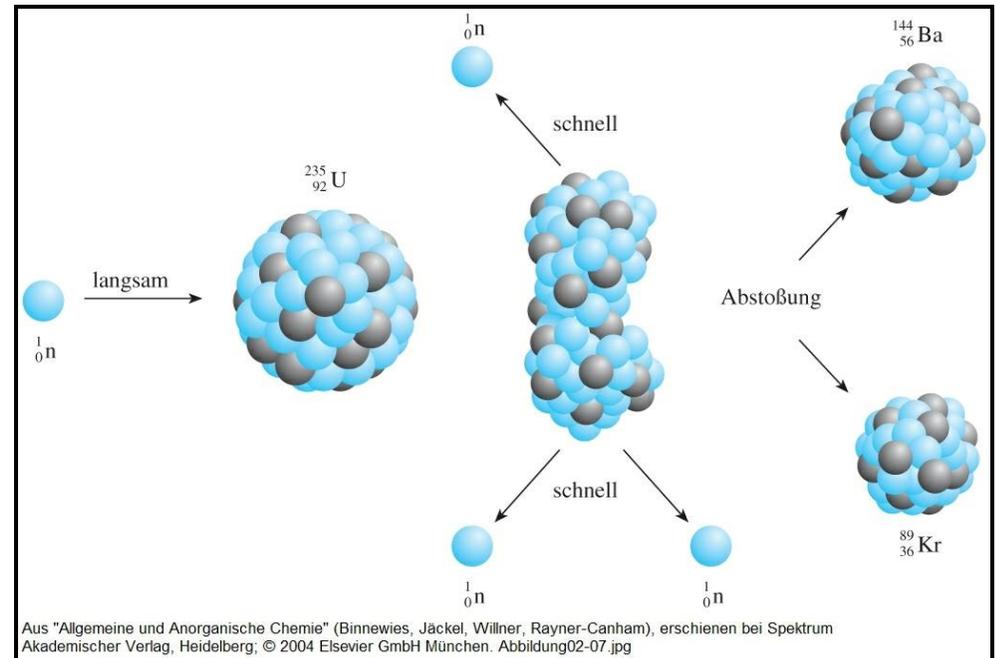
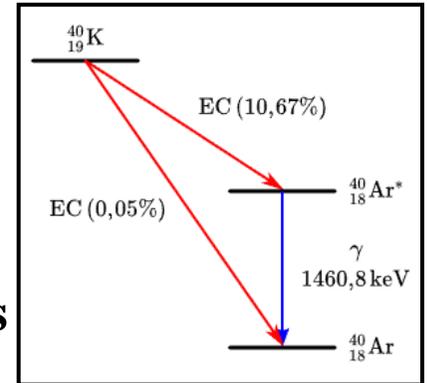
• Erdwärme (^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K) → Geothermie, Plattentektonik, Argonbildung und Vulkanismus

• Atomwaffen (^{235}U , ^{239}Pu)

• Kernkraftwerke (^{235}U , ^{239}Pu)



1 g ^{235}U liefert $8,1 \cdot 10^7$ kJ, was der Energiemenge entspricht, die bei der Verbrennung von 2,4 t C frei werden



4.7 Herkunft und Häufigkeit der Elemente

Alle Elemente schwerer als Wasserstoff sind durch Kernfusionsprozesse entstanden

Urknall

$> 10^{10} \text{ K} \Rightarrow 90\% \text{ H, } 10\% \text{ He, Spuren von Li}$

Sterne

$> 1 \cdot 10^7 \text{ K} \Rightarrow$ Wasserstoffbrennen $4 \text{ }^1\text{H} \rightarrow \text{}^4\text{He} + 2 \text{ e}^+ + \nu_e + 26,72 \text{ MeV}$

$> 1 \cdot 10^8 \text{ K} \Rightarrow$ Heliumbrennen $3 \text{ }^4\text{He} \rightarrow \text{}^{12}\text{C} + \gamma + 7,28 \text{ MeV}$

$> 5 \cdot 10^8 \text{ K} \Rightarrow$ Kohlenstoffbrennen $\text{}^{12}\text{C} + \text{}^4\text{He} \rightarrow \text{}^{16}\text{O} + \gamma + 7,15 \text{ MeV}$

$\text{}^{16}\text{O} + \text{}^4\text{He} \rightarrow \text{}^{20}\text{Ne} + \gamma + 4,75 \text{ MeV}$

..... bis $\text{}^{56}\text{Fe}$ (energieärmster Kern)

Supernovae

$> 3 \cdot 10^9 \text{ K} \Rightarrow$ Bildung der schweren Elemente bis $\text{}^{256}\text{Lr}$

(Beobachtet: 1054 Chinesen, 1572 Tycho Brahe, 1604 Johannes Kepler)

Heutige Verteilung der Elemente im Kosmos: 88,6% H, 11,3% He, 0,1% „Metalle“

4.7 Herkunft und Häufigkeit der Elemente

Die Häufigkeitsverteilung der Elemente in der irdischen Atmos-, Bio-, Hydro-, Kryo- und Lithosphäre unterscheidet sich deutlich von der kosmischen Elementverteilung

Ursache: Differenzierungsprozesse

1. Bildung des Planetensystems

Zentrum: Sonne mit H und He

Peripherie: Planeten und Monde mit H, He und „Metallstaub“

2. Bildung der Planeten

innere Planeten: klein mit geringer Schwerkraft \Rightarrow Elemente $>$ Li

Kern: schwere Elemente \Rightarrow Fe, Ni und andere Metalle

Kruste: leichte Elemente \Rightarrow Silicate, Aluminosilicate

äußere Planeten: groß mit hoher Schwerkraft \Rightarrow leichte Elemente: H, He, CH₄, NH₃,...

3. Entwicklung der Planetenatmosphären (primordiale \rightarrow heutige Atmosphäre)

Venus: CO₂/N₂/H₂O

CO₂/N₂

H₂O(g) \rightarrow 2 H \uparrow + O \uparrow

Erde: CO₂/N₂/H₂O

N₂/O₂/Ar

CO₂ \rightarrow Carbonate \downarrow

CO₂ \rightarrow C + O₂ (biol. Aktiv.)

H₂O(g) \rightarrow H₂O(l) (Ozeane)

Mars: CO₂/N₂/H₂O

CO₂/N₂

H₂O(g) \rightarrow H₂O(s) \downarrow

4.7 Herkunft und Häufigkeit der Elemente

Häufigkeit der Elemente in der Erdhülle (Atmo-, Bio-, Hydro-, Kryo- und Lithosphäre) in Gewichtsprozent

Häufigkeit [%]	Element(e)
48,9	O
26,3	Si
10 – 1	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg
1 – 0,1 (1 ‰)	H, Ti, Cl, P
0,1 – 0,01	Mn, F, Ba, Sr, S, C, N, Zr, Cr
0,01 - 10 ⁻³	Rb, Ni, Zn, Ce, Cu, Y, La, Nd, Co, Sc, Li, Nb, Ga, Pb, Th, B
10 ⁻³ - 10 ⁻⁴ (1 ppm)	Pr, Br, Sm, Gd, Ar, Yb, Cs, Dy, Hf, Er, Be, Xe, Ta, Sn, U, As, W, Mo, Ge, Ho, Eu
10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵	Tb, I, Tl, Tm, Lu, Sb, Cd, Bi, In
< 10 ⁻⁵ (0,1 ppm)	Hg, Ag, Se, Ru, Te, Pd, Pt, Rh, Os, Ne, He, Au, Re, Ir, Kr....

von links nach rechts mit abnehmender Häufigkeit (A.F. Hollemann, N. Wiberg)

4.8 Quantentheorie nach Planck

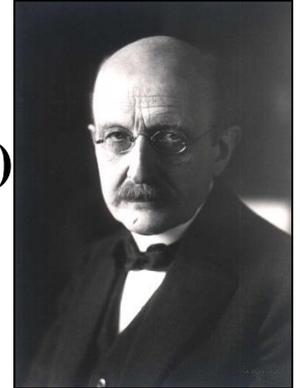
Elektromagnetische Strahlung wird als Teilchenstrom beschrieben, wobei die Energie eines Teilchens nicht beliebige Werte annehmen kann, sondern ein Vielfaches eines Quants (kleinster Energiewert) ist (Max Planck 1900)

$$E = h\nu$$

mit $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Planck'sches Wirkungsquantum)
und $\nu = \text{Frequenz [s}^{-1}\text{]}$

$$E = hc/\lambda$$

Lichtgeschwindigkeit: $c = \lambda\nu = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$



Die Energie eines Lichtquants (Photons) ist somit proportional zur Frequenz bzw. umgekehrt proportional zur Wellenlänge

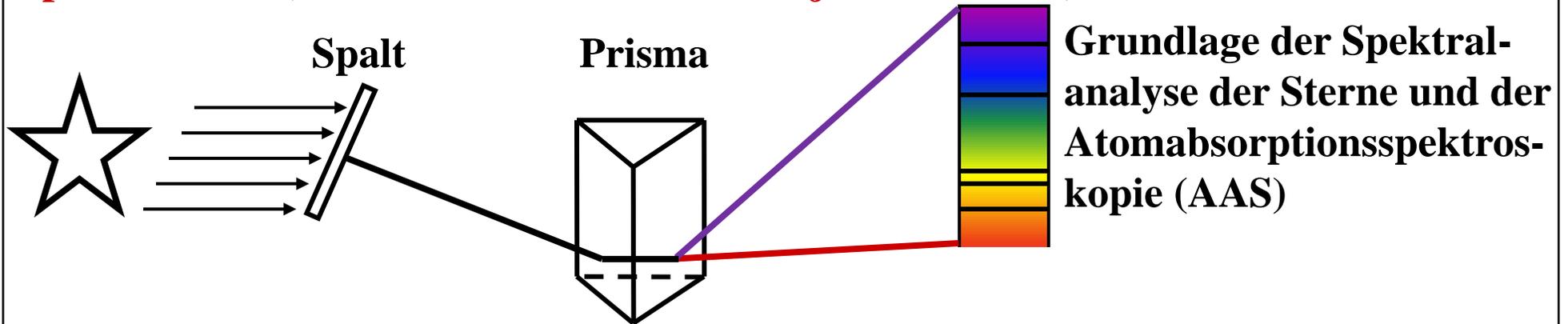
Berechnung der Photonenzahl für 1 W (1 Js⁻¹) Photonen der Wellenlänge 550 nm

Energie eines Photons: $E = hc/\lambda = hc/550 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J pro Photon}$

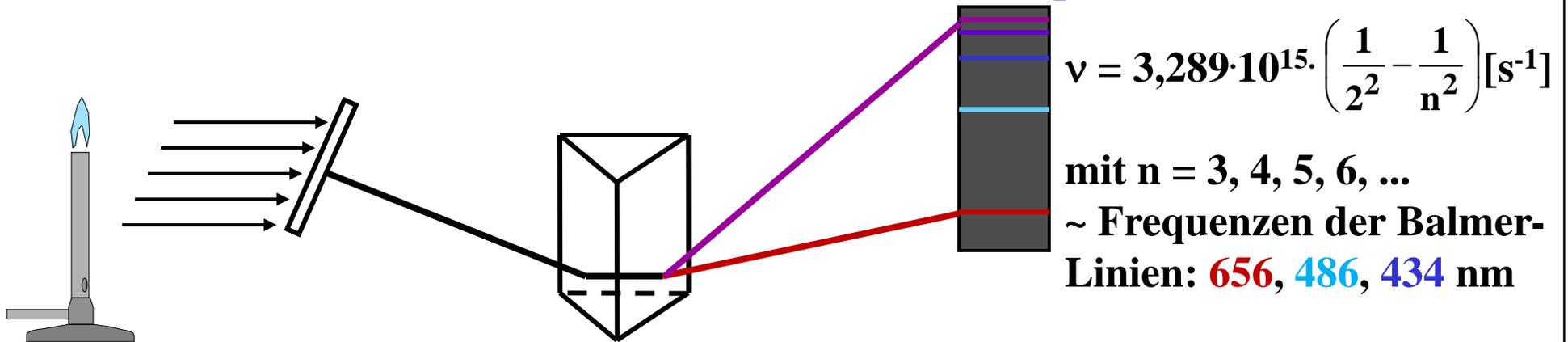
**\Rightarrow Anzahl Photonen: $\text{Gesamtenergie/Energie eines Photons}$
 $= 1 \text{ Js}^{-1} / 4 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ Photonen s}^{-1}$**

4.9 Atomspektren

Bei der Zerlegung von Licht treten diskrete Absorptions- bzw. Emissionslinien im Spektrum auf (charakteristische Linien für jedes Element)

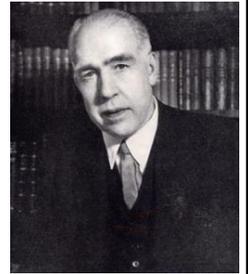


Sonnen- und Sternenlicht \Rightarrow Fraunhofer-Linien (Joseph von Fraunhofer 1820)



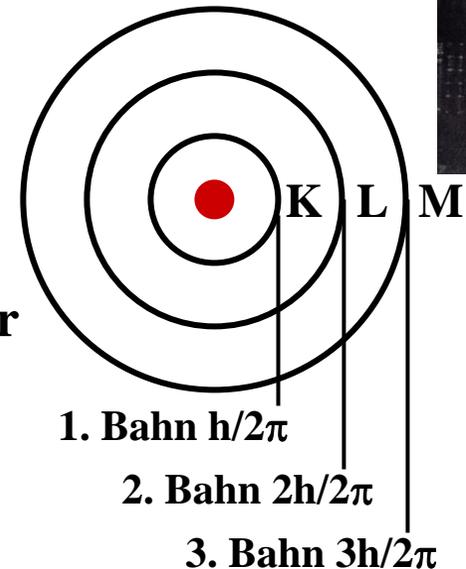
4.10 Bohr'sches Atommodell

Erster Versuch zur Beschreibung der Elektronenhülle (Niels Bohr 1913)



Bohr's Modell für das H-Atom

- Kern viel schwerer als Elektron (\Rightarrow in Ruhe)
- Elektron (m_e, e) kreist um den Kern in einem Bahnradius r mit der Bahngeschwindigkeit v
- Elektron unterliegt der Zentrifugalkraft: $F_Z = m_e v^2 / r$
- Elektron wird vom Kern angezogen: $F_{el} = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$
- Für stabile Bahnen gilt: $F_Z = -F_{el} \rightarrow$ Bohr-Radius



Bohr's Postulat

Nicht alle Bahnen sind erlaubt, sondern nur solche, bei denen der Bahndrehimpuls $L = m \cdot r \cdot v$ ein Vielfaches n des gequantelten Drehimpulses $h/2\pi$ ist

Energie des Elektrons

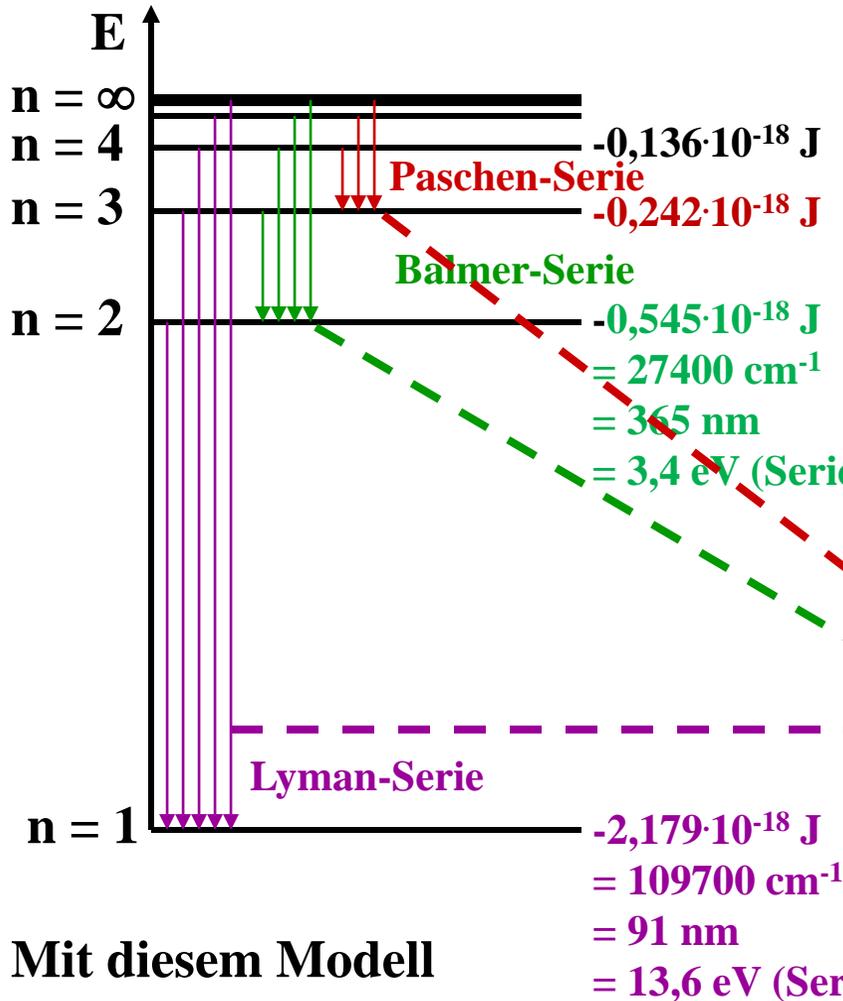
$$E_{n-\infty} = hcR_{\infty} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$= -2,179 \cdot 10^{-18} / n^2 \text{ J}$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$

R_{∞} = Rydberg-Konstante
(Ionisierungsenergie von Wasserstoff)

4.10 Bohr'sches Atommodell

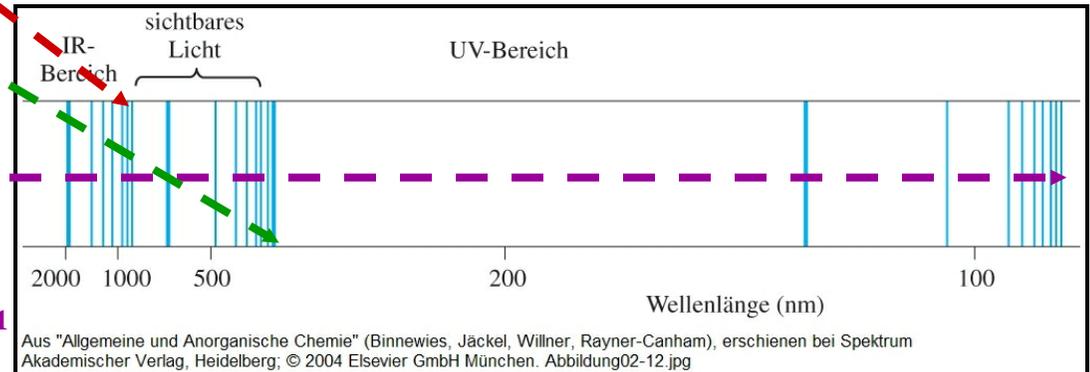
Erklärung des Linienspektrums des H-Atoms



$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1 = -2,179 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) [\text{J}]$$

$$\Rightarrow \nu = -\frac{2,179 \cdot 10^{-18}}{h} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) [\text{s}^{-1}]$$

$$= 3,289 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) [\text{s}^{-1}]$$



Mit diesem Modell

lassen sich nur Atome mit **einem Elektron** exakt beschreiben (H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺,

4.11 Der Wellencharakter von Elektronen

Jedes bewegte Teilchen besitzt auch Welleneigenschaften (Louis deBroglie 1924)

Gleichsetzen von $E = hc/\lambda$ und $E = mc^2$ ergibt

$$\lambda = \frac{h}{mc} \quad \text{bzw.} \quad \lambda = \frac{h}{m_e v_e} \quad \text{deBroglie Wellenlänge}$$

mit $c, v =$ Geschwindigkeit

Elektronen verhalten sich auf ihrer Bahn um den Kern wie eine stehende Welle (zeitlich unveränderliche Welle)

Bedingungen für eine stehende Welle

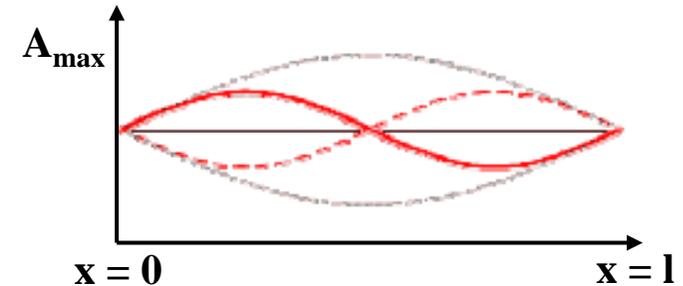
Kreisbahn: $n\lambda = 2\pi r$

Saite: Amplitude $A = 0$ für $x = 0, l$

$$\Rightarrow \frac{nh}{2\pi} = m_e v_e r \Rightarrow \lambda = \frac{2l}{n+1} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3 \Rightarrow \frac{d^2 A(x)}{dx^2} + 4\pi^2 v^2 A(x) = 0$$

(Quantelung des Drehimpulses) \Rightarrow Eigenfunktionen: $A(x) = A_{\max} \sin(2\pi v x + d)$

Schwingende Saite



4.11 Der Wellencharakter von Elektronen

Elektronenwolken sind dreidimensional schwingende Systeme, deren mögliche Schwingungszustände dreidimensional stehende Wellen sind

**Beschreibung der Welleneigenschaften des Elektrons durch
(Erwin Schrödinger 1927)**



$$\frac{\delta^2\Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x, y, z)] \cdot \Psi(x, y, z) = 0$$

- **Homogene Differentialgleichung 2. Ordnung**
- **Lösungen sind Wellenfunktion $\psi(x,y,z)$ analog der Amplitudenfunktion bei der schwingenden Saite**
E = Energie, V = potentielle Energie,
m = Masse des Elektrons, h = Planck'sches Wirkungsquantum
- **Bei den Wellenfunktionen $\psi(x,y,z)$ handelt es sich um e-Funktionen**

4.12 Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung

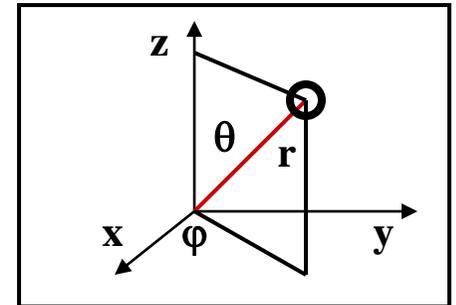
Bei den Lösungen einer Differentialgleichung handelt es sich um sogenannte **Eigenfunktionen** (bei der Schrödinger-Gleichung heißen diese **Wellenfunktionen**)

Darstellung der Wellenfunktion Verwendung von Polarkoordinaten r , θ und φ

(Analog zu Längen- (φ) und Breitengrad (θ) bei der Erdkugel)

$$\Psi_{n,l,m}(r,\varphi,\theta) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

*n, l, m sind Indizes
für die Wellen-
funktionen*



- Das Quadrat dieser Funktionen beschreibt die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem Potentialfeld, z.B. um einen Atomkern
- $\psi^2_{n,l,m}$ = relative Wahrscheinlichkeit das Elektron am Ort (r,φ,θ) anzutreffen
- Randbedingung $\psi^2_{n,l,m}$ soll überall stetig, eindeutig und endlich sein
- Gesamtwahrscheinlichkeit $\int \psi^2_{n,l,m} dv = 1$ (mit v = Volumen)
- Das Volumenelement, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons 95% beträgt, wird als Atomorbital bezeichnet

4.12 Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung

s-Funktionen (s-Orbitale) $n = 1, 2, 3$ usw. und $l, m = 0$

$$\Psi_{1s} = \Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-r/a_0}$$

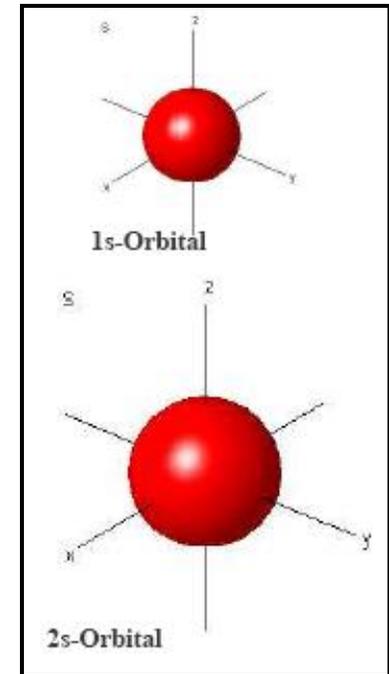
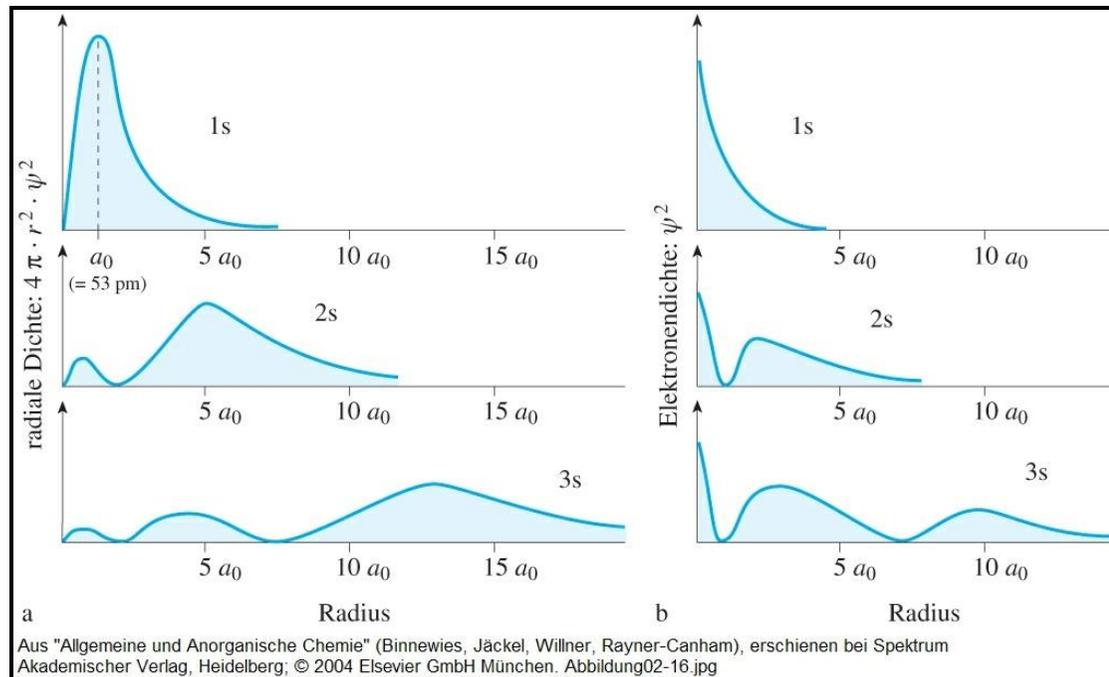
$$\Psi_{2s} = \Psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot (1 - r/a_0) e^{-r/2a_0}$$

- kein winkelabhängiger Anteil \Rightarrow rotationssymmetrisch
- kein Vorzeichenwechsel \Rightarrow keine Knotenebene

1s Funktion

2s Funktion

3s Funktion



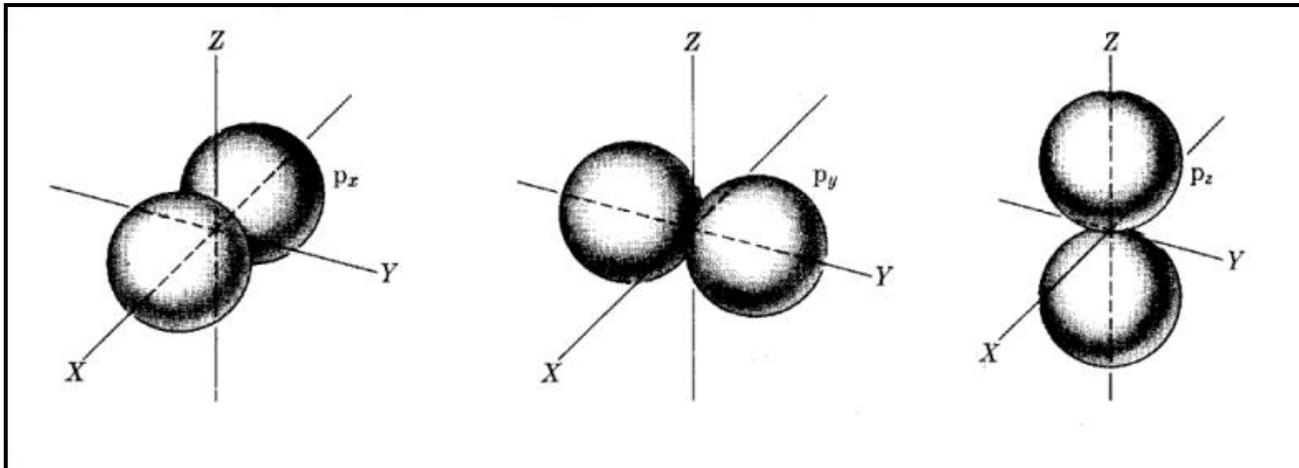
4.12 Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung

p-Funktionen (p-Orbitale) $n = 2, 3$ usw. und $l = 1, m = -1, 0, 1 \rightarrow 3$ Orbitale

$$\Psi_{2p_x} = \Psi_{2,1,1} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left[\left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \cdot (r/2a_0) e^{-r/2a_0} \right] \left[\frac{3}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi \right]$$

- **winkelabhängiger Anteil \Rightarrow nicht rotationssymmetrisch**
- **ein Vorzeichenwechsel \Rightarrow eine Knotenebene**

Aussehen der Orbitale für $l = 1$ und alle zulässigen m

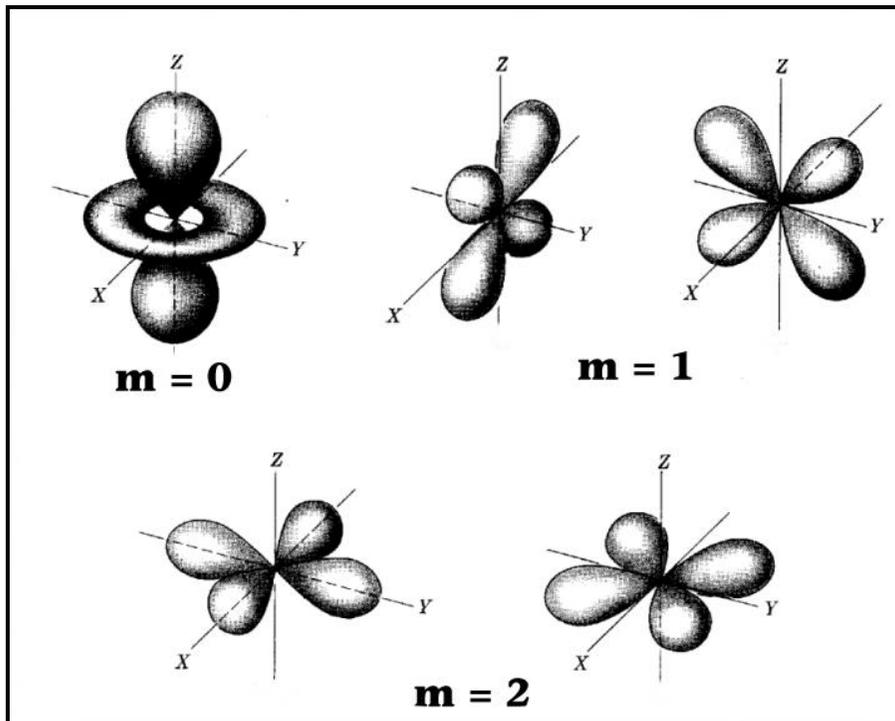


Beim Übergang zu Aufenthaltswahrscheinlichkeiten verzerren sich die Kugeln zu Keulen

4.12 Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung

d-Funktionen (d-Orbitale) $n = 3, 4$ usw. und $l = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2 \rightarrow 5$ Orbitale

- **winkelabhängiger Anteil in 2 Raumrichtungen**
⇒ **komplexere räumliche Verteilung**
- **Zwei Vorzeichenwechsel ⇒ zwei Knotenebenen**

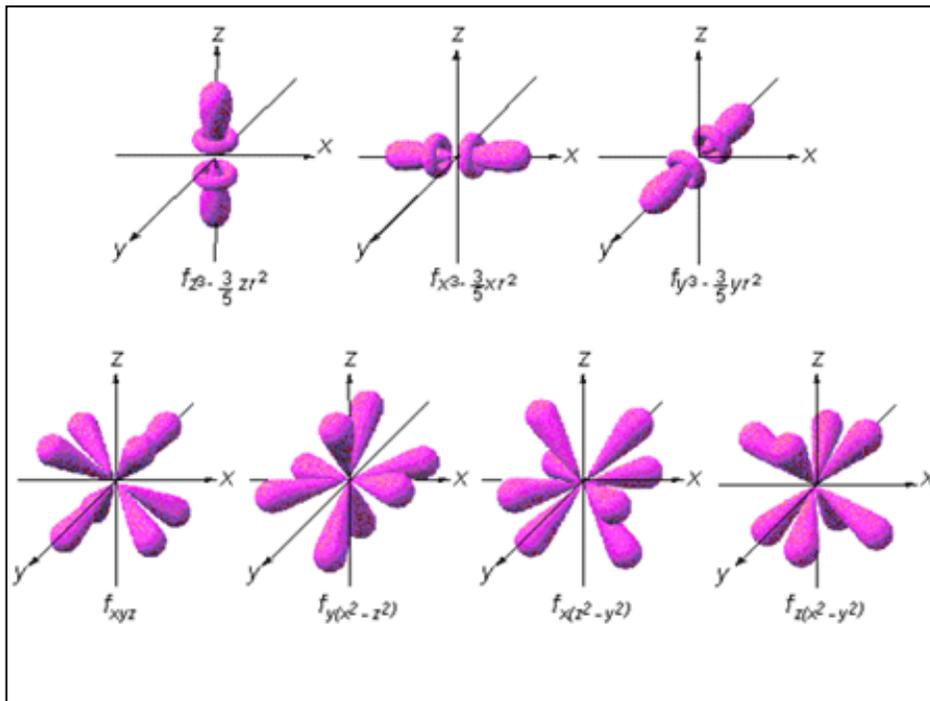


Beim Übergang zu *Aufenthaltswahrscheinlichkeiten* gibt es wieder Verzerrungen, doch bleibt die Symmetrie erhalten

4.12 Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung

f-Funktionen (f-Orbitale) $n = 4, 5$ usw. und $l = 3, m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \rightarrow 7$ Orbitale

- **winkelabhängiger Anteil in 3 Raumrichtungen**
⇒ noch komplexere räumliche Verteilung
- **Drei Vorzeichenwechsel ⇒ drei Knotenebenen**



$m = 0$ und $m = 1$

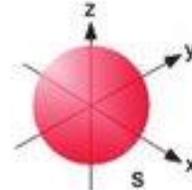
$m = 2$ und $m = 3$

4.12 Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung

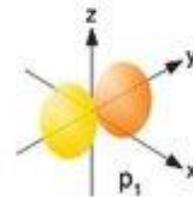
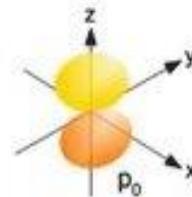
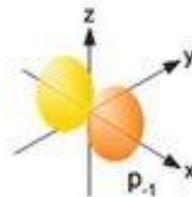
Orbitale (sind Ein-Elektronen-Wellenfunktionen)

Orbital Anzahl Knotenebenen

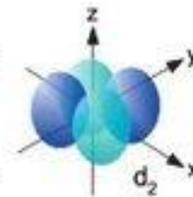
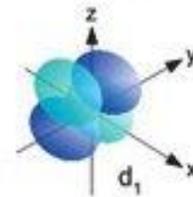
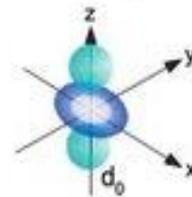
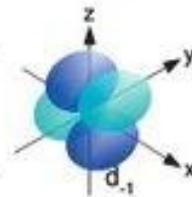
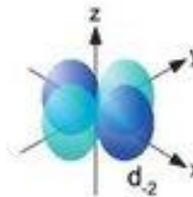
s 1 0



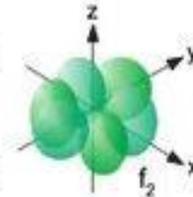
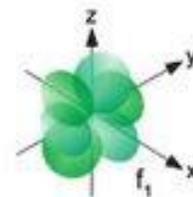
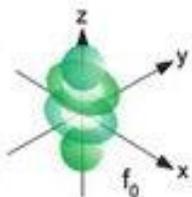
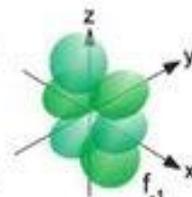
p 3 1



d 5 2



f 7 3

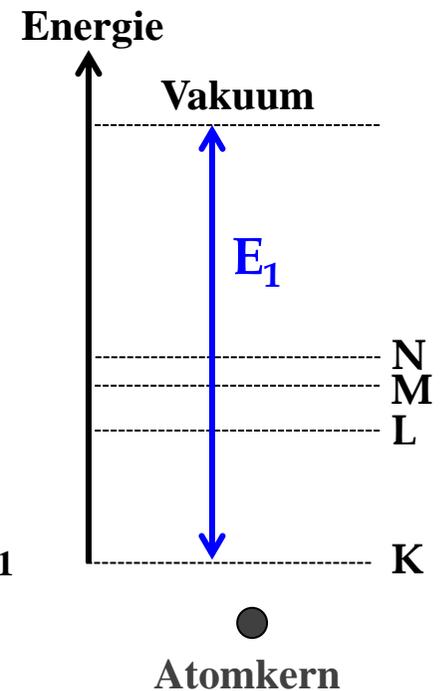


4.13 Die Quantenzahlen

Die drei Indizes der Lösungsfunktionen der Schrödinger-Gleichung werden als **Quantenzahlen** bezeichnet

Die erste Quantenzahl **n** wird als **Hauptquantenzahl** bezeichnet und definiert die verschiedenen Hauptenergieniveaus (Schalen) des Atoms (analog den Bahnen im Bohr'schen Modell)

laufende Nr.	Bezeichnung	Energie E =
n = 1	K-Schale	E_1 (Grundzustand)
n = 2	L-Schale	$1/4 E_1$
n = 3	M-Schale	$1/9 E_1 + 1/4 E_1$
n = 4	N-Schale	$1/16 E_1 + 1/9 E_1 + 1/4 E_1$
n = 5	O-Schale	$1/25 E_1 + 1/16 E_1 + 1/9 E_1 + 1/4 E_1$
.....		



4.13 Die Quantenzahlen

Die zweite Quantenzahl l wird als Nebenquantenzahl oder Bahndrehimpulsquantenzahl bezeichnet

- Sie definiert verschiedene Unterenergieniveaus (Unterschalen), die aufgrund verschiedener Bahndrehimpulse entstehen
- Sie macht sich in der Feinaufspaltung der Spektrallinien bemerkbar (wenn man Atomemissionsspektrum mit hoher Auflösung vermisst)

Schale	K	L	M	N
n	1	2	3	4
l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Bezeichnung	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f

(Die Kürzel stammen aus der Spektroskopie: sharp, principal, diffuse, fundamental)

Es gilt: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ Bahndrehimpuls:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

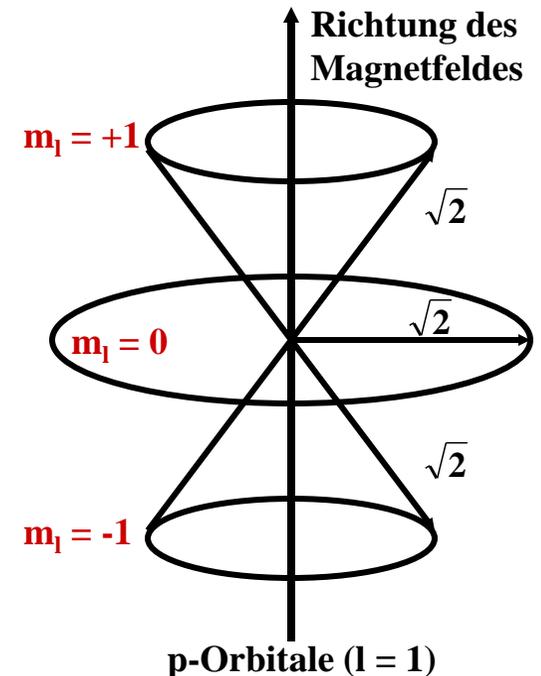
4.13 Die Quantenzahlen

Die dritte Quantenzahl m_l wird als Magnetquantenzahl bezeichnet, da sich in einem Magnetfeld die Unterenergieniveaus weiter unterscheiden lassen

- Der durch die Nebenquantenzahl festgelegte Bahndrehimpuls kann nur bestimmte, gequantelte Orientierungen zur Richtung des Magnetfeldes einnehmen
- In der Spektroskopie wird die Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld als Zeeman-Effekt bezeichnet

l	m_l	Anzahl der Zustände
0	0	1 s-Zustand (Orbital)
1	-1 0 +1	3 p-Zustände (Orbitale)
2	-2 -1 0 +1 +2	5 d-Zustände (Orbitale)
3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7 f-Zustände (Orbitale)

Es gilt: $m_l = -l \dots +l$



4.13 Die Quantenzahlen

Die Spinquantenzahl m_s ist eine vierte Quantenzahl, die den Eigendrehimpuls der Elektronen, die im Magnetfeld 2 Orientierungen annehmen können, berücksichtigt

- Die beiden Quantenzustände des Elektrons (Spinorientierungen) m_s werden durch Pfeile symbolisiert: $\uparrow m_s = +1/2$ (spin-up) bzw. $\downarrow m_s = -1/2$ (spin-down)

Schale	n	l	m_l	Anzahl der Orbitale	m_s	Anzahl der e ⁻ -Zustände	
K	1	0	0	1	$\pm 1/2$	2	2
L	2	0	0	1	$\pm 1/2$	2	8
		1	-1 0 +1	3	$\pm 1/2$	6	
M	3	0	0	1	$\pm 1/2$	2	18
		1	-1 0 +1	3	$\pm 1/2$	6	
		2	-2 -1 0 +1 +2	5	$\pm 1/2$	10	
N	4	0	0	1	$\pm 1/2$	2	32
		1	-1 0 +1	3	$\pm 1/2$	6	
		2	-2 -1 0 +1 +2	5	$\pm 1/2$	10	
		3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7	$\pm 1/2$	14	

4.14 Energie und Besetzung der Orbitale

Atomorbitale wasserstoffähnlicher Atome (nur 1 Elektron!)

Alle Orbitale einer Schale besitzen die gleiche Energie (sind entartet)

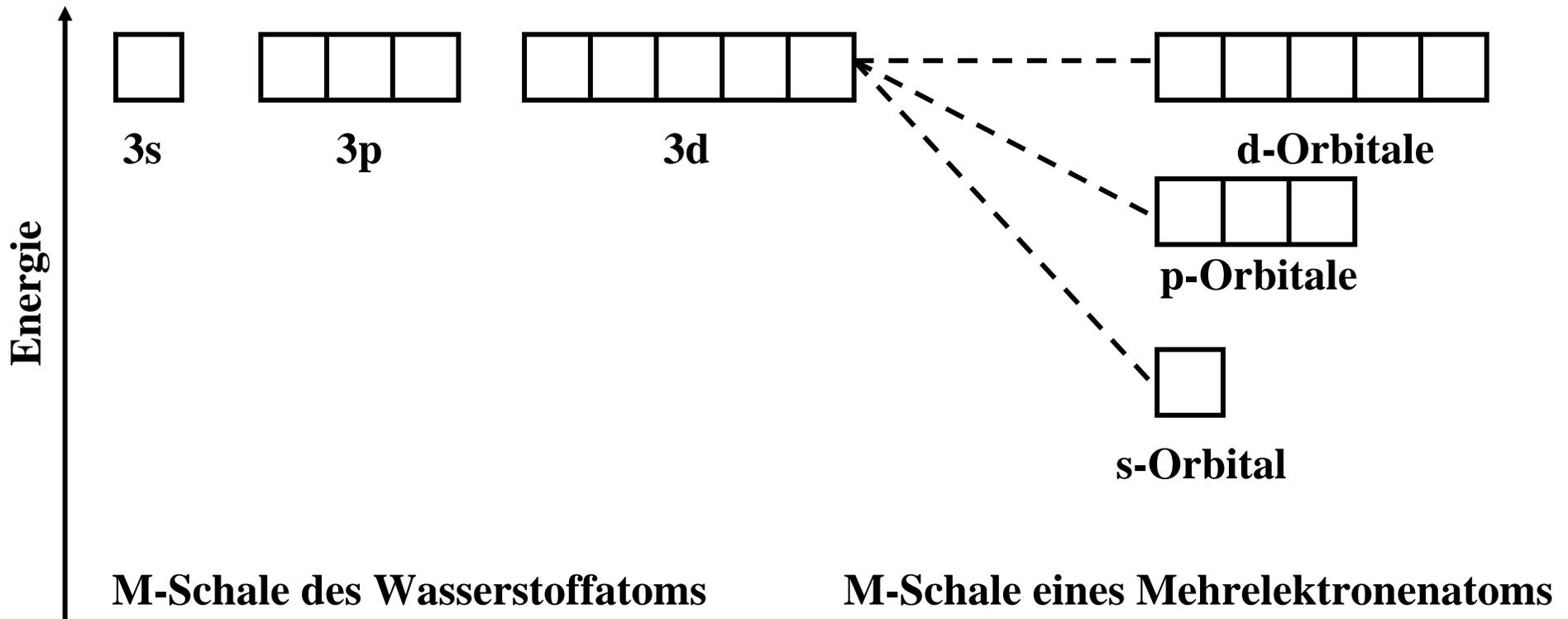
Schale	n	Orbitale			
		s $l = 1$	p $l = 2$	d $l = 3$	f $l = 4$
N	4	<input type="checkbox"/> 4s	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 4p	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 4d	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 4f
M	3	<input type="checkbox"/> 3s	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 3p	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 3d	
L	2	<input type="checkbox"/> 2s	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 2p		
K	1	<input type="checkbox"/> 1s			

↑ Energie

4.14 Energie und Besetzung der Orbitale

Mehrelektronenatome

Die Orbitale einer Schale besitzen nicht mehr dieselbe Energie (Aufhebung der Entartung durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung bzw. -abstoßung)



4.14 Energie und Besetzung der Orbitale

Das Schema zur Besetzung der Unterschalen ergibt sich aus der Abhängigkeit der Energie der Unterschalen von der Ordnungszahl

Schale

Q	7s	7p		
P	6s	6p	6d	
O	5s	5p	5d	5f
N	4s	4p	4d	4f
M	3s	3p	3d	
L	2s	2p		
K	1s			
	s	p	d	f

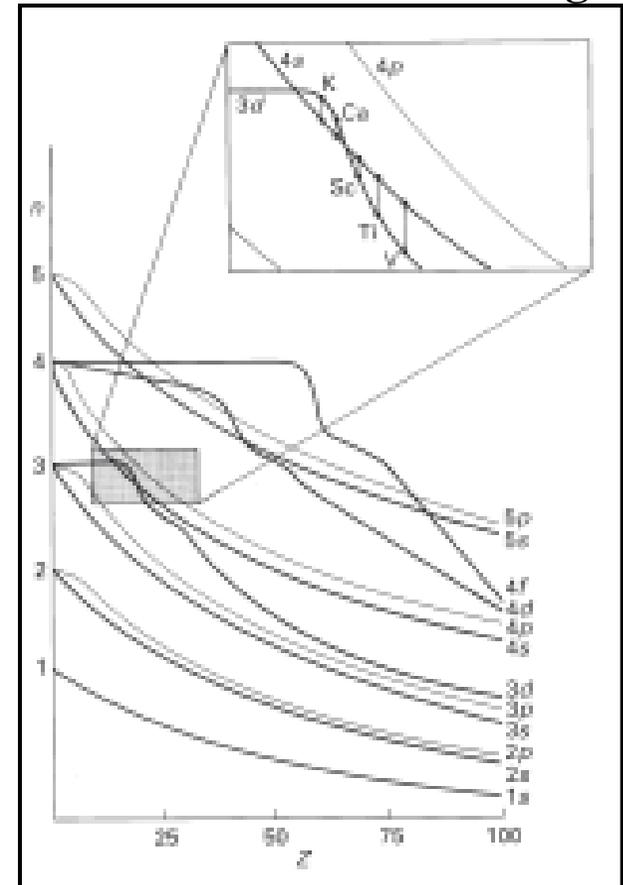
Unterschale

Beispiele:

1s 2s 2p 3s 3p

1s 2s 2p 3s 3p 4s **3d** **4p** 5s

Änderung der Energie der Unterschale mit wachsender Ordnungszahl



4.14 Energie und Besetzung der Orbitale

Die Besetzung der Zustände (Orbitale) mit Elektronen geschieht gemäß dem Pauli-Prinzip und der Hund'schen Regel

Pauli-Prinzip (Wolfgang Pauli 1925)

In einem Atom dürfen keine zwei Elektronen (Fermionen) in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen (Ausschlussprinzip)



Wolfgang Pauli



Friedrich Hund



Hund'sche Regeln (Friedrich Hund 1927)

- 1. Regel: Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls Null**
- 2. Regel: Entartete, also energetisch gleichwertige, Orbitale gleichen Typs werden so besetzt, dass sich die maximale Anzahl ungepaarter Elektronen gleichen Spins ergibt**



Niedrigere Energie

Höhere Energie

4.15 Aufbau des Periodensystems

Bei der Auffüllung der Atomorbitale mit Elektronen kommt es zu periodischen Wiederholungen gleicher Elektronenanordnungen auf der jeweils äußersten Schale

Atom	Orbitaldiagramm	Elektronenkonfiguration	Gruppe
H	\uparrow	$1s^1$	-
He	$\uparrow\downarrow$	$1s^2$	Edelgase
Li	$\uparrow\downarrow$ \uparrow	$1s^2 2s^1$	Alkalimetalle
Be	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2$	Erdalkalimetalle
B	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square	$1s^2 2s^2 2p^1$	Borgruppe
C	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square	$1s^2 2s^2 2p^2$	Kohlenstoffgruppe
N	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow	$1s^2 2s^2 2p^3$	Stickstoffgruppe
O	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	$1s^2 2s^2 2p^4$	Chalkogene
F	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow	$1s^2 2s^2 2p^5$	Halogene
Ne	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$	Edelgase
	1s 2s 2p		

4.15 Aufbau des Periodensystems

1											13	14	15	16	17	18			
1	2											5	6	7	8	9	10	1	
H	He											B	C	N	O	F	Ne	2	
3	4											13	14	15	16	17	18	3	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	Gruppen	
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	4	
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Perioden	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	5	
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	6	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	7	
Rb	Sr	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	7	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	8	
Cs	Ba	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	8	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	9	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	9	

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	6
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	7
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	7
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	7

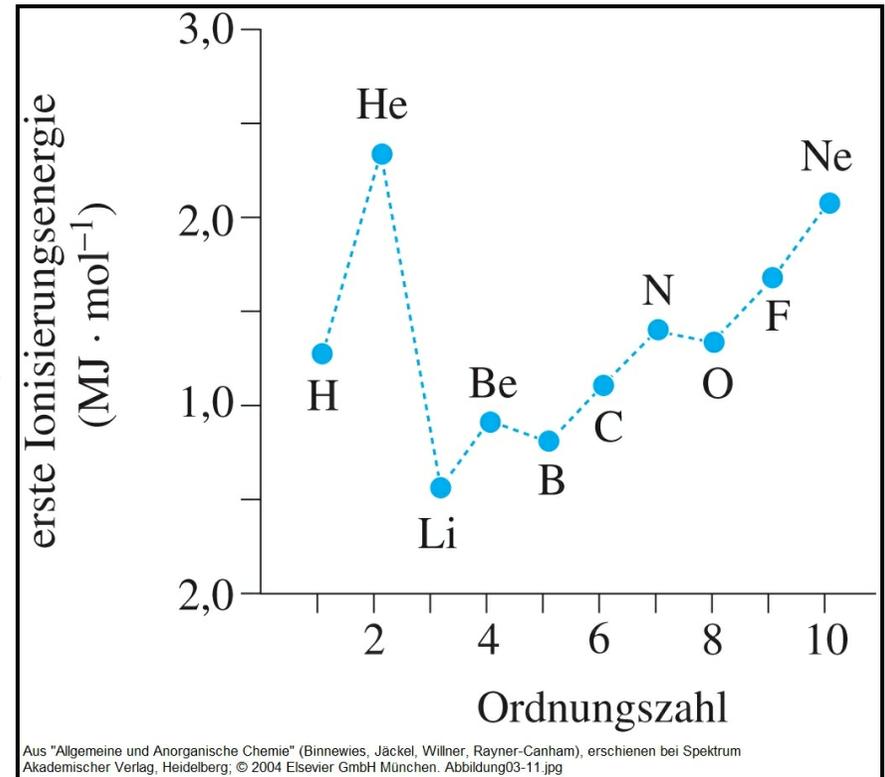
Hauptgruppenelemente
 Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle)
 Lanthanoiden (Metalle der seltenen Erden)
 Actinoiden (Actiniumähnliche)

s- und p-Block Elemente
 d-Block Elemente
 4f-Block Elemente
 5f-Block Elemente

4.15 Aufbau des Periodensystems

Periodische Eigenschaften: Ionisierungsenergie

- Die Ionisierungsenergie I eines Atoms ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Niveau zu entfernen:
 $A \rightarrow A^+ + e^- : +I$
- Sie ist für alle Elemente negativ, es kostet also immer Energie ein Elektron zu entfernen
- Sie nimmt innerhalb der Gruppen des PSE von oben nach unten ab (zunehmende Größe und Abschirmung)
- Sie nimmt innerhalb der Perioden des PSE mit steigender Ordnungszahl zu (aber nicht monoton)



4.15 Aufbau des Periodensystems

Periodische Eigenschaften: Elektronenaffinität

- Die Elektronenaffinität E_A eines Atoms ist die Energie, die frei wird, wenn es ein Elektron aufnimmt
 $A + e^- \rightarrow A^- : -E_A$
- In den meisten Fällen wird bei der Anlagerung eines Elektrons also Energie frei
- Ihre Größe hängt von der Anziehungskraft des Kerns und von der Elektron-Elektron-Abstoßung ab
- Für die Anlagerung eines 2. Elektrons muss immer Energie aufgewendet werden, d.h. E_A ist positiv (Abstoßung zwischen e^- und A^-)

E_A in kJmol^{-1}

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
-66	-6	-33	-128	-7	-147	-334	-6
Na							
-59							
K							
-55							
Rb							
-53							
Cs							
-52							

5. Wasserstoff

Gliederung

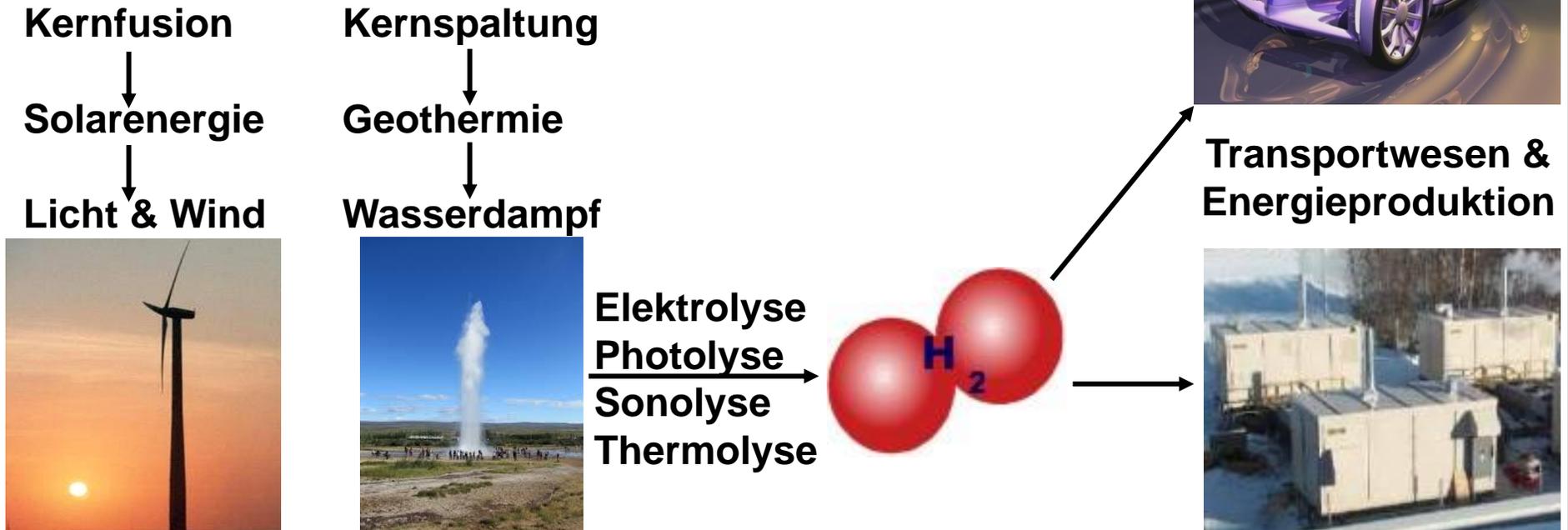
5.1 Isotope und physikalische Eigenschaften

5.2 Darstellung und Reaktivität

5.3 Technische Verwendung

5.4 ^1H -NMR-Spektroskopie

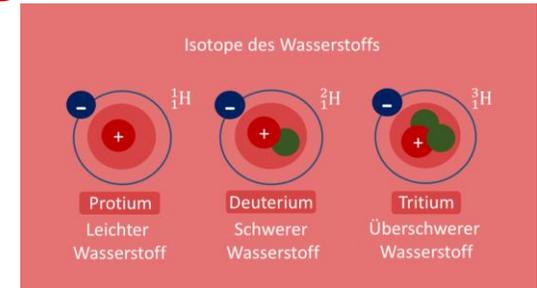
5.5 Wasserstofftechnologie



5.1 Isotope und physikalische Eigenschaften

Wasserstoff ist das häufigste Element im Universum und der primäre Brennstoff der stellaren Energieerzeugung (und einer zukünftigen Energiewirtschaft?)

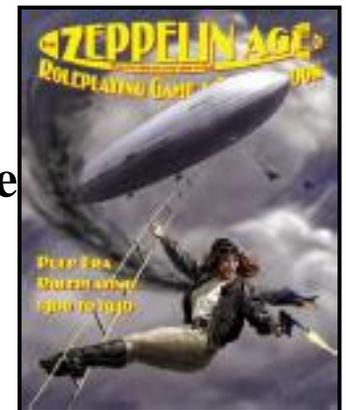
Isotop	Rel. Häufigkeit	T_b [$^{\circ}\text{C}$]	T_m (N_2O) [$^{\circ}\text{C}$]	T_b (N_2O)
H_2	99,985%	-253,5	0,0	100,0
D_2	0,015%	-249,2	3,8	101,4
T_2	$1 \cdot 10^{-15}\%$	-248,0	4,5	101,5



Anreicherung
beim Verdampfen

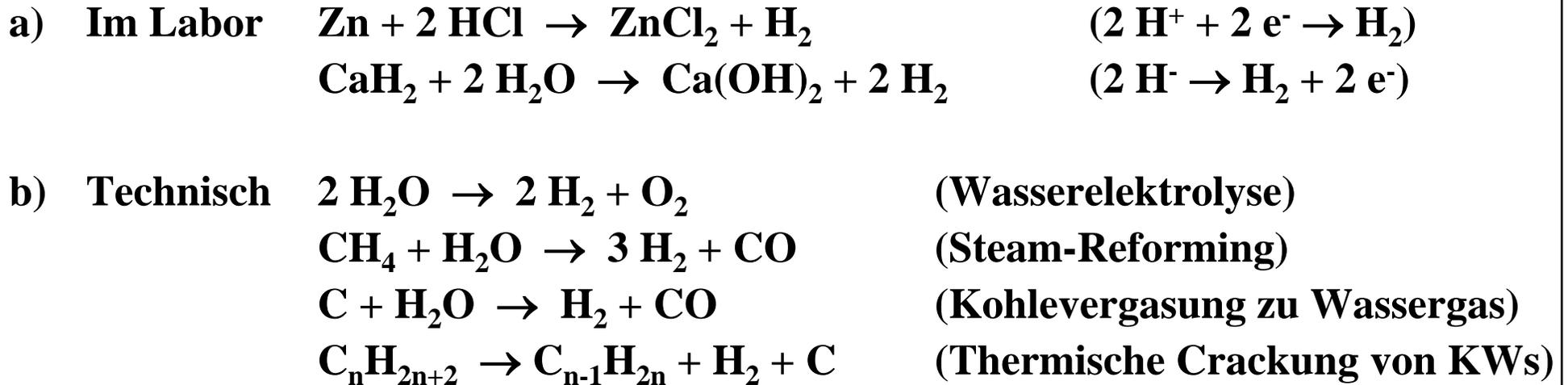
$\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis \longrightarrow Klimaanalyse von Eisbohrkernen

- H_2 hat unter Normbedingungen eine sehr geringe Dichte von 0,0899 g/l (Luft: 1,30 g/l) \Rightarrow starker Auftrieb \Rightarrow Ballone/Zeppele
- H_2 hat ein großes Diffusionsvermögen in vielen Materialien \Rightarrow Speicherung in Pd möglich



5.2 Darstellung und Reaktivität

Darstellung



Reaktivität

- **Molekularer Wasserstoff ist bei RT recht reaktionsträge: $\Delta H_{\text{diss}} = 436 \text{ kJ/mol}$**
- **Die stark exotherme Knallgasreaktion $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ muss aktiviert werden $\Rightarrow T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$, UV-Strahlung, Funken, Pt-Katalysator....**
- **Atomarer Wasserstoff ist sehr reaktionsfähig und reduziert die Oxide „edler“ Metalle, wie CuO , SnO_2 , PbO und Bi_2O_3 , zu den Metallen**
- **Bildung von H-Atomen: Mikrowellen, Lichtbogen, bei $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 9% dissoziiert**

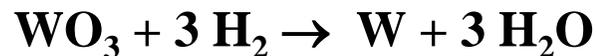
5.3 Technische Verwendung

Hydrierung, Reduktionsmittel, Treibstoff, Ammoniaksynthese, Energiespeicherung

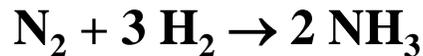
1. Hydrierung von C=C Bindungen \Rightarrow Härtung von Pflanzenölen (\rightarrow Margarine)



2. Reduktionsmittel \Rightarrow Metallurgie: Mo, W, Ge, Co & Stahl



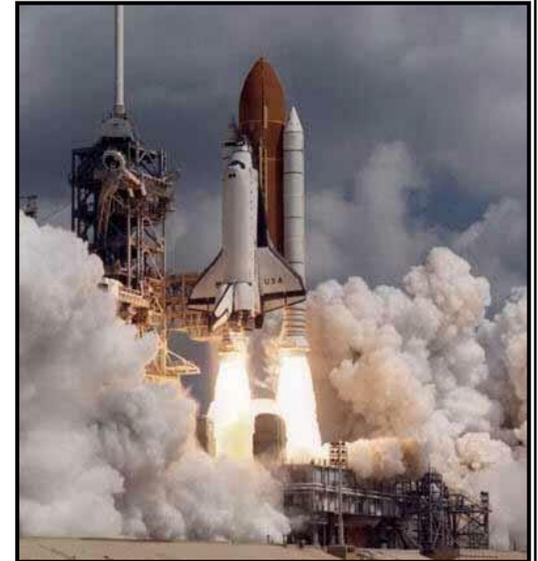
3. Ammoniaksynthese \Rightarrow Haber-Bosch Verfahren



4. Treibstoff (120 MJ/kg) für Raumfahrzeuge \Rightarrow Space Shuttle



5. Energiespeicherung \Rightarrow Wasserstofftechnologie



5.4 Spektroskopie

Wasserstoff als analytisches Medium

- **Astronomie**
21,11 cm Wasserstofflinie (1420,4 MHz)
HI-Emissionslinie in der Radioastronomie:
 - **Gastemperatur**
 - **Magnetfeldstärke**
 - **Struktur und Kinematik von Galaxien/-haufen**
- **Elektrochemie**
Normalwasserstoffelektrode
 - **Referenzelektrode in der CV, Coulometrie, etc.**
- **Biologie/Chemie**
 ^1H -NMR Spektroskopie (Kernspin $I = \pm 1/2$):
 - **Strukturaufklärung**
- **Medizin**
Kernspintomographie (MRT, T1-Relaxation)
 - **Bildgebung in der Diagnostik**

5.4 ¹H-NMR-Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance) zur Aufklärung molekulare Strukturen untersucht man den Kernspin m_I des Protons

Prinzip

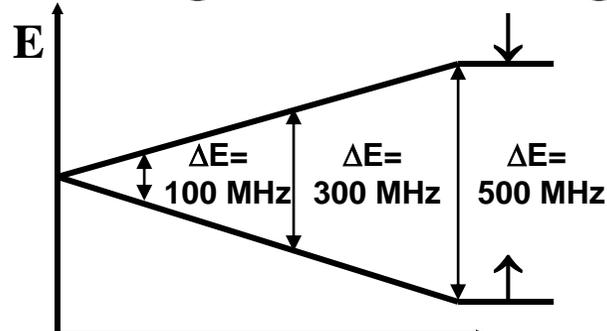
Das Proton bzw. der ¹H-Kern besitzt einen Eigendrehimpuls (Kernspin) wie das Elektron

$$\Rightarrow P = \sqrt{I(I+1)}\hbar \text{ mit } I = 1/2$$

\Rightarrow 2 Zustände: $m_I = +1/2$ und $m_I = -1/2$

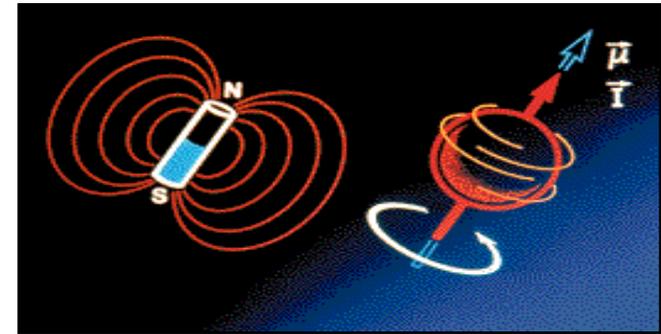
Ohne Magnetfeld \Rightarrow Gleiche Energie

Mit Magnetfeld \Rightarrow Energiedifferenz ΔE

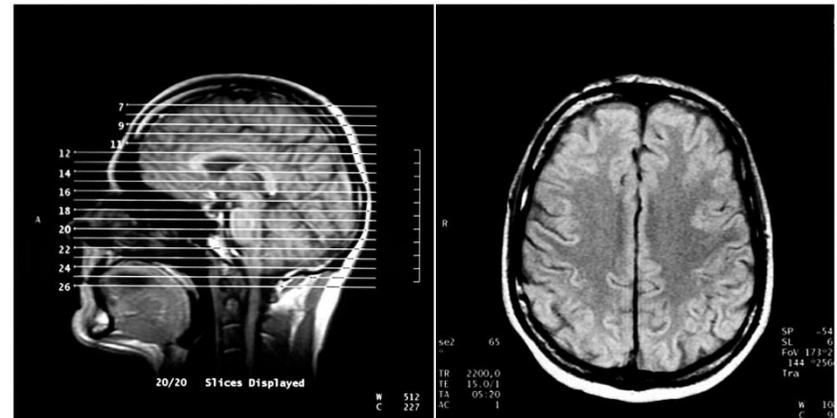


$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Magnetfeldstärke B_0 für $B_0 = 11,75$ Tesla tritt Resonanz bei $\nu = 500$ MHz (Radiowellen) auf



Kernspin-Tomographie
(Relaxationszeit angeregter ¹H-Kerne)

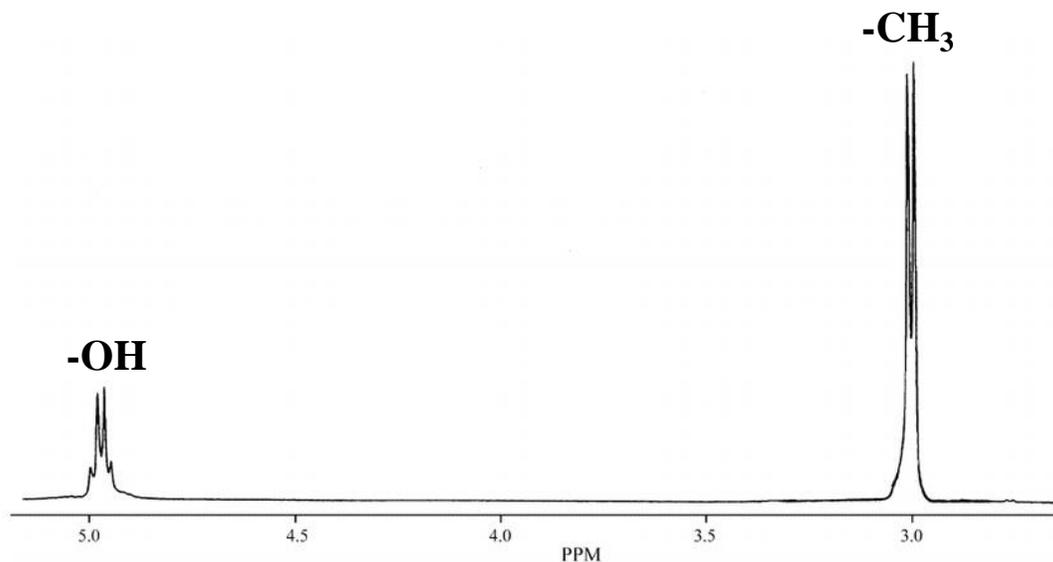


Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemeyer, Jüchel, Wilbur, Ruyter Carham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung 4.69a,gg

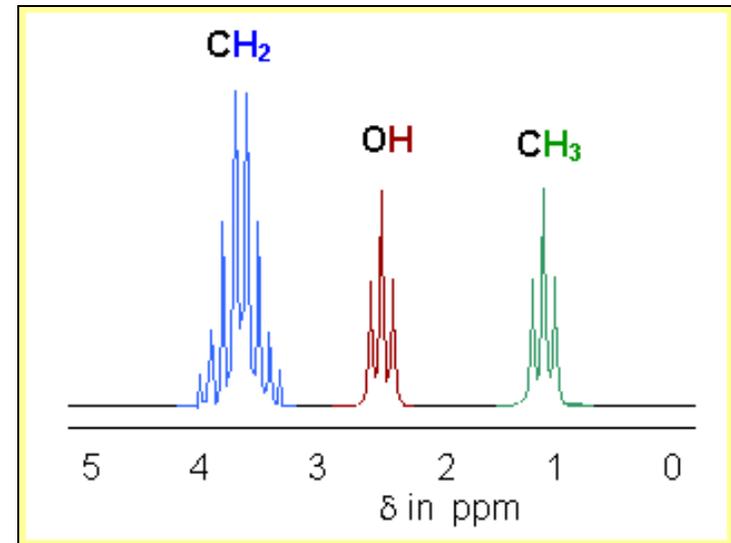
5.4 ^1H -NMR-Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance) zur Aufklärung molekulare Strukturen untersucht man den Kernspin m_I des Protons

^1H -NMR Spektrum von Methanol bei 253 K



^1H -NMR Spektrum von Ethanol bei 77 K

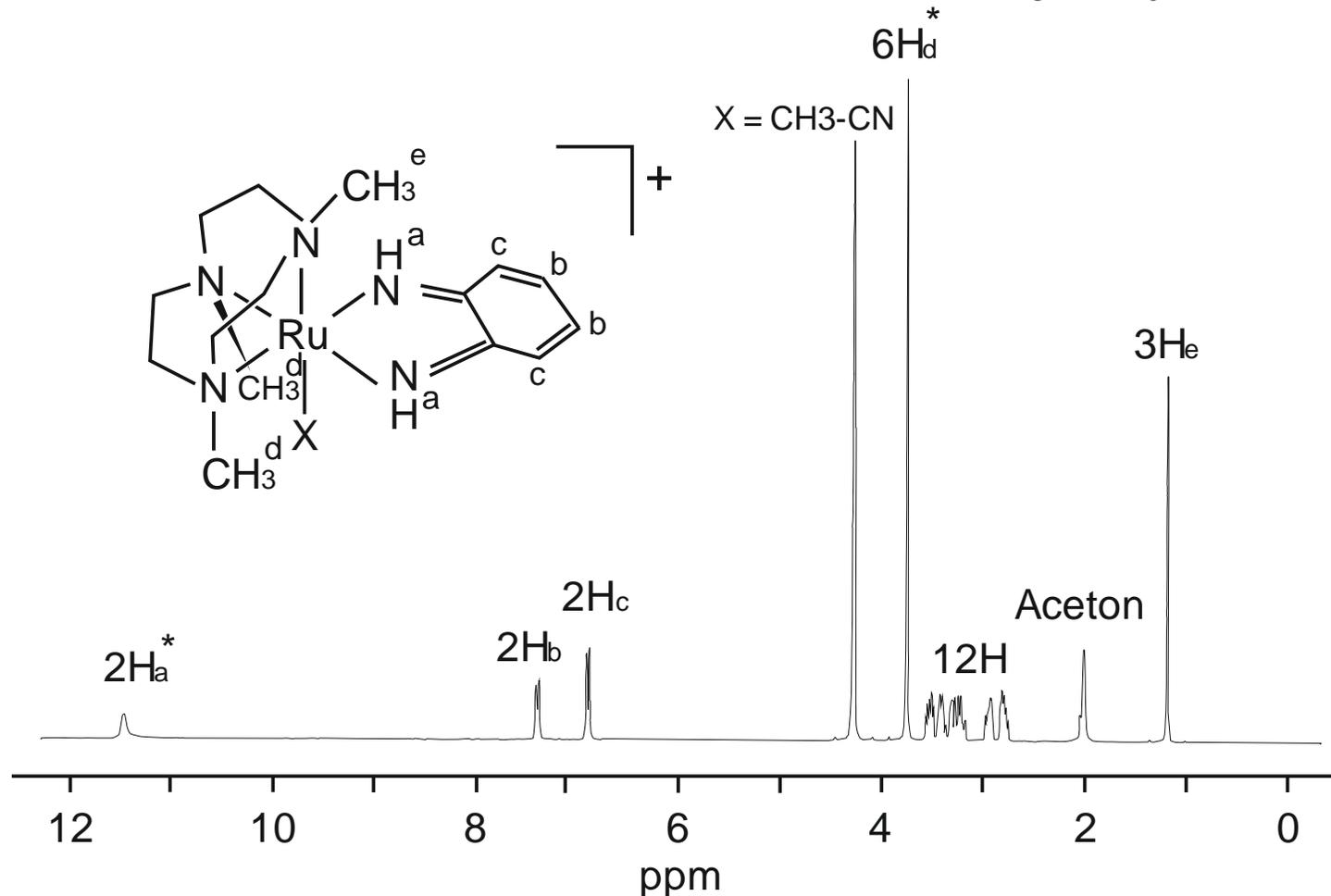


1. Jede Protonensorte gibt ein eigenes NMR-Signal, hier 2 bzw. 3
2. NMR-Signale spalten durch Wechselwirkung mit den Nachbarprotonen in M Linien auf:
 $M = (n+1) \cdot (m+1)$ mit $n, m =$ Zahl der äquivalenten Nachbarprotonen

5.4 ^1H -NMR-Spektroskopie

NMR-Spektroskopie: Es kann „Komplex“ werden

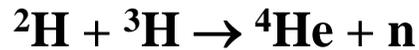
^1H -NMR Spektrum von $[(\text{tmtacn})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{o-phenylendiimid})(\text{NC-CH}_3)](\text{PF}_6)$ in Aceton bei RT



5.5 Wasserstofftechnologie

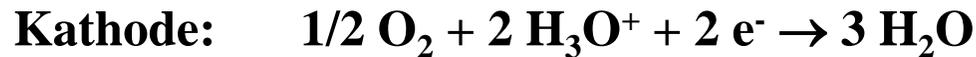
H₂ wird zum Schlüssel einer Energieversorgung ohne Treibhausgasemission (nicht erst wenn die fossilen Brennstoffe knapp werden)

1. **Kontrollierte Kernfusion in magnetisch gekapselten Plasmen (KFA Jülich, MPI Garching)**



⇒ **Zentrale Energieerzeugung**

2. **Brennstoffzellen (CEC, MPI Mülheim)**



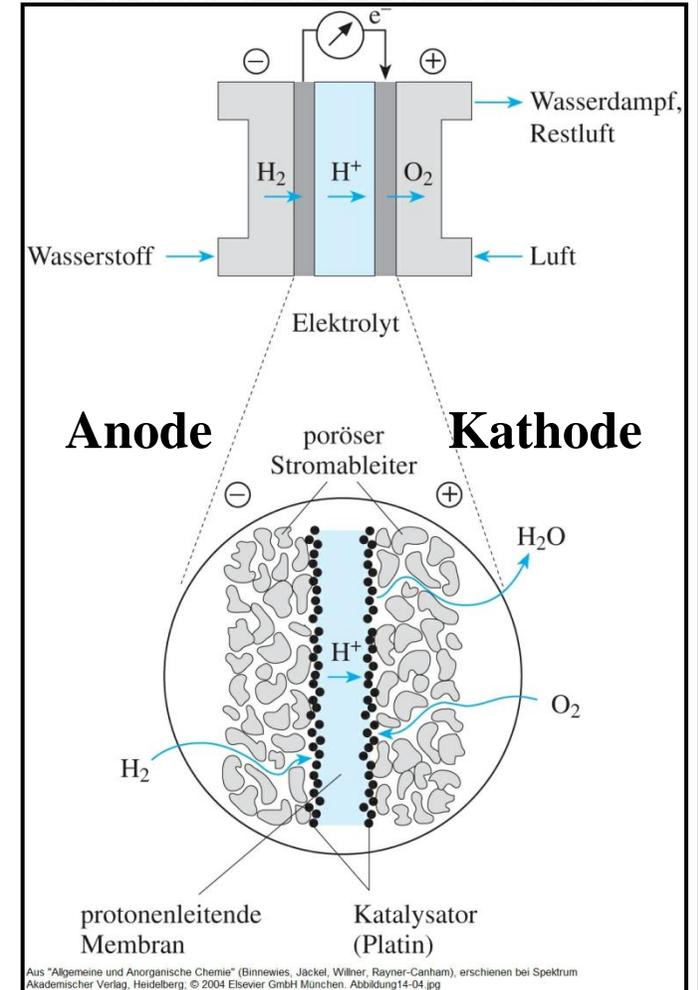
⇒ **Dezentrale Energieerzeugung + Elektro-KFZ**

H₂-Erzeugung: **Elektrolyse (Solarzellen)**

H₂-Transport: **Pipelines, Tankschiffe**

H₂-Speicherung: **Flüssigtanks, Hydride**

Aufbau einer Brennstoffzelle



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wlmer, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung14-04.jpg

6. Edelgase

Gliederung

6.1 Ursprung und physikalische Eigenschaften

6.2 Gewinnung

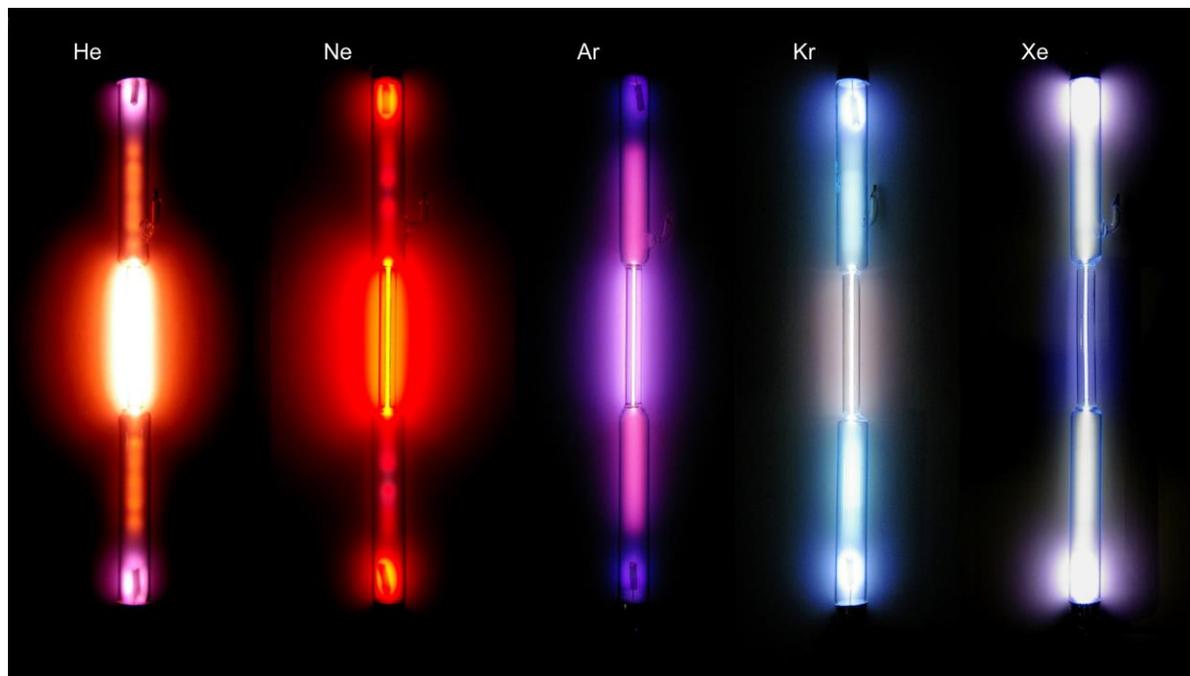
6.3 Edelgasverbindungen

6.4 Das VSEPR Modell

6.5 Verwendung

6.6 Gasentladungslampen

6.7 ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie



6.1 Vorkommen und physikalische Eigenschaften

Edelgase sind inerte, farb-, geruch- und geschmacklose einatomige Gase, die in Sternen und in der Atmosphäre vorkommen

He	Helios (Sonne)	Kernfusion
Ne	Neos (neu)	Kernfusion
Ar	Argos (träge)	$^{40}\text{K} + e^- \text{ (K-Einfang)} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$
Kr	Kryptos (verborgen)	$^{235}\text{U} \rightarrow ^{90}\text{Kr} + ^{144}\text{Ba} + n$
Xe	Xenos (fremd)	$^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{101}\text{Zr} + ^{133}\text{Te} + 2n \rightarrow ^{133}\text{Xe}$
Rn	Radius (Strahl)	$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} + ^4\text{He}$



Edelgas	Elektronenkonfiguration	T_m [°C]	T_b [°C]	IE [eV]	[kJ/mol]	Vol-% in Luft
He	$1s^2$	-272	-269	24,6	2370	$5 \cdot 10^{-4}$
Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	-248	-246	21,6	2080	$2 \cdot 10^{-3}$
Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	-189	-186	15,8	1520	0,933!
Kr	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$	-157	-153	14,0	1350	$1 \cdot 10^{-4}$
Xe	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$	-112	-108	12,1	1170	$9 \cdot 10^{-6}$
Rn	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	-71	-62	10,7	1040	$6 \cdot 10^{-18}$



6.2 Gewinnung

Aus Erdgas und Luft

He: aus Erdgas (bis zu 7 Vol-%! \Rightarrow radioaktiver Zerfall von U und Th im Erdinnern)

Rn: aus dem Zerfall von Ra-Salzen

Ne, Ar, Kr, Xe: Durch Fraktionierung verflüssigter Luft (Linde-Verfahren)

Vorgehen

1. Verflüssigung Rektifikation

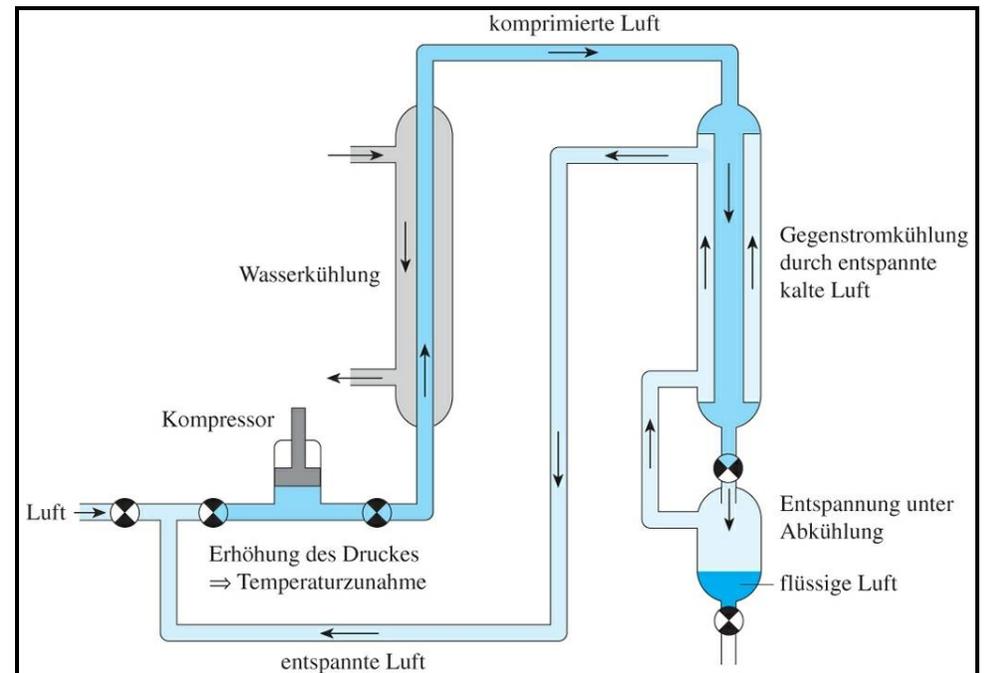
1. Fraktion: He/Ne/N₂

2. Fraktion: N₂/Ar

3. Fraktion: Ar/O₂

4. Fraktion: O₂/Kr/Xe

3. Entfernung von O₂ und N₂ durch chemische Methoden

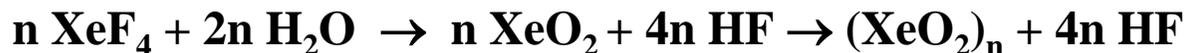
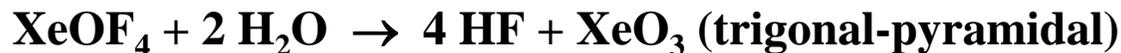
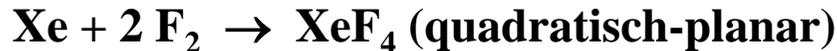
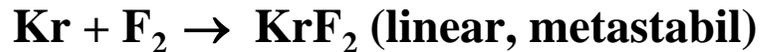


Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung08-06.jpg

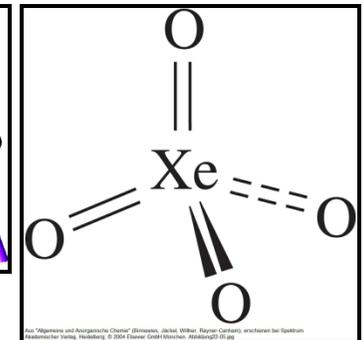
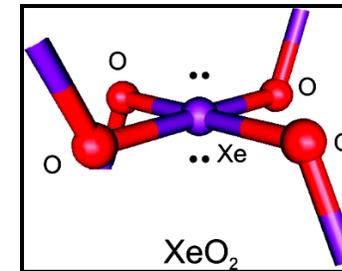
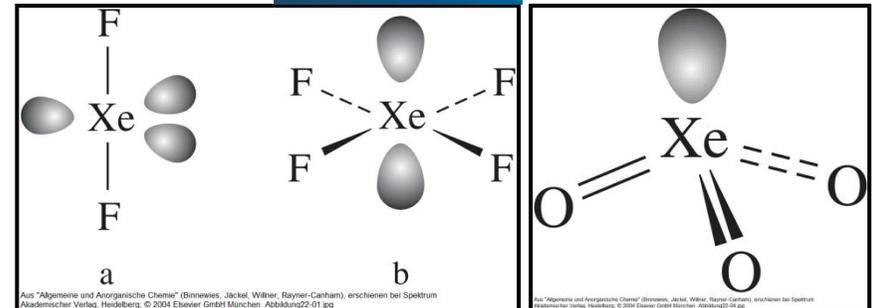
6.3 Edelgasverbindungen

Das Dogma, dass Edelgase keine Verbindungen eingehen, gilt nicht für Kr, Xe und Rn (Neil Bartlett, Rudolf Hoppe 1962)

Die Ionisierungsenergie von Krypton und Xenon ist so gering, dass Reaktion mit starkem Oxidationsmittel (F₂) möglich ist



Lit.: JACS 133 (2011) 6265-6269

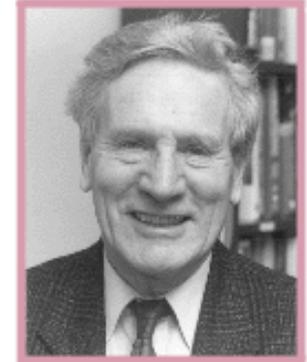


6.4 Das VSEPR Modell

Die Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)-Theorie nimmt an, dass sich Valenzelektronenpaare (VEP) gegenseitig abstoßen und deshalb so weit wie eben möglich voneinander entfernt anordnen

Historisches

1957 veröffentlichen Ronald Gillespie und Ronald Nyholm diese Theorie, mit deren Hilfe der räumliche Bau einfacher Moleküle vorhergesagt werden kann.



Ronald Gillespie

Basis

Das Lewis-Konzept der Valenzelektronenpaare, bei dem jeweils zwei Valenzelektronen mit antiparallelem Spin zu einem Valenzelektronenpaar zusammengefasst werden, welche die Atome verknüpfen.

These

Die räumliche Struktur von Molekülen wird auf die abstoßenden Kräfte zwischen den Elektronenpaaren der Valenzschale zurückgeführt.

6.4 Das VSEPR Modell

Physikalische Grundlage: Elektromagnetismus als fundamentale Wechselwirkung

- Gleichnamige Ladungen/Pole stoßen sich ab (+ und + oder - und -)
- Entgegengesetzte Ladungen/Pole ziehen sich an (+ und -)

Elektronen sowie die **Atomhülle** sind negativ geladen

⇒ Innere Elektronen sind nahezu kugelsymmetrisch verteilt

⇒ Valenzelektronen (bindende und nicht-bindende) ordnen sich so an, dass die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen ihnen minimiert werden

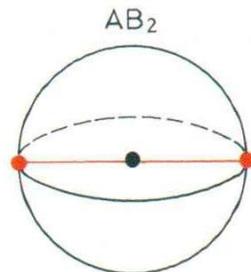
⇒ Die Molekülstruktur wird also in erster Linie durch die elektromagnetische Wechselwirkung der Valenzelektronen untereinander bestimmt

Molekülstruktur = Verknüpfung der Atome + Geometrie

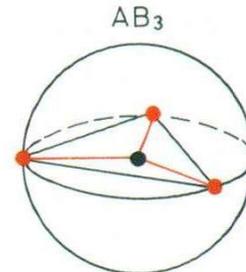
6.4 Das VSEPR Modell

Die VSEPR-Theorie lässt sich auf vier Regeln zur Strukturvorhersage reduzieren

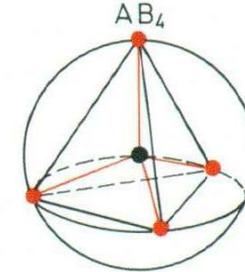
1. Regel: In Molekülen des Typs AB_n ordnen sich die bindenden und nicht-bindenden Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms A derart an, so dass ihr Abstand maximal wird. Bindende π -Elektronenpaare werden dabei nicht gesondert berücksichtigt, d.h. Doppel- und Dreifachbindungen werden als einheitliche Domäne betrachtet.



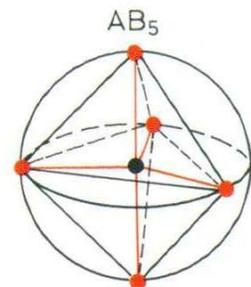
Gerade



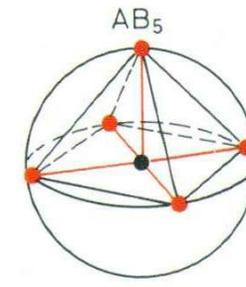
gleichseitiges Dreieck



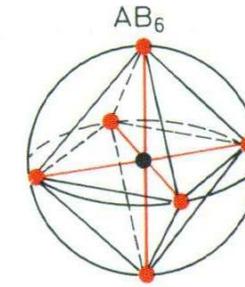
Tetraeder



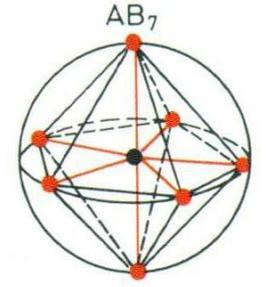
trigonale Bipyramide



quadratische Pyramide



Oktaeder

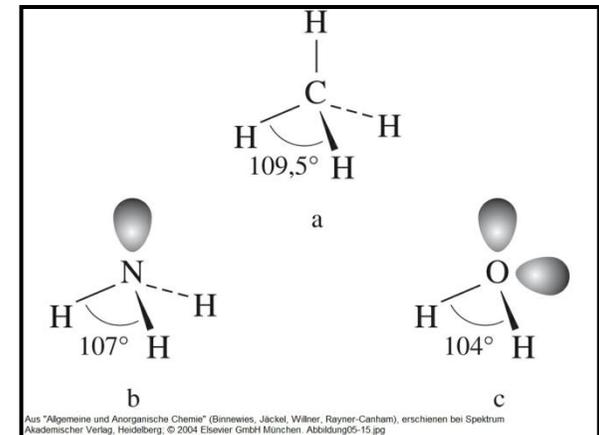
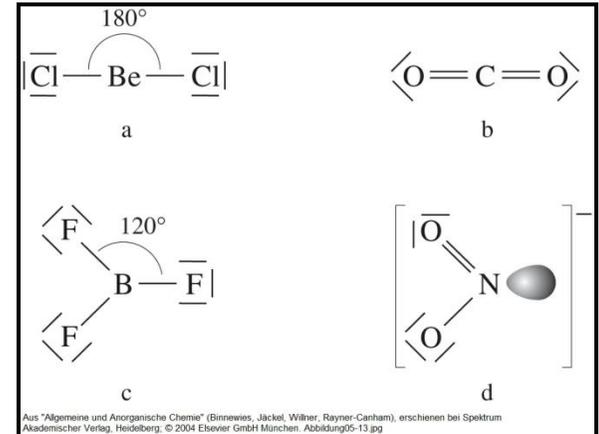


pentagonale Bipyramide

Lit.: E. Riedel, Anorganische Chemie
Walter de Gruyter 2004, 136f

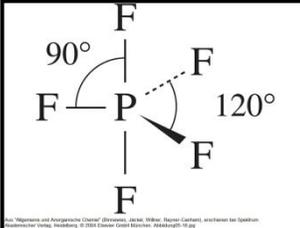
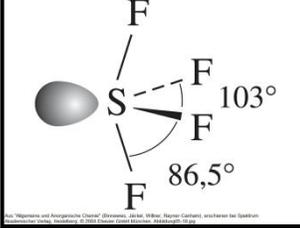
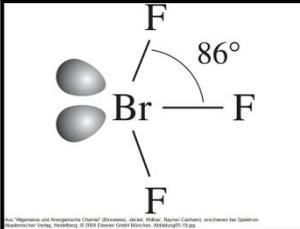
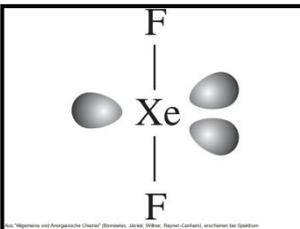
6.4 Das VSEPR Modell

Anzahl der VEP	Molekültyp	Anordnung der Atome	Beispiele
2	AB ₂	linear	BeCl ₂ , CO ₂ , NO ₂ ⁺ , ZnCl ₂
3	AB ₃	trigonal-planar	BF ₃ , BCl ₃
	AB ₂ E	gewinkelt	NO ₂ ⁻ , SnCl ₂
4	AB ₄	tetraedrisch	CH ₄ , XeO ₄
	AB ₃ E	trigonal-pyram.	NH ₃ , XeO ₃
	AB ₂ E ₂	gewinkelt	H ₂ O, XeO ₂ *



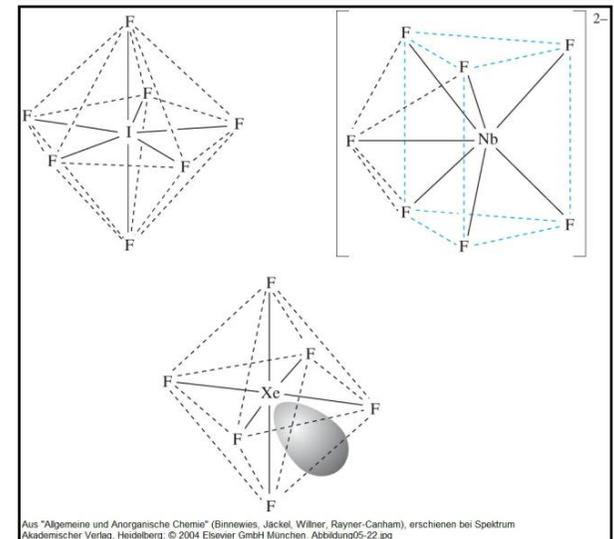
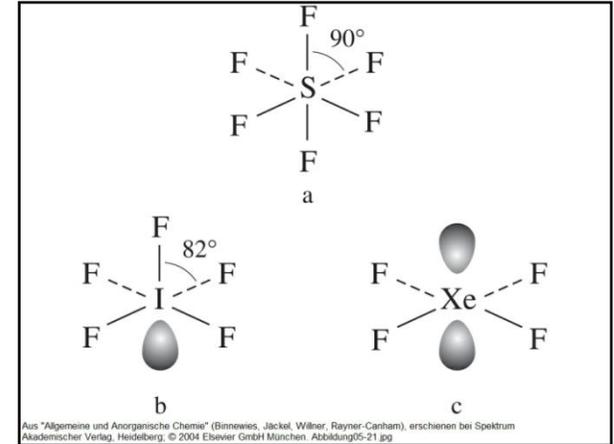
*JACS 133 (2011) 6265

6.4 Das VSEPR Modell

Anzahl der VEP	Molekültyp	Anordnung der Atome	Beispiele	
5	AB_5	trigonal-pyramidal	PF_5, PCl_5	
	AB_4E	wippenförmig	SF_4, SCl_4	
	AB_3E_2	T-förmig	BrF_3, ClF_3	
	AB_2E_3	linear	XeF_2, I_3^-	

6.4 Das VSEPR Modell

Anzahl der VEP	Molekültyp	Anordnung der Atome	Beispiele
6	AB_6	oktaedrisch	SF_6 , PF_6^-
	AB_5E	quadratisch-pyramidal	IF_5 , BrF_5
	AB_4E_2	quadratisch-planar	XeF_4 , BrF_4^-
7	AB_7	pentagonal-bipyramidal	IF_7
	AB_6E	verzerrt oktaedrisch	XeF_6
		überkappt trig.-prismatisch	$[NbF_7]^{2-}$



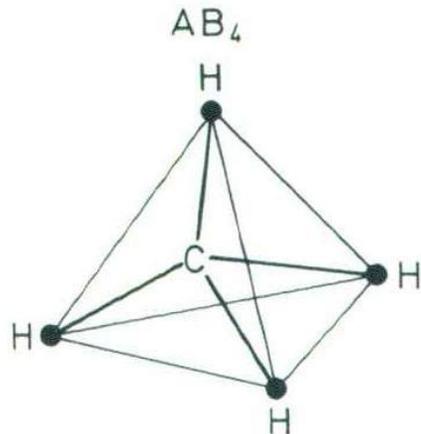
6.4 Das VSEPR Modell

2. Regel: Die freien Elektronenpaare E in einem Molekül vom Typ AB_nE_m befinden sich nur im Feld eines Atomkerns und beanspruchen daher mehr Raum als die bindenden Elektronenpaare. Daher reduzieren sie den Bindungswinkel.

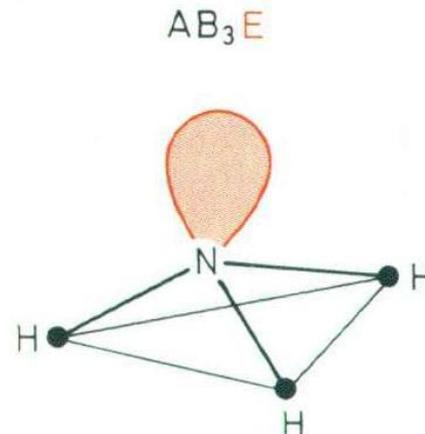
Beispiel: Tetraedrische Strukturen $AB_{4-x}E_x$ ($x = 0 - 2$)

Lit.: E. Riedel, Anorganische Chemie
Walter de Gruyter 2004, 136f

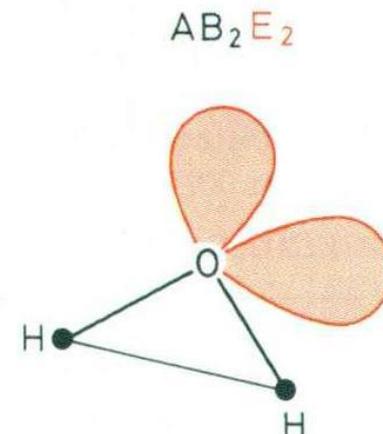
Beispiele für die tetraedrischen Strukturen AB_4 , AB_3E und AB_2E_2 sind CH_4 , NH_3 und H_2O



Bindungswinkel: $109,5^\circ$



107°

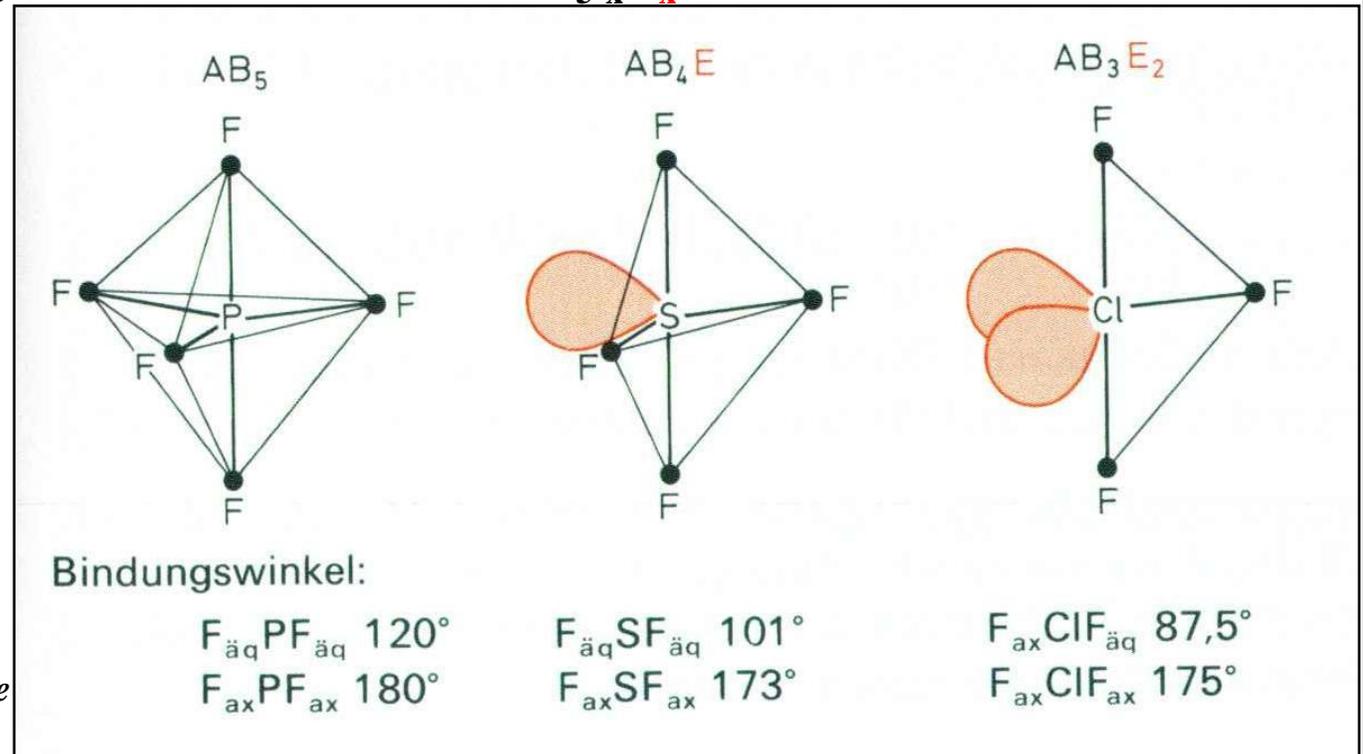


$104,5^\circ$

6.4 Das VSEPR Modell

2. Regel: Die freien Elektronenpaare E in einem Molekül vom Typ AB_nE_m befinden sich nur im Feld eines Atomkerns und beanspruchen daher mehr Raum als die bindenden Elektronenpaare. Daher reduzieren sie den Bindungswinkel.

Beispiel: Pentagonal-bipyramidale Strukturen $AB_{5-x}E_x$ ($x = 0 - 2$)



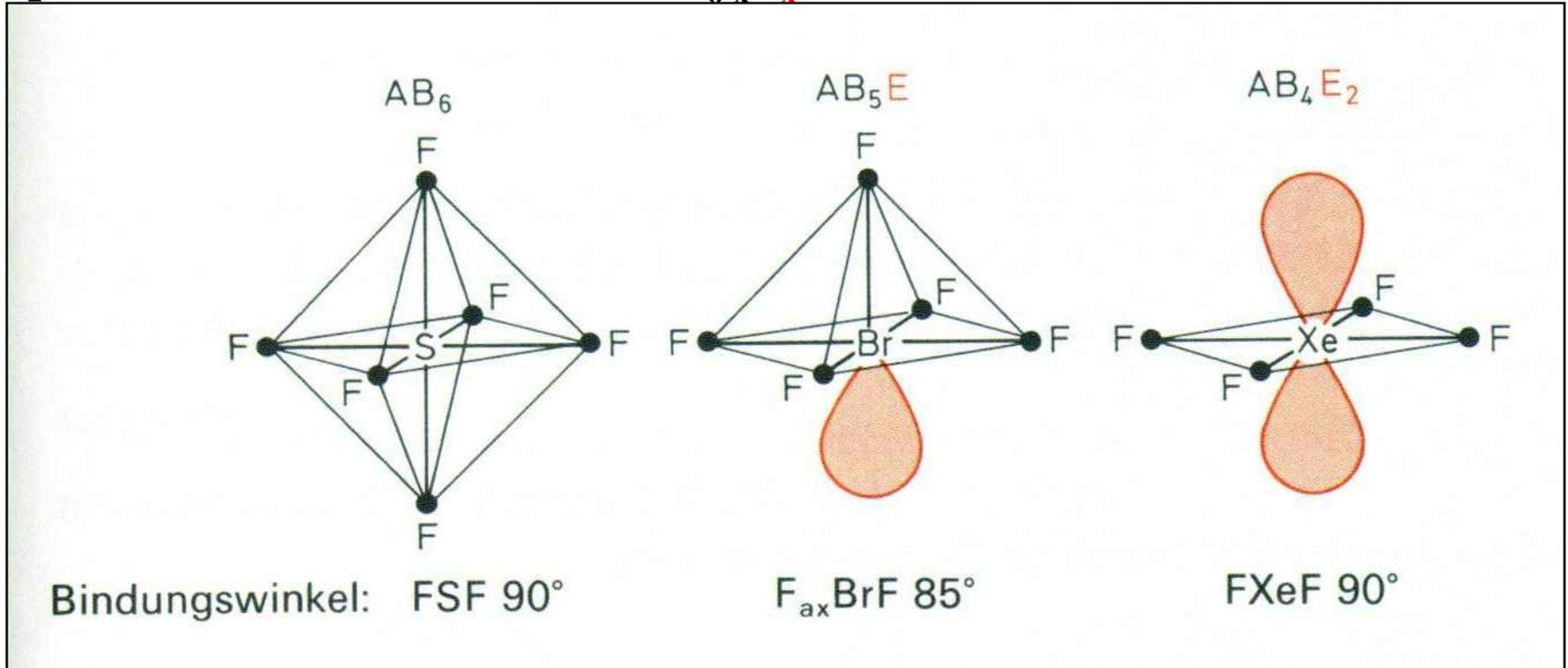
Lit.: E. Riedel, *Anorganische Chemie*
Walter de Gruyter 2004, 136f

6.4 Das VSEPR Modell

2. Regel: Die freien Elektronenpaare E in einem Molekül vom Typ AB_nE_m befinden sich nur im Feld eines Atomkerns und beanspruchen daher mehr Raum als die bindenden Elektronenpaare. Daher reduzieren sie den Bindungswinkel.

Lit.: E. Riedel, Anorganische Chemie
Walter de Gruyter 2004, 136f

Beispiel: Oktaedrische Strukturen $AB_{6-x}E_x$ ($x = 0 - 2$)



6.4 Das VSEPR Modell

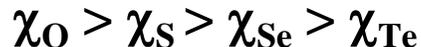
3. Regel: Die Abstoßungskraft einer AB-Bindung erniedrigt sich mit wachsendem Unterschied der Elektronegativität (EN) χ zwischen A und B. Die Valenzwinkel nehmen daher mit steigendem EN-Unterschied ab.

a) Elektronegativität des Zentralatoms A

<u>H₂A</u>	<u>Bindungswinkel [°]</u>	<u>AF₃</u>	<u>Bindungswinkel [°]</u>
H ₂ O	104,5	NF ₃	102,4
H ₂ S	92,3	PF ₃	97,4
H ₂ Se	91,0	AsF ₃	96,0
H ₂ Te	89,5	SbF ₃	95,0

Ursachen

- **Trend der EN-Werte**



- **Steigender Energieunterschied zwischen ns- und np-Orbitalen des Zentralatoms reduziert das Ausmaß der Hybridisierung**

6.4 Das VSEPR Modell

3. Regel: Die Abstoßungskraft einer AB-Bindung erniedrigt sich mit wachsendem Unterschied der Elektronegativität (EN) von A und B. Die Valenzwinkel nehmen daher mit steigendem EN-Unterschied ab.

b) Elektronegativität der Liganden B

<u>PB₃</u>	<u>Bindungswinkel [°]</u>	<u>AsB₃</u>	<u>Bindungswinkel [°]</u>
PF ₃	97,4	AsF ₃	96,0
PCl ₃	100,1	AsCl ₃	98,6
PBr ₃	101,0	AsBr ₃	99,7
PI ₃	102,0	AsI ₃	100,2

Ursachen

- **Trend der EN-Werte**
 $\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{I}}$
- **Steigender Energieunterschied zwischen ns- und np-Orbitalen des Zentralatoms reduziert das Ausmaß der Hybridisierung**

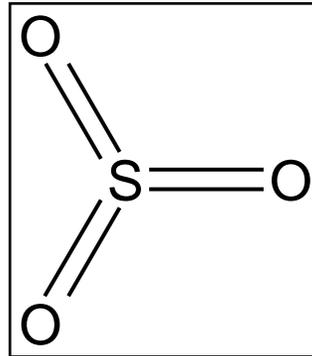
6.4 Das VSEPR Modell

4. Regel: Mehrfachbindungen werden formal wie Einfachbindungen behandelt.

Trigonal-planare Struktur

BF_3 3 Einfachbindungen

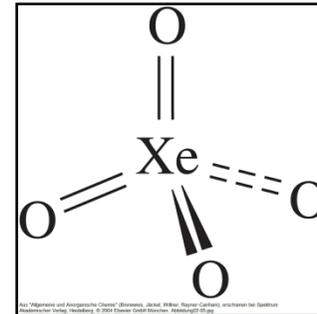
SO_3 3 Doppelbindungen



Tetraedrische Struktur

CH_4 4 Einfachbindungen

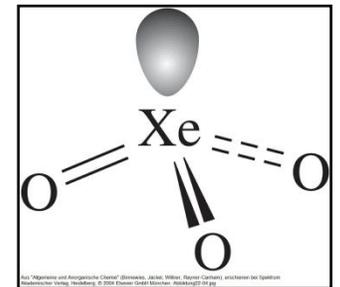
XeO_4 4 Doppelbindungen



Trigonal-pyramidale Struktur

NH_3 3 Einfachbindungen + 1 freies Elektronenpaar

XeO_3 3 Doppelbindungen + 1 freies Elektronenpaar



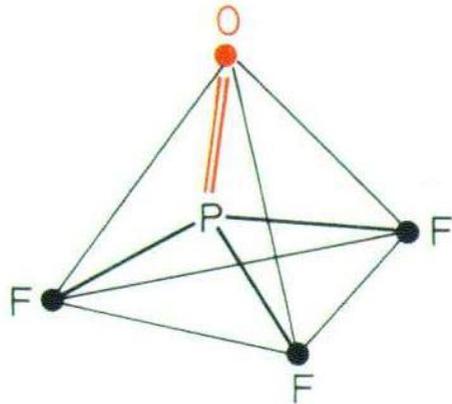
6.4 Das VSEPR Modell

4. Regel: Mehrfachbindungen werden formal wie Einfachbindungen behandelt. Sie beanspruchen aber mehr Raum und verringern dadurch den Bindungswinkel.

Phosphat PO_4^{3-}



Phosphorylfluorid POF_3

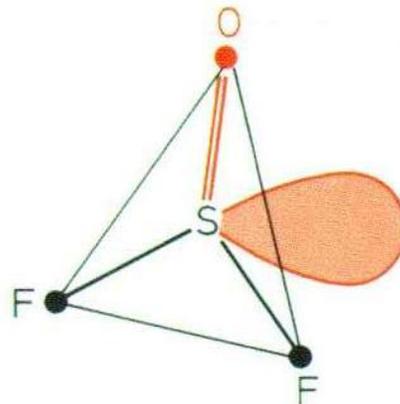


Bindungswinkel: FPF 101°

Sulfit SO_3^{2-}



Thionylfluorid SOF_2

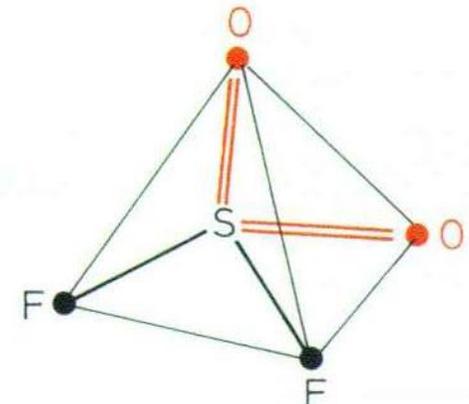


OSF 107°
FSF 93°

Sulfat SO_4^{2-}



Sulfurylfluorid SO_2F_2

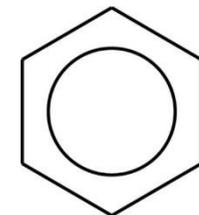
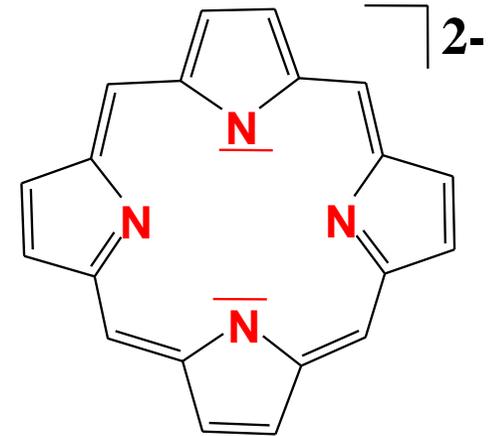
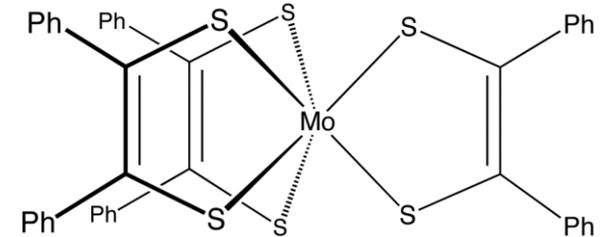


OSO 124°
FSF 96°

6.4 Das VSEPR Modell

Grenzen der Theorie

- a) **Übergangsmetallverbindungen (Komplexe), z.B. sind $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ quadratisch-planar**
→ **Ligandenfeldtheorie**
- b) **Liganden, welche eine bestimmte Struktur erzwingen**
Chelatliganden: $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2)_3]$ mit $\text{M} = \text{Re}, \text{Mo}$ sind trigonal-prismatisch
Makrozyklische Liganden: Porphyrin erzwingt quadratisch-planare Anordnung
- c) **Für Moleküle mit delokalisierten Elektronen, vor allem Aromaten wie Benzol, lässt sich keine Aussage über den räumlichen Bau machen, da sich die Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Atomen stark auf den räumlichen Bau dieser Moleküle auswirken**
→ **Molekülorbitaltheorie**



6.4 Das VSEPR Modell

Zusammenfassung

- 1. Die VSEPR-Theorie ist ein empirisches Modell, das auf Beobachtungen beruht. Es lässt lediglich zu, die Molekülstruktur kleiner Moleküle grob abzuschätzen. Eine genaue Berechnung der Struktur ist jedoch nicht möglich!**
- 2. Das Modell ist nur für Elemente der ersten beiden Perioden recht exakt. Sobald d-Orbitale vorhanden sind, werden Abweichungen von den VSEPR-Vorhersagen beobachtet.**
- 3. Für sterisch anspruchsvolle Liganden, Molekülen mit delokalisierten Elektronen oder einigen Übergangsmetallverbindungen ist das Modell nicht geeignet.**
- 4. Um exakte Vorhersagen über den Bau komplexerer Moleküle zu machen, muss man andere Modelle mit einbeziehen, z.B. die Ligandenfeld- oder die Molekülorbitaltheorie.**

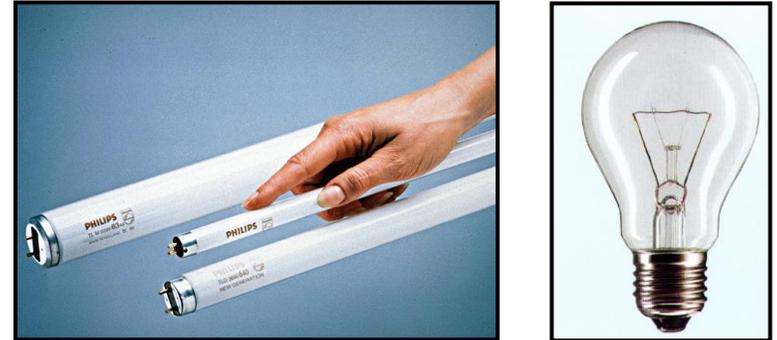
6.5 Verwendung

In Lichtquellen, Excimer-Laser, Ballone, Atemgas, als Schutzgas, Kühlmittel,

1. Lichtquellen

Ar, Kr, Xe in Glühlampen

Ar, Ne, Kr, Xe in Gasentladungslampen



2. Excimer-Laser und Plasmabildschirme

$\text{Ar}_2^* \rightarrow 2 \text{Ar} + h\nu(126 \text{ nm})$

$\text{Kr}_2^* \rightarrow 2 \text{Kr} + h\nu(146 \text{ nm})$

$\text{Xe}_2^* \rightarrow 2 \text{Xe} + h\nu(172 \text{ nm})$



3. Füllung von Ballonen

Geringe Dichte von He ~ 0,1785 g/l



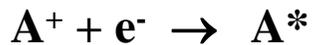
4. Atemgas

He-O₂ Atemgas für Taucher (He löst sich schlechter in Blut als N₂)

6.6 Gasentladungslampen

Lichterzeugung basiert auf der Emission angeregter Atome, wie Hg, Na oder den Edelgasen in der Gasphase

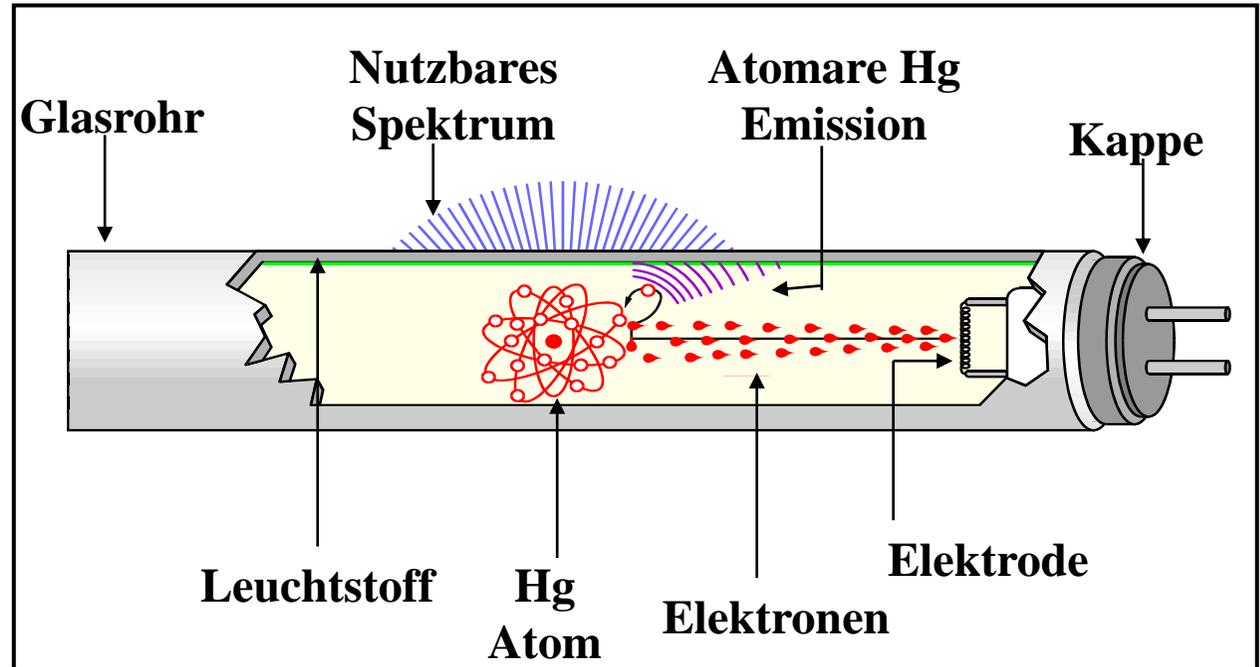
Prinzip der Lichterzeugung



In Leuchtstofflampen wird

etwa 3 - 5 mg flüssiges Hg eingefüllt, das während des Betriebs teilweise gasförmig vorliegt

Leuchtstoffe: Anorganische Festkörperverbindungen \Rightarrow Oxide, Sulfide, Nitride, (Halogenide)

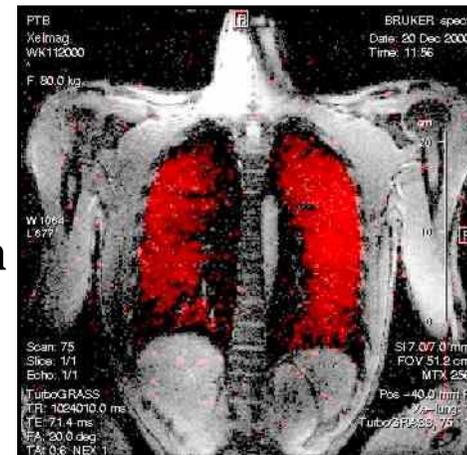


6.7 ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie

Einsatz in der Chemie und Medizin

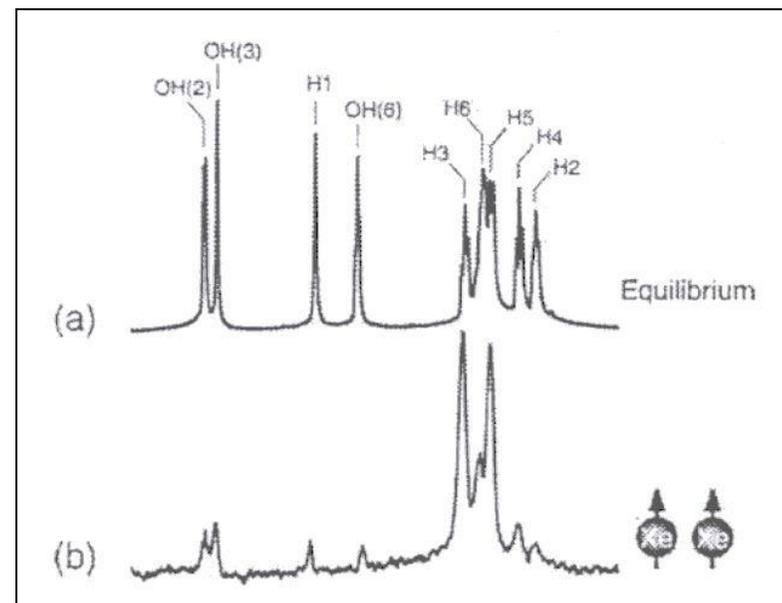
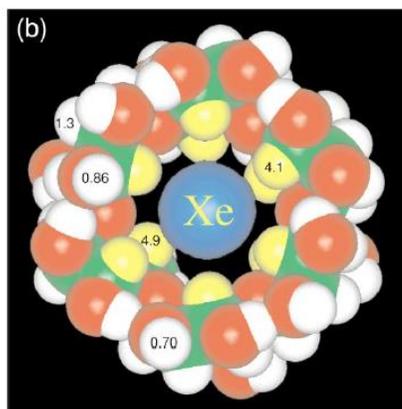
Medizin

Kontrasterhöhung in Kernspin-Tomographie Untersuchungen
⇒ Verbesserte Bildgebung von Gefäßen, inneren Organen,
Körperhöhlräumen (Lunge)



Chemie

Strukturaufklärung von komplexen Molekülen



7. Sauerstoff

Gliederung

7.1 Vorkommen in der Atmosphäre

7.2 Darstellung und Reaktivität

7.3 Physikalische Eigenschaften

7.4 Atmosphärenchemie

7.5 Sauerstoff in Verbindungen

7.6 Technische Verwendung

7.1 Vorkommen in der Atmosphäre

Das Vorkommen von Sauerstoff (O₂ und O₃) in der Atmosphäre ist das Ergebnis biologischer Aktivität → Photosynthese: $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$

Zusammensetzung von trockener Luft

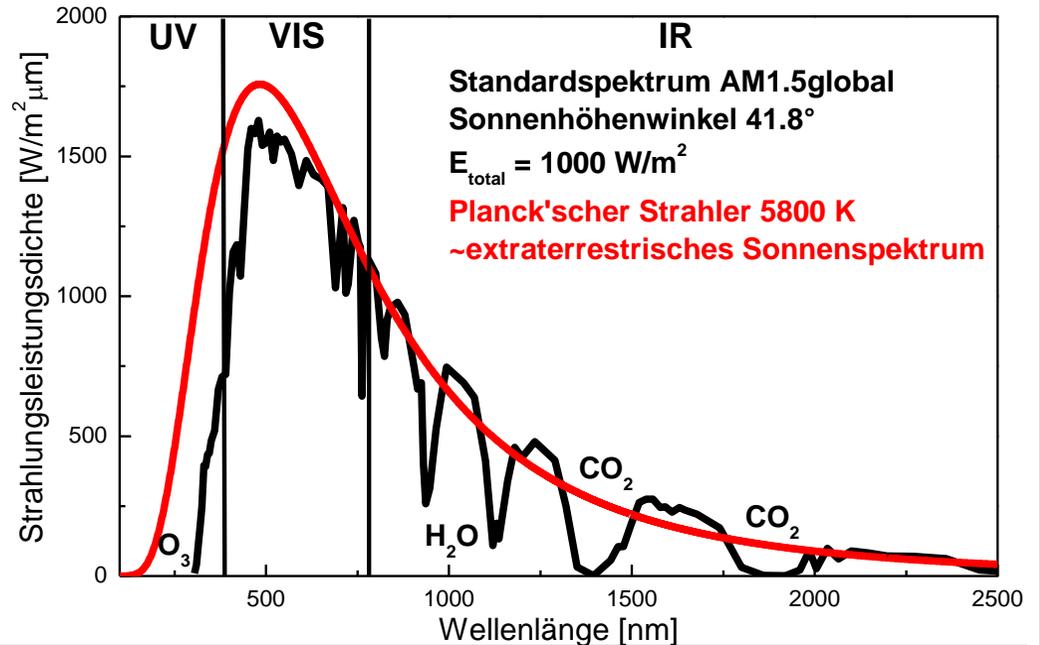
N ₂	78,08%
O ₂	20,95%
Ar	0,93%
CO ₂	0,042%
Ne	0,0018%
CH ₄ , Kr, N ₂ O, H ₂ , CO, Xe	< 0,001% (< 10 ppm)

Sauerstoffisotope

¹⁶ O	99,762%
¹⁷ O	0,038%
¹⁸ O	0,200%

Geochemie, Klimatologie, Paläontologie

H₂¹⁸O reichert sich bei der Verdunstung in der flüssigen Phase an
⇒ T-Sensor: Einbau von ¹⁸O in Foraminiferen, Mollusken und Kalk
⇒ massenspektroskopische Bestimmung des ¹⁶O/¹⁸O-Verhältnisses

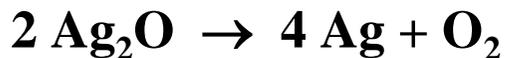


7.2 Darstellung und Reaktivität

Darstellung

Disauerstoff O₂

a) Erhitzen von Edelmetalloxiden



b) Zersetzung von Peroxiden



Trisauerstoff (Ozon) O₃

a) Photolyse von O₂ oder Funken in O₂



(Ozonisator, Ozonschicht: Stratosphäre)

b) Photolyse von NO₂ in Luft



(Sommersmog: Troposphäre)

Reaktivität

- Disauerstoff ist bei RT recht stabil und reaktionsträge: $\Delta H_{\text{diss}} = 498 \text{ kJ/mol}$
- Trisauerstoff ist thermodyn. instabil und zersetzt sich beim leichten Erwärmen oder in Gegenwart von Katalysatoren wie MnO₂, PbO₂ gemäß $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$

- O₂ und O₃ sind starke Oxidationsmittel



7.3 Physikalische Eigenschaften

**Sauerstoff und Ozon lösen sich gut in Wasser
(viel besser als Kohlenwasserstoffe.....)**

Löslichkeit von O_2 in H_2O

- bei 25 °C und 1 bar ~ 40 mg pro Liter
- Luft enthält 20,95% $O_2 \Rightarrow \sim 8$ mg pro Liter
- Henry-Konstante: $H^{cp}(298,15\text{ K}) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$
- Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab
 \Rightarrow Kalte Gewässer sind fischreich (Humboldtstrom)
- Sauerstofffreie Chemie in Lösung erfordert gründliches Spülen mit einem Inertgas (Ar, N_2)



Giftigkeit von O_2 und O_3

$< 8\% O_2 \Rightarrow$ Ersticken durch Sauerstoffmangel

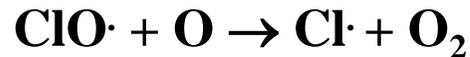
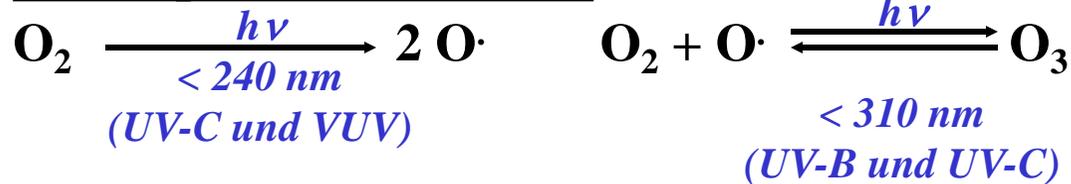
$> 60\% O_2 \Rightarrow$ Bildung von schädlichen Hyperoxid O_2^-

O_3 ist extrem giftig: MAK-Wert = $0,2 \text{ mg/cm}^3 \sim 0,1 \text{ ppm}$ (parts per million)

7.4 Atmosphärenchemie

Durch die Bildung von O₂ entstand vor ca. 500 – 600 Mio. Jahren die Ozonschicht

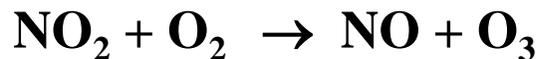
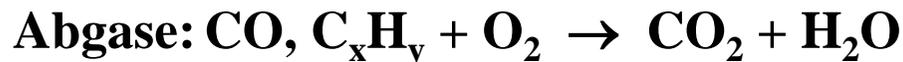
Stratosphäre (15 - 50 km)



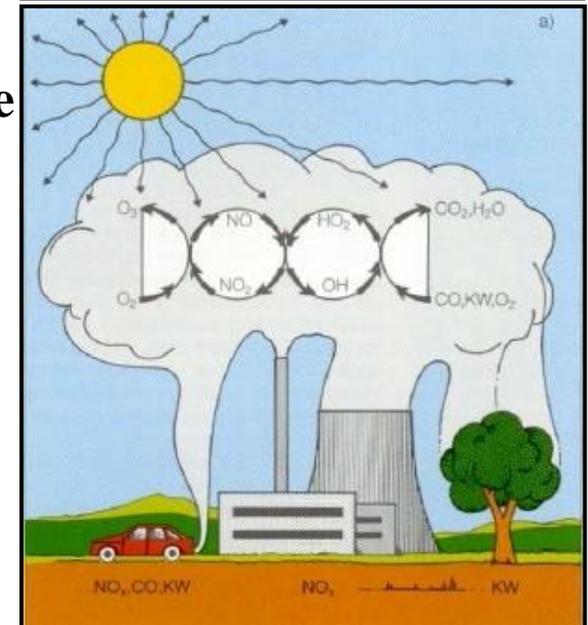
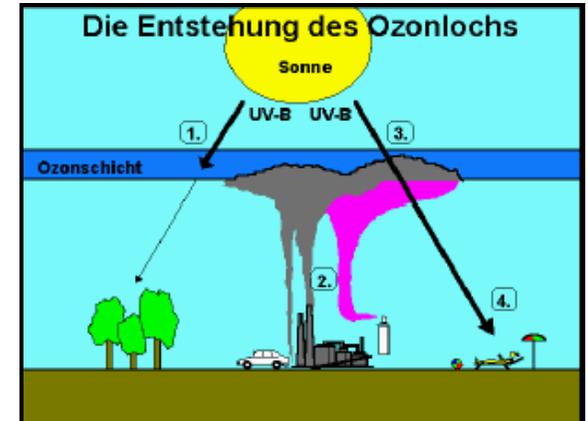
Cl· stammt aus den FCKW = Fluorchlorkohlenwasserstoffe



Troposphäre (0 – 10 km)



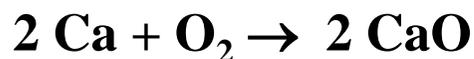
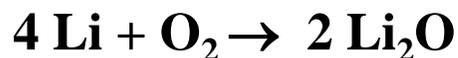
(Sommermog: O₃ > 180 µg/m³ Luft)



7.5 Sauerstoff in Verbindungen

Sauerstoff bildet Oxide, Peroxide, Hyperoxide (Superoxide) und Ozonide

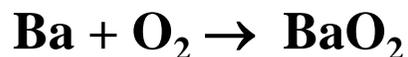
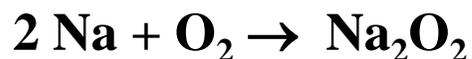
Oxide O^{2-} (-II)



diamagnetisch



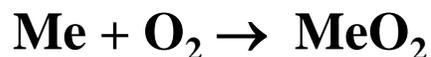
Peroxide O_2^{2-} (-I)



diamagnetisch



Hyperoxide O_2^- (-1/2)



paramagnetisch



Ozonide O_3^- (-1/3)



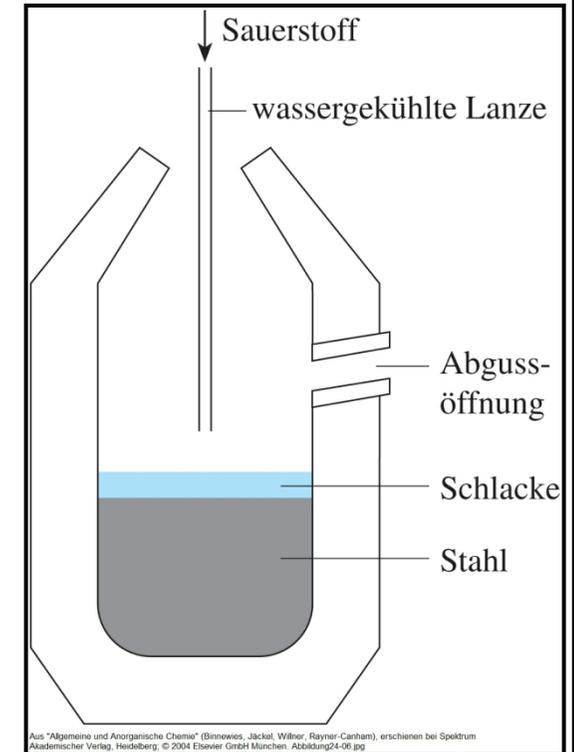
paramagnetisch



7.6 Technische Verwendung

Disauerstoff (O₂)

- **Stahlerzeugung**
(Reduktion des Kohlenstoffgehaltes: $2\text{ C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ CO}$)
- **Schweißen (Acetylen/O₂)**
- **Abwasserbehandlung**
- **Trinkwassergewinnung**
- **Als Atemgas (vermischt mit N₂ oder He)**
- **Medizin (Sauerstoffzelte)**



Trisauerstoff Ozon (O₃)

- **Trinkwasser- und Luftentkeimung (Abtöten von Mikroorganismen)**
- **Organische Chemie (Ozonolyse)**

