

ALLGEMEINE CHEMIE FÜR MEDIZINER UND ZAHNMEDIZINER

DIE MIKROSKOPISCHE BESCHREIBUNG DER CHEMIE

KAPITEL AUS DER ANORGANISCHEN CHEMIE

DINES CHRISTEN

**INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE DER
UNIVERSITÄT TÜBINGEN**

2001

Atombau.

[ατομος: Gr.: Unteilbar]

Atome sind die Bausteine der Materie. Wenn man einige Lehrbücher liest, könnte man glauben, dass das griechische Verständnis von Atomen mit dem unsrigen übereinstimmt. Dass dies nicht der Fall ist, wird vielleicht am deutlichsten zum Ausdruck gebracht, wenn wir versuchen, uns ein paar tausend Jahre zurück zu versetzen.

Das erste physikalische Phänomen, das die Aufmerksamkeit des systematischen Denkens der Griechen auf sich zog, war das der „Substanz“, des „Bleibenden“ in dem Wandel der Erscheinungen. Aus der von **Thales** ausgesprochenen These, **das Wasser sei der Grundstoff, aus dem die Welt bestehe**, geht hervor, dass sich bei Thales die Bildung des Begriffs „Materie“ anbahnt, dass aber beim Beginn der Naturphilosophie – selbstverständlich – keine der in dem genannten Satz vorkommenden Wörter einen präzisen Sinn haben konnten. Weder das Wort „Grundstoff“, noch „Wasser“, noch „bestehen“ hatten einen scharf umgrenzten Anwendungsbereich oder eine klare Bedeutung; und eben dieser Umstand gab der zukünftigen Forschung die volle Freiheit, es war noch nirgends Verzicht geleistet auf ein einheitliches Verständnis der Welt im allgemeinsten Sinne.

Von der Forschung der Folgezeit wurde der Begriff des „Grundstoffs“ schärfer umrissen: Zunächst erhielt er das Merkmal der **Einheitlichkeit** und **Unzerstörbarkeit**. Diese Präzisierung hatte die Komplikation zur Folge, dass man, um den Wechsel der Erscheinungen in der Welt verständlich zu machen, entweder mehrere Grundstoffe annehmen musste, durch deren Mischung und Trennung das vielgestaltige Geschehen in unserer Erfahrung erklärt wird, oder den Begriff des „Bleibenden“ ganz abtrennen musste von der Erfahrung, wie es **Parmenides** durch die Idee des „Seins“ versuchte.

Empedokles betrachtete Erde, Feuer, Luft und Wasser als die vier Stammwurzeln aller Dinge, die er als „ungeworden und unzersetzbar“, in sich gleichartig und unveränderlich, dabei aber „teilbar“ annahm.

Auf demselben Wege weiterschreitend postulierte **Anaxagoras** eine unendliche Anzahl von Elementen, deren Zusammentreten und Auseinandertreten das Entstehen und Vergehen der einzelnen Dinge ausmacht. Dadurch war bereits dem Gedanken vorgearbeitet, die qualitative Vielfältigkeit der Außenwelt auf Quantitätsvariationen, Änderungen der Mischungsverhältnisse, zurückzuführen. Konsequenterweise durchgeführt wurde dieser Gedanke schließlich in der Atomtheorie **Leukipps** und **Demokrits**. Dort gelten als „seiend“ nur die kleinsten unteilbaren Bestandteile der Materie, die Atome, deren einzige Qualität die der Raumerfüllung ist. Die qualitativen Unterschiede des wahrgenommenen sollen erklärt werden durch die verschiedenartige Gestalt, Bewegung und Lagerung der Atome im leeren Raum. In dieser Hinsicht war die Theorie von Leukipp und Demokrit gar nicht so verschieden von den unsrigen (obwohl wir den Atomen eigentlich keine Raumerfüllung erlauben). Wir wissen z.B., dass Kupfer den elektrischen Strom leitet – aber leitet ein Kupferatom den Strom ?

Wir wissen, dass Gold glänzt, aber glänzt ein Goldatom ?

Bei diesem „Gestalt“, „Bewegung“, „Mischung“, usw. ist es aber nicht ganz deutlich, wie die Stoffeigenschaften beschrieben werden sollen.

Da wird **Anaximenes** etwas deutlicher in dem er meint, dass Luft durch Verdichtung zu Wasser und Erde wird – und durch Verdünnung zu Feuer.

Wir können natürlich auf die 4 Elemente zurückgreifen und behaupten:

Erde	steht für	Festkörper
Wasser	steht für	Flüssigkeit
Luft	steht für	Gas

Wobei Wärme – Feuer – das Mittel ist, ein Stoff von einem Aggregatzustand in einen anderen zu führen.

Aber dachten die griechischen Naturphilosophen auch so ? Eher nicht. Schauen wir z.B. bei Empedokles nach. Dieser Denker und Arzt versuchte, das Phänomen der Veränderung generell als Mischung und Entmischung bereits vorhandener und letztlich „unerschütterlicher“ Stoffe zu erklären. Mischung und Austausch heißt in diesem Zusammenhang, dass Stoffe anteilmäßig klar angebbare Verbindungen eingehen. So werden:

Knochen als das beschrieben, was sich ergibt, wenn Feuer, Wasser und Erde im Verhältnis von 4 : 2 : 2 zusammenfinden,

Blut hingegen als das Resultat einer Mischung aus Feuer, Wasser, Erde und Luft im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1 beschrieben.

Wenn die Aussagen so konkret werden, können wir mit Sicherheit sagen, dass wir heute eine andere Vorstellung über die Zusammensetzung von z.B. Blut haben.

Wir müssen nicht weiter auf den griechischen Naturphilosophen herumreiten. Es wäre jedoch vielleicht fruchtbar gewesen, hätte man länger an diesem Atombegriff festgehalten, besonders weil Demokrit überhaupt keine Angst vor Vakuum hatte und durchaus zuließ, dass die „Atome“ weit auseinander sein könnten – mit Vakuum dazwischen. Im Mittelalter ist die Philosophie Demokrits verdrängt worden von der von **Aristoteles**, die einen regelrechten „horror vacui“ beinhaltet, die es nicht wagte einen leeren Raum zwischen den Atomen zu postulieren.

Erst **John Dalton**, ein Lehrer in Manchester (1766-1844) formulierte eine Atomhypothese, die eine entscheidende Rolle für die Entwicklung der Chemie ausüben sollte. Zwar basierte seine Hypothese auf älteren Vorstellungen, aber er machte daraus eine **quantitative** Hypothese, wodurch die **experimentelle** Überprüfung von Vorhersagen erst ermöglicht wurde. Dalton kombinierte seine Vorstellung von Atomen mit dem Elementbegriff

Lavoisiers: Es gäbe so viele verschiedenen Atome, wie es Elemente gibt, und diese Atome unterscheiden sich nicht durch ihre Form, sondern durch ihre Masse.

Der Weg von Dalton's Atomhypothese zu den heutigen Vorstellungen des Atombaus ist weit und ziemlich umstritten gewesen. Hier wollen wir uns aber nicht länger mit der Geschichte aufhalten, sondern gleich auf die moderne Theorie zu sprechen kommen.

Dabei werden wir zuerst auf die Elementarteilchen schauen, auf die Kräfte, die zwischen ihnen wirken und auf das Atom, das aus diesen Elementarteilchen aufgebaut wird. Die Elementarteilchen können in zwei Gruppen aufgeteilt werden: Die Leptonen und die Quarks:

ELEMENTARTEILCHEN

LEPTONEN			QUARKS				
			ROT			GRÜN	BLAU
3.Gen.	τ^- Tau	-1	t	top	+2/3	t	t
	ν_τ	0	b	bottom	-1/3	b	b
2.Gen.	μ^- Myon	-1	c	charm	+2/3	c	c
	ν_μ	0	s	strange	-1/3	s	s
1.Gen.	e^- Elektron	-1	u	up	+2/3	u	u
	ν_e Neutrino	0	d	down	-1/3	d	d

BARYONEN

MESONEN

HADRONEN

Mit den Quarks wollen wir uns nicht direkt befassen – das wäre Physik – sondern nur mit 2 Baryonen, die aus jeweils 3 Quarks unterschiedlicher „Farbe“ aufgebaut sind. Die 2 Baryonen sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Neutron: } n : u d d & \text{Ladung: } +2/3 - 1/3 - 1/3 = 0 \\ \text{Proton: } p : u d u & +2/3 - 1/3 + 2/3 = +1 \end{array}$$

Zu den Wechselwirkungen zwischen den Elementarteilchen müssen wir auch ganz kurz auf die Feldquanten zu sprechen kommen:

Elementarteilchen	Spin \hbar	Masse MeV/c ²	Masse g	rel.	Ladung e	Mittl. Lebensdauer sek.
Elektron, e ⁻	1/2	0.511	9.1×10 ⁻²⁸	5×10 ⁻⁴	-1	∞
Proton, p ⁺	1/2	938.3	1.6×10 ⁻²⁴	1.0073	+1	∞
Neutron, n	1/2	939.6	1.6×10 ⁻²⁴	1.0087	0	930 ≈ 13 min → p ⁺ + e ⁻ + $\bar{\nu}_e$
Photon	1			0		
Gluon	1			0		
Graviton	2			0		

Alle in der Natur beobachteten Kräfte können letztendlich auf vier fundamentale Wechselwirkungen zurückgeführt werden. In der Reihenfolge abnehmender Stärke sind dies:

1. Die starke (oder hadronische) Wechselwirkung
2. Die elektromagnetische Wechselwirkung
3. Die schwache Wechselwirkung
4. Die Gravitation

Kräfte zwischen Molekülen und makroskopische Kräfte, wie Kontaktkräfte, Kräfte durch Seilspannungen oder Federkräfte, lassen sich vollständig auf die elektromagnetische Wechselwirkung zurückführen. Die elektromagnetische Wechselwirkung ist aber auch für die Elementarteilchenphysik von Bedeutung.

Dagegen ist die Gravitation, verglichen mit den übrigen Wechselwirkungen so schwach, dass sie in der mikroskopischen Welt meist vollständig vernachlässigt werden kann.

Wechselwirkung	wirkt auf	Reichweite m	Boson	Spin \hbar	Masse GeV/c ²	Ladung e	Theorie
Starke	Farbladung	10 ⁻¹⁸	Gluon	1	0	0	QCD
Schwache	Flavour	10 ⁻¹⁸	W [±]	1	79.8	±1	QED
			Z ⁰	1	91.2	0	
Elektromagnetische	El. Ladung	∞	γ	1	0	0	
Gravitation	Masse	∞	Graviton	2	0	0	Grav.

QCD: Quantum Chromodynamics; QED: Quantum Electrodynamics; W[±] und Z⁰ sind sogenannte Higg's Vektorbosonen; weder sie noch das Graviton wurden bis jetzt beobachtet.

Uns wird nur die elektromagnetische Wechselwirkung interessieren, aber es soll ganz kurz erwähnt werden, dass die starke Wechselwirkung sich auf zwei Weisen äußert: Einmal als fundamentale Farbkraft, die die Quarks aneinander bindet und die durch Gluonen vermittelt wird, zum Anderen ist sie aber auch verantwortlich für die Wechselwirkung zwischen farbneutralen Objekten wie z.B. den Nukleonen, d.h. Protonen und Neutronen. Wir müssen uns nämlich fragen, wenn wir den Aufbau eines Atoms verstehen wollen, wodurch Protonen und Neutronen im Kern überhaupt zusammengehalten werden.

Zur Erklärung der Wechselwirkung zwischen Nukleonen muss man berücksichtigen, dass es sich bei ihnen nicht um punktförmige Teilchen handelt, sondern um Gebilde, die sich aus Quarks zusammensetzen. Man stellt sich nun vor, dass die Kräfte im Inneren der Nukleonen, also zwischen den Quarks, nicht vollständig abgesättigt sind – nach Außen sind die Nukleonen somit nicht ganz weiß – und dass ein Teil der starken Wechselwirkung nach außen drängt. Dieser Wechselwirkungsrest wird als **Kernkraft** bezeichnet. Die Reichweite beträgt etwa 10^{-15} m. Als Feldquanten dieser Wechselwirkung kommen damit nicht mehr die Gluonen in Frage; ihre Rolle wird durch Mesonen übernommen: Zwei dicht nebeneinanderstehende Nukleonen tauschen virtuelle Mesonen miteinander aus, wodurch es zur Bindung kommt. In gewisser Weise ist dieses Phänomen – wie wir sehen werden – analog zum Entstehen von Bindungen zwischen elektrisch neutralen Atomen, die durch den Austausch von virtuellen Photonen Molekülbindungen bilden.

Unter den Physikern gab es nach der Bohr-Trilogie zum Atomaufbau (1913) die Vorstellung, dass das Atom aus einem zentralen Teil besteht, dem Atomkern, und um diesen Kern kreisenden Elektronen, für die die Bezeichnung Atomhülle oder Atomperipherie gebräuchlich ist. Im neutralen Atom stimmt die Zahl der Elektronen mit der **Ordnungszahl**, die den Platz des Elements im **Periodensystem** festlegt, überein. Diese Ordnungszahl wird im allgemeinen mit Z bezeichnet, und so ergibt sich die positive Ladung des Atomkerns zu $+Ze$ (wobei e die Ladung des Elektrons ist). Bezeichnen wir die dem Atomgewicht nächstliegende ganze Zahl als **Massenzahl** (das dafür übliche Symbol ist A), dann müsste ein Atomkern der Masse A gerade A Wasserstoffkerne enthalten, wenn wir uns tatsächlich die Kerne aller Elemente aus Wasserstoffkernen aufgebaut denken können. Die Gesamtladung dieses Kerns wäre aber nicht $+Ze$ sondern $+Ae$. Wir können uns jedoch vorstellen (wie die Physiker zum Anfang des 20. Jahrhunderts), dass zu jedem der $(A - Z)$ überschüssigen Protonen ein Elektron hinzugefügt wird, um die überschüssige Protonenladung zu kompensieren. Auf diese Weise müsste der Kern aus Z Protonen und $(A-Z)$ Elektron-Proton-Paaren bestehen.

Da beim β -Zerfall Elektronen aus dem Atomkern emittiert werden, schien diese Annahme naheliegend, und wir können leicht errassen, in welchem Maße **Fermi** (1928) die Vorstellungen über den Atomkern verändert hat, als er wagte zu behaupten, dass der Atomkern **keine** Elektronen enthält, sondern dass diese erst **während** des Zerfallsprozesses **entstehen**. In der Atomhülle kann man übrigens etwas Ähnliches beobachten: Auch das Photon ist kein Bestandteil der Atomhülle, sondern entsteht erst beim Übergang des Atoms (Elektrons) von einem Energiezustand in einen anderen.

Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen gelang es erst **Chadwick** 1932 das **Neutron** nachzuweisen.

Wir wissen jetzt, dass der Atomkern aus Z Protonen und $(A-Z)$ Neutronen besteht.

Es zeigt sich bei der Masse des Atomkerns jedoch eine Differenz zu der Gesamtmasse aller im Aufbau des Kerns beteiligten Teilchen, der **Massendefekt**:

$$\Delta M = Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n - M$$

Der Massendefekt ist eine charakteristische Größe für die Bindungsenergie des Kerns.

Beispiel: Heliumkerne (α -Teilchen):

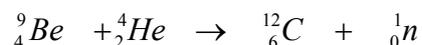
$$4.0320 \neq 4.0015; \quad \Delta M = 0.0304 \quad (= 28.298 \text{ MeV})$$

Wir können die folgende Nomenklatur jetzt formal einführen:



M ist das Element-Symbol, A gibt die Massenzahl, Z die Ordnungszahl an.

Als Beispiel für die Anwendung dieser Nomenklatur betrachten wir das Experiment Chadwick's, das zur Entdeckung des Neutrons führte:



Beim Beschießen von Beryllium mit α -Teilchen entstanden Kohlenstoff und Neutronen. Bei zunehmender Ordnungszahl wächst die relative Zahl der Neutronen.

Bei Protonen und Elektronen finden wir eine elektrische Ladung, die sich genau kompensiert im neutralen Atom. Dies bedeutet, dass die Ladung des Protons genau (bis zur letzten Dezimalstelle) der Ladung des Elektrons entspricht – nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Aber wie groß ist die Ladung eines Elektrons? Wie groß ist die sogenannte

Elementarladung?

Dies wurde 1909 von Millikan durch den berühmten „Öltropfenversuch“ direkt ermittelt: Millikan verwendete für seinen Versuch zwei elektrisch aufgeladene Metallplatten (Kondensator) zwischen die mittels einer feinen Düse kleine Öltröpfchen eingestäubt wurden. Diese Öltröpfchen wurden durch ein Mikroskop beobachtet. Durch die Wirkungen radioaktiver Strahlen (β -Strahlen) konnten die Tröpfchen elektrisch geladen werden, wodurch sich ihre Fallgeschwindigkeit – je nach dem Vorzeichen der Ladung der Platten und der Tröpfchen – änderte. Aus den beobachteten Fallgeschwindigkeiten und durch Vergleich mit den Fallgeschwindigkeiten bei ungeladenen Platten ließe sich die Ladungen der Tröpfchen berechnen. Millikan fand, dass diese stets ganzzahlige Vielfache einer kleinsten Ladungsmenge betragen, die elektrische Elementarladung:

$$e = 1.6020 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Liegt ein Stoff vor, der nur aus Atomen mit ein und derselben Kernladungszahl besteht, spricht man von einem **chemischen Element**. Die bekannten Elemente (z.Z. 109) haben einen Namen und eine Abkürzung = Elementsymbol. Das Elementsymbol leitet sich nicht immer vom deutschen Namen des Elements ab – aber auch nicht immer vom englischen. Es lohnt sich oft, in griechischen und lateinischen Wörtersammlungen nachzuforschen. Man muss die Symbole kennengelernt haben, um chemische Gleichungen lesen zu können. Bei der Besprechung des Periodensystems soll sporadisch darauf verwiesen werden.

Atommasse.

Sie werden wahrscheinlich nie ein Atom wiegen müssen – und das ist gut so, weil die Masse extrem gering ist – in der Größenordnung von 10^{-24} g. Trotzdem ist es wichtig, das Atomgewicht angeben zu können, und man hat dies z.B. getan unter Verwendung des Satzes von Avogadro, der ursprünglich (1811) als Hypothese ausgesprochen wurde. Dazu zuerst etwas geschichtliches: Gay-Lussac hatte erkannt, dass die Volumenverhältnisse bei chemischen

Reaktionen von Gasen stets einfach und ganzzahlig sind. Beispielsweise ergeben ein Raumteil Wasserstoff und ein Raumteil Chlor zwei Raumteile Chlorwasserstoff oder verbinden sich zwei Raumteile Wasserstoff mit einem Raumteil Sauerstoff zu zwei Raumteilen Wasserdampf. Die Erklärung für diese Beobachtung gibt der von Avogadro ausgesprochene Satz:

Gleiche Raumteile von Gasen enthalten bei gleichen Bedingungen (Druck, Temperatur) gleich viele Teilchen, oder mit anderen Worten, das Volumen eines Gases ist proportional der vorhandenen Stoffmenge. Aus n Wasserstoff- und n Chlorteilchen bilden sich somit $2n$ Chlorwasserstoffteilchen, während aus $2n$ Wasserstoff- und n Sauerstoffteilchen insgesamt $2n$ Wasserteilchen entstehen.

Auf diese Weise bot sich erstmals eine sichere Möglichkeit zur Bestimmung der Atomzahlverhältnisse in Verbindungen. Mit der daraus gezogenen Folgerung, dass Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor aus (mindestens) zweiatomigen Molekülen bestehen müssten, geriet Avogadro aber in Widerspruch zu Dalton, der die Atome nicht nur als kleinste Teile der Elemente sondern auch Verbindungen als möglichst einfache Kombinationen von Elementen betrachtete (Wasser: HO , Ammoniak: NH). Aus diesem Grund wurde die Avogadrosche Hypothese lange Zeit abgelehnt.

Aber nach dem Satz von Avogadro ist es durchaus relevant, die folgende Frage zu stellen: Wie viele Atome (Moleküle) beinhaltet ein Gas dessen Gewicht in Gramm (g) der relativen Massenangabe entspricht?

Wir werden diese Menge **1 mol** nennen.

Ursprünglich hat man Wasserstoff als Basis für das System genommen, d.h. das Gewicht eines Wasserstoffatoms wurde 1 gesetzt. Später nahm man Sauerstoff als Basis: Das Gewicht eines Sauerstoffmoleküls wurde gleich 32 gesetzt. Heute wählt man das häufigste Kohlenstoffisotop



Und setzt diese Masse gleich 12.00000.

Um auf die Zahl der Teilchen zu kommen, die 1 mol bilden, wird die Masse $12.000 \text{ g } {}^{12}\text{C}$ durch die **absolute Masse** des C-Atoms ($12 \times 1.6 \times 10^{-24} \text{ g}$) geteilt. Das Ergebnis (die Zahl der Atome) lautet:

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Und wird die Avogadro-Konstante genannt. Die früher oft verwendete „Loschmidt-Zahl“ besitzt denselben Zahlenwert, ist aber dimensionslos.

Mit dieser Stoffmengen-Angabe wird es sehr viel leichter, chemische Reaktionen quantitativ zu beschreiben, auch weil diese Stoffmenge unabhängig ist von äußeren Parametern wie z.B. Druck und Temperatur.

Halten wir fest:

1 mol eines Elements (einer Verbindung) entspricht der relativen Atommasse (Molekülmasse) in Gramm.

Wir haben uns jetzt ausführlich mit dem Atomkern befasst. Für uns sind seine wichtigsten Eigenschaften die Masse und die elektrische Ladung.

Wir werden uns zwar noch einmal mit dem Kern befassen, weil auch die Radioaktivität besprochen werden soll (Radionuklide, d.h. radioaktive Atome spielen in einem Teilbereich der Medizin eine sehr wichtige Rolle), aber sonst wird der Atomkern aus unserer chemischen Sicht eine Punktladung sein, deren sonstigen Eigenschaften Gegenstand **physikalischer** Untersuchungen sein können.

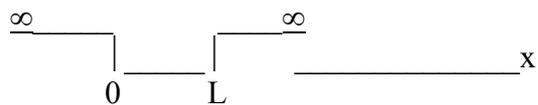
Bei der Besprechung des Atombaus kommen wir jetzt zu dem Teil, wovon die Chemie abhängig ist:

Aufbau der Atomhülle.

Zuallererst soll jedoch ein kleines quantenmechanisches Problem diskutiert werden: „Das Teilchen im Kasten“.

In der Quantenchemie ist die Rede von **diskreten Zuständen** und von **Quantenzahlen**. Beide Begriffe sind jedoch fremd für die klassische Mechanik, wo Energien kontinuierlich variiert werden können und wo man von „Erhaltung von Bewegungsgrößen“ (Energie, Impuls, Drehimpuls) spricht. Es soll hier keine Abhandlung über die Quantenmechanik entstehen, aber an Hand von dem erwähnten einfachen Beispiel soll gezeigt werden, wie die Energiequantisierung zustande kommt und welche Bedeutung die Quantenzahlen haben:

Die Energie kann allgemein in **potentielle Energie (V)** und **kinetische Energie (T)** aufgeteilt werden. In dem Beispiel soll innerhalb des Kastens die potentielle Energie Null sein, sodass nur die kinetische Energie zu berücksichtigen ist. Außerhalb des Kastens sei die potentielle Energie ∞ groß, weshalb das Teilchen nicht durch die Wände drängen kann, es ist im Kasten eingesperrt. Bei einem Kasten verstehen wir normalerweise etwas räumliches – oder dreidimensionales – aber um die Mathematik einfach zu halten, werden wir hier den 1-Dimensionalen Fall betrachten.



$$E = T + V \quad \rightarrow \quad T = \frac{1}{2} m \cdot v_x^2 = \frac{p_x^2}{2m}$$

Die Energie des Teilchens im Kasten ist die Summe der kinetischen und potentiellen Energien. Weil aber V im Kasten $\equiv 0$ ist) spielt nur die kinetische Energie eine Rolle; für ein Teilchen lässt sie sich schreiben: die halbe Masse mal Geschwindigkeit im Quadrat oder (mit $p_x \equiv mv_x$) der halbe Impuls im Quadrat durch die Masse geteilt.

Quantenmechanisch gilt (die „Übersetzung“ in die quantenmechanische Sprache lautet):

$$p_x = \hbar k_x$$

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} = \hat{H} \quad \text{Hamiltonoperator}$$

Mit dem Hamiltonoperator wird die quantenmechanische Energiegleichung (die Schrödingergleichung) formuliert:

$$H \psi = E \cdot \psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E \psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$$

Die Schrödingergleichung ist eine Differentialgleichung. Man sieht, dass die zweite Ableitung proportional zur Funktion selber (mit umgekehrtem Vorzeichen) sein muss. Eine gute Lösung wäre daher eine Kreisfunktion. Die allgemeine Lösung lautet:

$$\psi = A \cdot \sin(bx) + B \cdot \cos(bx)$$

sie stellt eine Linearkombination der Kreisfunktionen dar. Dies ist die „mathematische“ Lösung der Differentialgleichung. Um eine physikalisch sinnvolle Lösung zu finden, müssen die physikalischen Randbedingungen berücksichtigt werden: Die Amplitude der Funktion ψ muss an den Wänden des Kastens ($x = 0$; $x = L$) 0 sein, weil diese Wände eben undurchdringlich sind.

Für $x = 0$ gilt: $\sin(0) = 0 \rightarrow A$ ist unbestimmt.
 $\cos(0) = 1 \rightarrow B \equiv 0$

somit ist die Lösung der Differentialgleichung:

$$\psi = A \cdot \sin(bx)$$

Mit dieser Lösung kann man die zweite Ableitung nach x berechnen und in die Gleichung einsetzen:

$$\frac{d^2 A \cdot \sin bx}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d A \cdot \sin bx}{dx} \right) = \frac{d}{dx} (Ab \cdot \cos bx) = -Ab^2 \cdot \sin bx = -b^2 \cdot \psi$$

$$\Rightarrow -b^2 \cdot \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow b^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow \psi = A \cdot \sin \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} x$$

Weil die Amplitude auch bei $x=L$ 0 sein muss, erhält man:

$$\psi = A \cdot \sin \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} L = 0$$

Daraus erhält man, weil die Sinusfunktion 0 wird, wenn das Argument ein Vielfaches von π ist:

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} L = n \cdot \pi \quad n = (0), 1, 2, 3, \dots$$

und somit
$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

Durch die **Begrenzung** des Systems (hier durch die undurchdringlichen Wände bei $x=0$ und $x=L$) werden die Lösungen der Energiegleichung „diskretisiert“ – es gibt nur **diskrete** Lösungen. Ein begrenztes System kann nur ganz bestimmte Energien annehmen oder besitzen. Diese **Zustände** werden durch bestimmte **Quantenzahlen** charakterisiert (hier n); und zu den diskreten Energien (oder **Eigenwerten**) gehören charakteristische **Wellenfunktionen** (oder **Eigenfunktionen**), in diesem Falle:

$$\psi_n = \left(A \cdot \sin\left(\frac{2mE_n}{\hbar^2}\right)^{1/2} x \right) = A \cdot \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Um die Konstante A zu ermitteln, berücksichtigt man eine Interpretation der Wellenfunktion von **Born**, der postulierte, dass das Quadrat der Wellenfunktion ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, mit der das Teilchen im Energiezustand n zwischen den Koordinaten x und $x + dx$ anzutreffen ist.

In unserem Fall muss somit das Integral von $x=0$ bis $x=L$ über alle diese Wahrscheinlichkeiten gleich 1 sein – wir gehen ja davon aus, dass das Teilchen sich im Kasten befindet:

$$\int_0^L \psi_n^2 dx = 1 \Rightarrow A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1 \Rightarrow A = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

Somit erhält man für die jeweiligen Energien E_n und die dazugehörigen Wellenfunktionen ψ_n :

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2}; \quad \psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Atommodelle.

Chemiker und (besonders) Physiker haben seit vielen Jahren versucht, ein mehr oder weniger anschauliches Bild vom Atom und seinem Aufbau zu machen. Das Bild sollte eine (zumindest näherungsweise) Beschreibung und physikalische Deutung des Verhaltens und der Eigenschaften des Atoms ermöglichen.

1. **Daltonsches Atommodell:**

Das Atom ist ein kleines, vollkommen elastisches, gleichmäßig mit Masse erfülltes, ungeladenes Kügelchen (Durchmesser etwa 10^{-10} m)

Dieses Modell liefert eine Erklärung der

- chemischen Grundsätze
- Gasgesetze und Vorgänge wie Diffusion, Wärmeleitung und Osmose.

2. **Rutherfordsches Atommodell:**

Jedes Atom hat einen Kern mit Z positiven elektrischen Elementarladungen (Z ist die Ordnungszahl eines Elements), in dem nahezu die gesamte Masse des Atoms vereinigt ist, obgleich er nur einen Durchmesser von etwa 10^{-14} m hat. Diesen Atomkern (Ladung $+Ze$) umkreisen im Abstand von maximal 10^{-10} m genau Z Elektronen mit einer solchen Geschwindigkeit, dass die Wirkung der Coulomb-Anziehungskräfte zwischen dem positiven Kern und den Elektronen (Ladung $-e$ für jedes Elektron) auf ihrer Bahn kompensiert wird.

Dieses Modell liefert eine Erklärung der

- Streuung von Alphateilchen (beim Durchgang dünner Metallfolien)

3. **Bohrsches Atommodell:**

Nach den Gesetzen der Elektrodynamik müssten auf Kreisen umlaufende und somit beschleunigt bewegte Elektronen fortwährend Energie in Form elektromagnetischer Wellen abstrahlen, d.h. Energie abgeben und dadurch auf Spiralbahnen in den Kern stürzen.

Dieses Problem der Instabilität löste Niels Bohr 1913 postularisch durch Einführung besonderer **Quantenbahnen**, in die das **Plancksche Wirkungsquantum, h** eingeht. Die erlaubten Quantenbahnen werden dadurch ausgesondert, dass das Produkt aus dem Impuls ($p = m \cdot v$, p ist Impuls, m ist Masse des Elektrons und v ist die Geschwindigkeit des Elektrons) und dem Umfang der Kreisbahn $2 \cdot \pi \cdot r$ (r ist der Radius der Kreisbahn), ein ganzzahliges Vielfaches von h sein sollen:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot h, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad [1. \text{Bohrsches Postulat}]$$

Bohr erhielt auf diese Weise erstmals theoretisch die **Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms**:

$$E_n = -m \cdot e^4 / (n^2 \cdot \hbar^2)$$

$$\hbar = h / 2\pi.$$

Nach dem 2. Bohrschen Postulat erfolgt nur dann eine Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung, wenn das Elektron aus einer Quantenbahn mit Energie E_n auf eine andere Quantenbahn mit Energie E_m übergeht, also einen als Quantensprung bezeichneten Übergang zwischen zwei **stationären** Bahnen ausführt. Die dabei abgegebene oder aufgenommene Energie (in Form eines Lichtquants) ist durch die Bohrsche Frequenzbedingung festgelegt:

$$\nu = (E_n - E_m) / h$$

Auf diese Weise konnte Bohr das bekannte Linienspektrum des Wasserstoffs (abgesehen von einer gewissen Feinstruktur) erklären.

4. Das **De Broglie**'sche Atommodell.

Die Willkürlichkeit des 1. Bohrschen Postulats sowie die Unerklärbarkeit der Quantenbedingungen führten dazu, ganz neue Wege zur Erklärung der atomaren Erscheinungen einzuschlagen. Dabei berücksichtigt man die Wellennatur atomarer Teilchen, aufgrund der einem Elektron mit dem Impuls p eine Materiewelle mit der Wellenlänge $\lambda = h/p$ zuzuordnen ist. So konnte De Broglie die stationären Quantenbahnen der Elektronen im Atom als kreisförmige, in sich geschlossene, **stehende Elektronenwellen** deuten. Solche stehenden Wellen bilden sich aus, wenn der Umfang der Quantenbahn ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda$$

Dies entspricht genau dem 1. Bohrschen Postulat. Da in stehenden Wellen kein Ladungstransport erfolgt, verliert das Elektron auch keine Energie, womit die Stabilität der Quantenbahnen erklärt werden kann.

Im Gegensatz zum Teilchen im Kasten steht das Elektron im Wasserstoffatom unter der anziehenden Wirkung eines Coulomb-Potentials; es besitzt also neben der kinetischen auch potentielle Energie und die Schrödinger-Gleichung wird entsprechend komplizierter. Die räumliche Ausdehnung des Atoms erfordert auch 3 Quantenzahlen statt die eine für den 1-dimensionalen Kasten. Im Falle eines Zentralpotentials (wie das Coulomb-Potential) lohnt es sich, von **kartesischen Koordinaten** (x, y, z) auf **polare Koordinaten** (r, φ, θ) umzuwechseln.

Die drei Quantenzahlen werden beim Wasserstoffatom n (Hauptquantenzahl), ℓ (Nebenquantenzahl) und m (magnetische Quantenzahl) genannt. n bezieht sich auf den Abstand vom Kern (r), ℓ und m auf die entsprechenden Winkel φ , θ . Die möglichen Werte der Quantenzahlen sind unten aufgelistet:

Hauptquantenzahl	$n = 1, 2, 3, \dots$	Alle ganze Zahlen > 0
Nebenquantenzahl	$\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$	insgesamt $n-1$ Werte
Magnetische Quantenzahl	$m = \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, -\ell+1, -\ell$	$2\ell+1$ Werte

Alle diese Zahlen sind ganzzahlig.

n hängt wie gesagt mit dem Radialanteil der Wellenfunktion zusammen und damit mit der Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem bestimmten Abstand vom Kern anzutreffen. Die Quantenzahlen ℓ und m beziehen sich auf den Bahndrehimpuls des Elektrons und somit auf die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion. Der Bahndrehimpuls des Elektrons ist gegeben durch

$$|\mathbf{L}| = \hbar[\ell(\ell + 1)]^{1/2}$$

Die Zahl m gibt die Komponente des Drehimpulses in einer bestimmten Richtung an. Auch die Einstellungsmöglichkeiten des Drehimpulses sind gequantelt, d.h. der Drehimpulsvektor kann nur ganz bestimmte Richtungen im Raum anpeilen:

$$L_z = m \cdot \hbar$$

Bei Einelektronen-Atomen – wie Wasserstoff – hängt die Energie des Elektrons in einem bestimmten Zustand ausschließlich von der Hauptquantenzahl n ab, ist also unabhängig von ℓ . Die Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom entspricht somit dem Bohrschen Atommodell. Besitzt ein Atom jedoch mehrere Elektronen, dann wird deren Energie auch durch ℓ bestimmt, weil die Elektronen miteinander wechselwirken: Je kleiner ℓ ist, desto geringer ist die Energie des betreffenden Elektrons. m trägt nur zur Energie bei, wenn sich das Atom in einem elektrischen oder magnetischen Feld befindet.

Für die Bezeichnung der einzelnen **Zustände** oder **Terme**, wird eine **Termsymbolik** eingeführt, mit Buchstaben, die sich auf die Form von Spektrallinien beziehen:

s	für	$\ell = 0$	sharp
p	für	$\ell = 1$	principal
d	für	$\ell = 2$	diffuse
f	für	$\ell = 3$	fundamental
g	für	$\ell = 4$	

Nimmt man aber eine Spektrallinie des Wasserstoffs mit sehr hoher Auflösung auf, muss man feststellen, dass eine Linie aus zwei eng benachbarten Komponenten besteht (bei Mehr-Elektronen-Atomen können es mehr als zwei Komponenten sein). Die Aufspaltung der Linie wird **Feinstruktur** genannt. Um diese Aufspaltung zu erklären, müssen wir eine vierte Quantenzahl einführen und somit eine weitere Eigenschaft des Elektrons (zusätzlich zu Masse, Energie, Ladung und Bahndrehimpuls) berücksichtigen. Diese Eigenschaft wird als **Spin** oder **Eigendrehimpuls** bezeichnet.

Zu diesem Spin gibt es eine ganz pikante Geschichte: Der Holländische Physiker **R. Kronig** wollte 1925 als er zu Besuch beim Professor **Landé** in Tübingen war eine derartige Idee mit **Wolfgang Pauli** diskutieren, der gleichzeitig Tübingen besuchte. Kronig hat aber seine Idee

unter dem Eindruck kritischer Einwände von Pauli doch fallen gelassen. 1926 stellte dann Pauli fest (nach Überlegungen von den Holländern **Goudsmit** und **Uhlenbeck**), dass es den Elektronenspin doch geben muss.

Durch die Einführung des Elektronenspins konnte nicht nur die Feinstruktur der Spektrallinien und die Zusammenhänge im Periodensystem, die noch besprochen werden sollen, erklärt werden, weiterhin erlaubte sie die Deutung eines berühmten Experiments, das **Stern** und **Gerlach** 1922 durchführten. Stern und Gerlach ließen einen Atomstrahl aus Silberatomen durch ein inhomogenes Magnetfeld laufen und stellten fest, dass zwei Teilstrahlen entstanden. 1927 wurde der Versuch mit Wasserstoff wiederholt. Das Ergebnis war identisch. Mit dem **Elektronenspin** $\frac{1}{2} \hbar$ und somit den Einstellungsmöglichkeiten $+\frac{1}{2} \hbar$ und $-\frac{1}{2} \hbar$, die im Magnetfeld unterschiedliche Energien haben, lässt sich das Experiment sehr einfach erklären. Der halbzahlige Spin des Elektrons ist auch der Grund für das **Pauli-Prinzip**:

Zwei Elektronen eines Atoms dürfen nicht in allen vier Quantenzahlen, n , ℓ , m und s übereinstimmen.

Mit Hilfe dieser Regel sowie mit der **Hund'schen** Regel:

Beim Auffüllen der Atomhülle in Energiestufen wird jedes Orbital mit der gleichen Quantenzahl n und ℓ zunächst mit je einem Elektron besetzt. Erst wenn alle zur gleichen Haupt- und Nebenquantenzahlen gehörenden Orbitale einfach besetzt sind, werden sie mit Elektronen von entgegengesetztem Spin aufgefüllt.

Weil es zu jeder Hauptquantenzahl eine bestimmte Anzahl von Zuständen gibt, hat man ein **Schalenmodell** des Atoms eingeführt.

Man fasst im Schalenmodell der Atomhülle die insgesamt $2n^2$ Zustände (Einteilchenzustände) gleicher Hauptquantenzahl zu **Elektronenschalen** zusammen, die in der Reihenfolge **$n = 1, 2, 3, 4, \dots$ als K-, L-, M-, N-Schale** usw. bezeichnet werden. Innerhalb einer solchen Schale bilden die jeweils zur gleichen Nebenquantenzahl ℓ gehörenden $2 \cdot (2\ell + 1)$

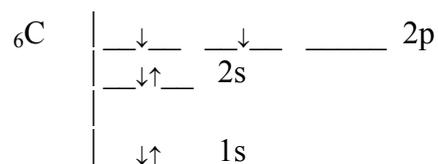
Einteilchenzustände **Unterschalen** (insgesamt n), die in der Reihenfolge $\ell = 1, 2, \dots, n-\ell$ entsprechend den in ihnen zusammengefassten Energiezuständen als s-, p-, d-, f-Unterschale bezeichnet werden.

Eine Schale bzw. Unterschale kann maximal so viele Elektronen aufnehmen, wie Einteilchenzustände in ihr zusammengefasst sind; ist dies der Fall, so liegt eine **abgeschlossene Schale** vor.

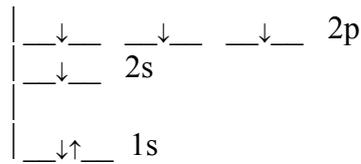
Die in den verschiedenen Schalen befindlichen Elektronen sind dabei i.a. um so weniger fest gebunden und im Mittel weiter vom Kern entfernt, je größer ihre Haupt- und Nebenquantenzahlen sind.

Die sich so ergebende energetische und räumliche Schalenstruktur der Atomhülle ist mit der Tatsache, dass sich von Schale zu Schale gleiche **Elektronenanordnungen wiederholen**, verantwortlich für die **Systematik des Periodensystems** der chemischen Elemente.

An Hand eines detaillierten Energieniveau- (oder Term-) Schema des Kohlenstoffatoms ${}_6\text{C}$ können wir unter Einhaltung des Pauli-Prinzips und der Hund'schen Regel die einzelnen Zustände mit Elektronen auffüllen:

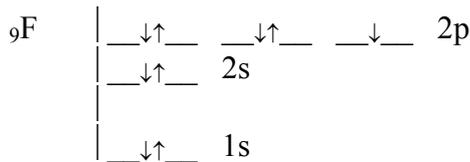


Man sieht, dass der Energieunterschied zwischen den 2s- und 2p-Termen viel kleiner ist als der Unterschied zwischen 1s und 2s. Es muss somit nicht sehr viel Energie hinzugeführt werden, um ein Elektron aus dem 2s- in einen 2p-Term zu versetzen. Diese Energie kann z.B. durch das Eingehen einer chemischen Bindung aufgebracht werden:



Die besetzten 2-Niveaus können verschiedene Linearkombinationen eingehen. Man spricht von sp^3 -, sp^2 -, oder sp -Hybridisierung.

Werden mehr Elektronen „aufgefüllt“ kann das so aussehen, wie beim ${}_9F$:



Es fehlt nur noch ein Elektron, dann sind alle Zustände mit der maximalen Zahl von Elektronen aufgefüllt. Man sagt: die Schale wäre voll.

Durch Zufuhr von Energie können Atome aus ihrem Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt werden. Dies ist eine Erscheinung der **Spektroskopie** (wenn die Energie in Form von Licht (elektromagnetischer Strahlung) angeboten wird). Die Grundlagen der Spektroskopie sollen später angeschnitten werden.

Nach 1926 hat man die Vorstellung von einer Elektronenbahn im klassischen Sinne aufgegeben. Dies hängt mit der von **Werner Heisenberg** formulierten **Unschärferelation** zusammen, wonach Ort und Impuls (oder Zeit und Energie) nicht gleichzeitig beliebig exakt gemessen werden können (weil das Messen einen Eingriff in das System darstellt). Die Wellenfunktionen ähneln natürlich schon den Bohrschen Bahnen, aber eine konkrete Aussage kann man nur über die Quadrate der Wellenfunktionen gewinnen, die ja ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeiten sind, mit denen man das Elektron in einem infinitesimalen Raumelement finden würde. Eine Abbildung von den Quadraten der Wellenfunktionen wird **Orbital** genannt. Ein Orbital ist ein Raumsegment der Elektronenhülle, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines bestimmten Elektrons 90% ausmacht.

s-Orbitale besitzen **Kugelsymmetrie**

p-Orbitale sind **Hantelförmig**

d-Orbitale sind etwas komplizierter aber weisen auch eine hohe Symmetrie auf.

Das Periodensystem.

Das Periodensystem aufzubauen, wenn das Prinzip der Elektronenstruktur bekannt ist, ist keine Hexerei; aber das Periodensystem herzuleiten aus dem Wissen über einzelne Elemente ist sehr wohl eine Kunst gewesen. Einen kleinen Einblick in diese Kunst möchte ich Ihnen am Anfang geben, bevor wir uns auf das Periodensystem stürzen.

Trotz der auffallenden Verschiedenartigkeit der Elemente lassen sich gewisse Beziehungen und Ähnlichkeiten zwischen ihnen erkennen. Versuche zu ihrer Klassifizierung und zur Aufstellung von Gruppen verwandter Elemente wurden schon verhältnismäßig früh unternommen. So erkannte bereits **Döbereiner** 1829, dass die Atommasse des Leichtmetalls **Strontium** (Sr: 87.62 u) ziemlich genau in der Mitte zwischen den Atommassen der beiden dem Strontium **chemisch und physikalisch** sehr ähnlichen Metalle **Calcium** (Ca: 40.08 u) und **Barium** (Ba: 137.34 u) liegt. Er nannte diese drei Metalle eine **Triade** von Elementen. Wie später ebenfalls von Döbereiner gefunden wurde, bilden die Metalle **Lithium, Natrium**

und **Kalium** sowie die reaktionsfähigen Nicht-Metalle **Chlor, Brom** und **Jod** weitere solchen Triaden.

Richtig systematisiert wurde die Suche nach einer Periodizität nach den **Massen** (und nicht nach der Ordnungszahl) jedoch erst um 1869 von **Dmitrij Iwanowitsch Mendelejew** (1834-1907) und unabhängig von ihm **Lothar Meyer** (1830-1895), Professor der Chemie in Tübingen.

Eine periodische Wiederholung von Eigenschaften kann man z.B. an Hand der Atomvolumina feststellen. Hierbei ragen besonders die Alkalimetalle heraus. Man kann auch die Ionisierungsenergie der Elemente ermitteln: die Energie, welche zur vollständigen Trennung des am wenigsten festgebundenen Elektrons aufzuwenden ist. Hier treten besonders die Edelgase hervor (die zu Meyer's Zeit jedoch noch nicht bekannt waren).

Dies war die Grundüberlegung von Meyer: Hauptsächlich an Hand von physikalischen Daten eine Periodizität festzustellen. Welche Eigenschaften der Elemente hängen überhaupt – wenn auch oft in recht komplizierter Weise – mit den Elektronenkonfigurationen der Elemente zusammen, und ändern sich somit periodisch mit zunehmender Massenzahl? Es sind: Atom- und Ionenradius, Brechungsindex, Dichte, Elektronenaffinität und Elektronegativität, Härte, magnetisches Verhalten, Normalpotential, Oxidationszahl, Schmelz- und Siedetemperaturen, Schmelz- Sublimations- und Verdampfungswärme, Solvationsenergie, Spektren. Mendelejew ging sehr viel stärker von den chemischen Eigenschaften aus und war dadurch im Stande Elemente aneinander zu reihen, auch wenn es gegen die Atommassen sprach.

Das erste Periodensystem von Mendelejew ist hier abgebildet. Man erkennt viele Lücken gegenüber dem modernen System (z.B. fehlen alle Edelgase) aber eine Riesenleistung war es trotzdem, diese Tabelle anzufertigen. Und Mendelejew ging viel weiter: Er postulierte Elemente mit bestimmten Eigenschaften, die obwohl noch unbekannt, an ganz bestimmten Stellen im Periodensystem erscheinen müssten. Ein Beispiel war das Ekaasilizium – Germanium.

Mendelejew erkannte auch, dass man an einigen Stellen im Periodensystem die Reihenfolge der Elemente nach wachsender Atommasse umkehren muss, um immer ähnliche Elemente untereinander stellen zu können. Das dem Chlor und Brom ähnliche, zur selben Triade gehörende Iod hat z.B. eine kleinere Atommasse als das dem Schwefel und dem Selen ähnliche Tellur.

Aus dem Vorwort zu „Grundlagen der Chemie“, Mendelejew, St. Petersburg, 1890 möchte ich Ihnen hier kurz zitieren:

In der Form, welche ich hier dem periodischen Gesetz und dem periodischen System der Elemente gegeben habe, ist dasselbe auch in der ersten Auflage dieses Werkes erschienen, dass ich im Jahre 1868 begonnen und 1871 beendet hatte.

Anfangs 1869 schickte ich vielen Chemikern einen besonderen Abdruck meines Versuches zu einem System der Elemente auf Grund ihres Atomgewichts und ihrer chemischen Ähnlichkeit zu und in der März-Sitzung des Jahres 1869 machte ich der Russischen Chemischen Gesellschaft in St. Petersburg eine Mitteilung über die Korrelation der Eigenschaften mit dem Atomgewicht der Elemente. Das in dieser Abhandlung Mitgeteilte ist folgendermaßen resümiert:

1. Die nach der Größe ihres Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine deutliche Periodizität der Eigenschaften.
2. Elemente, die in ihrem chemischen Verhalten ähnlich sind, besitzen entweder einander nahekommende Atomgewichte (Pt, Ir, Os) oder stetig und gleichförmig zunehmende (K, Rb, Cs).
3. Die Anordnung der Elemente oder ihrer Gruppen nach der Größe des Atomgewichts entspricht ihrer sogenannten Wertigkeit.
4. Die in der Natur am meisten verbreiteten Elemente besitzen ein geringes Atomgewicht und alle Elemente mit geringem Atomgewicht charakterisieren

sich durch scharf hervortretende Eigenschaften; dieselben sind daher typische Elemente.

5. Die Größe des Atomgewichts bestimmt den Charakter eines Elements.
6. Es ist zu erwarten, dass noch viele unbekannte einfache Körper entdeckt werden, z.B. dem Al und Si ähnliche Elemente mit einem Atomgewicht von 65-75.
7. Die Größe des Atomgewichts eines Elements kann zuweilen einer Korrektur unterworfen werden, wenn Analoga desselben bekannt sind. Das Atomgewicht des Te z.B. muss nicht 128 sondern 123-126 betragen.
8. Manche Analogien der Elemente lassen sich nach der Größe ihres Atomgewichtes entdecken.

Als ich im Jahre 1871 über die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Bestimmung der Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente schrieb, glaubte ich die Bestätigung meiner Folgerung nicht zu erleben. In Wirklichkeit geschah es aber anders. Damals hatte ich drei Elemente: Eka-Bor, Eka-Aluminium und Eka-Silizium beschrieben und erlebe jetzt, nachdem seit der Zeit noch keine 20 Jahre verflossen sind, die hohe Freude der Entdeckung dieser drei Elemente, die Scandium, Gallium und Germanium nach den Ländern benannt sind, in welchen die dieselben enthaltenden seltenen Mineralien aufgefunden wurden.

Heute wissen wir, dass nicht die Atommasse sondern die Ordnungszahl eines Elements oder Kernladungszahl, die Reihenfolge der Elemente im Periodensystem bestimmen. Alle Nuklide mit einer bestimmten Kernladung gehören an denselben Platz im System und bilden zusammen **ein** Element.

Ab 1913 konnten die Ordnungszahlen **experimentell** aus den Röntgenspektren der Elemente erschlossen werden, wie es von **Moseley** erkannt wurde.

Treffen in einer Kathodenstrahlröhre schnelle Elektronen auf die Anode, so werden sie dort durch die Atome des Anodenmaterials gebremst, besitzen aber immer noch so viel Energie, dass sie aus inneren Schalen Elektronen herausschlagen können. Deren Platz, wiederum, wird sofort von Elektronen eines höheren Niveaus eingenommen. Dabei sendet dieses Elektron Energie in Form von Licht aus. Da die betreffenden Energiedifferenzen ziemlich groß sind, besitzt das emittierte Licht nach der Bohrschen Beziehung ($h \cdot \nu = \Delta E$) eine hohe Frequenz, und somit eine kurze Wellenlänge; es sind Röntgenstrahlen. Durch Beugung an Kristallgittern kann das Röntgenlicht spektral zerlegt werden.

Die Verwendung von Anoden aus den verschiedenartigsten Elementen ergab, dass ihre Röntgenspektren – im Gegensatz zu den UV-Vis-Spektren – sehr einfach gebaut sind. Sie bestehen aus nur 2 bis 3 Gruppen von Linien (Serien), die als K-, L-, und M-Serien bezeichnet werden. Bis zum Zink (Ordnungszahl 30) entsteht sogar nur die K-Serie.

Wie ist das Periodensystem dann aufgebaut ?

Beim **Wasserstoff** (H, Z=1) wissen wir schon, welche Werte die Quantenzahlen annehmen:

$N = 1, \ell = 0, m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$. Die Ionisierungsenergie beträgt 13.6 eV.

Für den Aufbau der schwereren Atome sind nun sukzessive Elektronen hinzuzufügen, wobei jeweils der **tiefste Energiezustand** eingenommen wird, der nach dem Pauli-Verbot möglich: Zwei Elektronen dürfen nicht in allen 4 Quantenzahlen übereinstimmen.

Helium (He, Z=2) wurde 1860 im Sonnenspektrum (Fraunhoferschen Linien) aber erst 1892 von Lord Rayleigh auf der Erde entdeckt. Das auf den Wasserstoff folgende Element Helium hat die Kernladungszahl 2 und deshalb 2 Elektronen. Beide befinden sich in der K-Schale mit $n = 1, \ell = 0$ und $m = 0$. Eines der Elektronen hat $m_s = + \frac{1}{2}$ das andere $m_s = - \frac{1}{2}$. Diese Konfiguration liegt tiefer als jede andere Kombination von Quantenzahlen für die beiden Elektronen (ist energetisch günstiger). Der Gesamtspin ist Null, ebenso der Gesamtdrehimpuls.

Geschrieben wird die Elektronenkonfiguration des Heliums als $1s^2$, wobei der Exponent 2 die Anzahl der Elektronen in der 1s-Schale angibt. Weil für $n = 1$ der einzig mögliche Wert für ℓ Null ist, ist die K-Schale mit den beiden Elektronen vollständig gefüllt.

Die Energie, die nötig ist, um das in unserem Modell zuletzt hinzugefügte Elektron vollständig aus dem Atom zu entfernen, heißt **Ionisierungsenergie**. Sie beträgt beim Helium 24.6 eV. Das ist ein sehr hoher Wert; er veranschaulicht, dass das **Edelgas** Helium chemisch inert ist, d.h. mit anderen Elementen praktisch nicht reagieren kann.

Lithium (Li, $Z=3$)[Gr. Lithos : Stein]. Monovalentes Metall 1817 von Arfvedson entdeckt. Das dritte Element ist Lithium mit drei Elektronen. Weil die K-Schale schon mit 2 Elektronen voll besetzt ist, muss sich das dritte Elektron in einer Schale mit höherer Energie befinden, und zwar in der L-Schale mit $n = 2$. Diese ist vom Kern viel weiter entfernt als die K-Schale mit den beiden inneren Elektronen (die Bohrschen Radien sind proportional zu n^2). Das elektrische Feld des Kerns wird durch die beiden inneren Elektronen zum Teil abgeschirmt, so dass das äußere Elektron nur einem Teil des Kernfeldes ausgesetzt ist. Seine Ionisierungsenergie beträgt auch nur 5.39 eV. Wegen dieser lockeren Bindung des äußeren Elektrons ist Lithium sehr reaktiv. Das Lithium-Atom verhält sich beinahe wie ein Ein-Elektron-Atom, sein Elektronenspektrum ähnelt dem des Wasserstoffs.

Die Elektronenkonfiguration ist: $1s^2 2s^1$.

Beryllium (Be, $Z=4$)[Gr. Beryllos : Süß] ist divalent und wurde 1828 von **Wöhler** entdeckt. Das vierte Elektron erhält die geringste Energie im 2s-Zustand. Dieser kann durch zwei Elektronen unterschiedlicher Spinorientierungen besetzt werden. Konfiguration: $n = 2, \ell = 0, m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$. Ionisierungsenergien der 2s-Elektronen: 9.32 eV / 18.21 eV. $1s^2 2s^2$.

Bor (B, $Z=5$)[Arab. Buraq] ist ein trivalentes Element, das 1808 von **Sir Humphrey Davy** entdeckt wurde.

Die 2s-Unterschale wurde beim Beryllium vollständig gefüllt und die weiteren Elektronen müssen die nächste Unterschale mit der geringsten Energie besetzen. Diese ist die 2p-Unterschale mit $n = 2, \ell = 1$ und drei mögliche Werte für m : -1, 0 und +1. Zudem kann die Spinquantenzahl m_s jeweils zwei Werte haben: $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$, so dass die 2p-Unterschale insgesamt 6 Elektronen aufnehmen kann.

Das Bor-Atom besitzt die Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^1$. Ionisierungsenergie: 8.3 eV.

Kohlenstoff (C, $Z=6$) ist di-, tri- und tetravalent. Vorgeschichtliche Entdeckung.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^2$. Ionisierungspotential: 11.26 eV.

Stickstoff (N, $Z=7$) ist tri- und pentavalent. Es wurde 1772 von **Daniel Rutherford** entdeckt. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^3$. Ionisierungsenergie: 14.5 eV.

Sauerstoff (O, $Z=8$)[aus dem Gr. : Säurebildner] wurde 1770 von **Priestley** entdeckt.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^4$. Ionisierungsenergie: 13.6 eV.

Fluor (F, $Z=9$)[Lat. fluere : fließen] ist ein monovalentes, sehr stark reagierendes Element (selbst Wasser brennt in einer F_2 -Atmosphäre), das 1886 von **Moisson** isoliert wurde.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^5$. Ionisierungsenergie: 17.4 eV.

Neon (Ne, $Z=10$)[Gr. Neos : neu] ist ein Edelgas, das 1898 von **Ramsay** entdeckt wurde.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6$. Ionisierungsenergie: 21.6 eV.

Mit diesem Element ist die L-Schale voll und weitere Elektronen müssen in die M-Schale gehen. Zuerst wird die 3s-Unterschale dann die 3p-Unterschale aufgefüllt.

Natrium (Na, $Z=11$) ist ein monovalentes Element, das 1807 von **Davy** isoliert wurde.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Magnesium (Mg, $Z=12$)[Magnesia, Ortschaft in Griechenland] ist ein divalentes Element, das 1808 von **Davy** isoliert wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

Aluminium (Al, $Z=13$) ist ein trivalentes Element, das 1825 von **Ørsted** und 1827 von **Wöhler** isoliert wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Silizium (Si, $Z=14$)[Lat. Silex : Flint] wurde 1808 von **Davy** isoliert, jedoch als Verbindung eingestuft, und erst **Berzelius** erkannte 1824, dass Silizium ein Element ist.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Phosphor (P, Z=15) ist ein tri- oder pentavalentes Element, das 1669 von **Brand** entdeckt wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Schwefel (S, Z=16)[sanskrit : sulvere] ist ein di-, tetra-, oder hexavalentes uraltes Element. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Chlor (Cl, Z=17)[Gr. chloros : grün-gelb] ist ein mono-, tri-, penta-, oder heptavalentes Element, das von **Scheele** 1774 entdeckt wurde (jedoch mit einem Sauerstoffgehalt) und erst 1810 von **Davy** rein hergestellt wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Argon (Ar, Z=18)[Gr. argon : inaktiv] ist ein Edelgas, das 1894 von **Lord Rayleigh** entdeckt wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Nach Argon ist die K- und die L-Schale voll, aber bei der M-Schale sind nur die 3s- und 3p-Unterschalen gefüllt. Die 3d-Unterschale ist noch leer. Hier kommt ein Bruch in der Systematik. Bei Helium und Neon, die ersten zwei Edelgase, waren die äußeren Schalen jeweils voll, und dies hat zu einer sehr hohen Stabilität geführt (hohe Ionisierungsenergie, hohe Reaktionsträgheit). Aber diese 8'ter-Schale ($ns^2 np^6$) ist offensichtlich so günstig, dass Argon mit dieser vollen Oktett-Schale (aber noch ohne eine aufgefüllte Außenschale) Edelgascharakter hat.

Es geht jetzt weiter bis Z=109, aber statt auf die einzelnen Elemente einzugehen, versuchen wir lieber eine allgemeine Einteilung der Elemente vorzunehmen:

Entsprechend ihrer Elektronenkonfiguration kann man die Elemente in vier Typen unterscheiden:

Edelgase, Hauptgruppenelemente, Übergangselemente, Innere Übergangselemente.

Mit Ausnahme des Heliums (Konfiguration $1s^2$) besitzen **alle Edelgasatome** auf ihrer äußersten Schale die Konfiguration $ns^2 np^6$, d.h. alle ihre s- und p-Orbitale sind vollständig besetzt. Wie schon erwähnt kommt diesem Zustand offensichtlich eine ganz besondere Stabilität zu.

Bei den Atomen der **Hauptgruppenelemente** sind die s- und p-Orbitale der inneren Schalen vollständig besetzt, während die d-Orbitale der zweitäußersten Schale entweder unbesetzt (Hauptgruppe I und II, die Alkali- und Erdalkali-Metalle) oder vollständig besetzt (Hauptgruppe III bis VIII).

Weil die äußersten Elektronen bei der Bildung von Atomverbänden eine ganz große Rolle spielen, haben sie einen eigenen Namen erhalten: Sie werden oft als **Valenzelektronen** bezeichnet.

Obwohl auch die Elemente der Kupfer- und Zink-Gruppen vollständig besetzte innere Schalen besitzen, rechnet man die Elemente dieser Gruppen gewöhnlich zu den Übergangselementen, weil sie diesen in ihrem chemischen Verhalten viel eher entsprechen. Bei den **Übergangselementen** sind die beiden äußersten Elektronenschalen nicht vollständig besetzt; insbesondere besitzen die eigentlichen Übergangselemente unvollständig besetzte d-Orbitale der zweit-äußersten Schale. Bei ihnen wirken sowohl diese d- wie auch die äußeren s-Elektronen als Valenzelektronen. Als Folge der besonderen Stabilität halbbesetzter und vollbesetzter Teilschalen, treten einige Anomalien in der Elektronenkonfiguration der Übergangselemente auf:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

Alle Übergangselemente sind Metalle, von denen die Mehrzahl eine große praktische Bedeutung als Werkstoffe besitzt. Sie zeigen eine Reihe gemeinsamer Merkmale: z.B. Magnetismus (Para- oder Ferro-) und gefärbte Ionen (Wegen der leichten Anregung von d-Elektronen). Als Gegenstück zu den Hauptgruppenelementen (a) bezeichnet man sie auch

häufig als Elemente der Nebengruppe (b). In der modernsten Bezeichnung wird jedoch einfach von Gruppe 1 bis 18 durchnummeriert.

Bei den **inneren Übergangselementen** werden schließlich die f-Niveaus der drittäußersten Schale aufgefüllt, während die Zahl der Elektronen der zweitäußersten und der äußersten Schale fast durchweg konstant bleibt. Die Elemente dieser Reihen – die Lanthaniden bzw. Actiniden – zeigen aus diesem Grund untereinander eine sehr große Ähnlichkeit, und es ist sehr schwierig, die einzelnen Substanzen auseinander zu trennen. So wurden z.B. folgende Elemente alle aus Erzen in der Nähe vom Schwedischen Dorf Ytterby gefunden, was sich zum Teil in ihren Namen niedergeschlagen hat:

Yttrium, Terbium, Ytterbium, Lutetium, Erbium, Thulium, Holmium, Neodymium, Präseodymium, Lanthan und Samarium.

Die moderne Deutung des Periodensystems, die Niels Bohr 1921 formulierte, resultierte direkt in dem Auffinden vom Element 72, das man früher unter den seltenen Erden erwartet hatte – nun müsste es zur Zirkonium-Gruppe gehören und wurde 1922 von **Coster** und **Hevesy** in Zirkoniummineralien gefunden. Der Name Hafnium ist Latein für Kopenhagen und ehrt somit den Ort, wo die moderne Auslegung des Periodensystems formuliert wurde.

Die bekannte Gliederung der Elemente in **Metalle**, **Halbmetalle** und **Nichtmetalle** gründet sich im wesentlichen auf ihre **elektrische Leitfähigkeit**. Metalle leiten den elektrischen Strom im allgemeinen sehr gut; ihre Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Temperatur ab. Halbmetalle zeigen eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit (aber immer noch messbar), welche mit steigender Temperatur zunimmt. Nichtmetalle schließlich leiten den elektrischen Strom nicht.

Man muss sich aber bewusst sein, dass eine solche Einteilung der Elemente nicht ganz streng durchgeführt werden kann. Eine Reihe von Elementen – insbesondere im Grenzgebiet zwischen Metallen und Nichtmetallen – existiert in mehreren Formen, die sich u.a. gerade in Bezug auf ihre Leitfähigkeit erheblich unterscheiden können. So kristallisiert z.B. das sogenannte **graue Zinn** (Stabil unterhalb von 13 °C) ebenso wie Silizium und Germanium im Diamantgitter und zeigt die Eigenschaften eines Halbmetalls; das **weiße Zinn** (Stabil oberhalb von 13 °C) hingegen ist ein typisch metallischer Leiter. Andererseits ist Phosphor sowohl in seiner weißen wie in der roten Form ein typisches Nichtmetall, während schwarzer Phosphor Halbmetalleigenschaften besitzt.

Ähnliches gilt auch für die rote (nichtmetallische) und die graue (halbmimetallische) Modifikation von Selen.

Wenn man von Wasserstoff absieht, erkennt man, dass sich die Metalle links von einer „Diagonale“ zwischen Bor und Tellur (die Halbmetalle) befinden, während die Nichtmetalle rechts von dieser Diagonale (die nicht ganz linear verläuft) zu finden sind.

Innerhalb einer Gruppe (Spalten im Periodensystem) nimmt der Metallcharakter mit zunehmender Ordnungszahl (nach unten) deutlich zu.

Beispiel: Kohlenstoff, C: Nichtmetall, Silizium (Si) und Germanium (Ge) Halbmetalle, graues Zinn (Zn) Halbmetall, weißes Zinn Metall, Blei (Pb) Metall.

Oder: Stickstoff (N) Nichtmetall, weißes und rotes Phosphor (P) Nichtmetall, schwarzes Phosphor Halbmetall, Arsen (As) Halbmetall, gelbes Stibium (Sb) Halbmetall, graues Stibium Metall, Wismuth (Bi) Metall.

Innerhalb einer Periode (Reihen im Periodensystem) nimmt der Metallcharakter nach rechts (zunehmende Ordnungszahl) ab.

Beide Regelmäßigkeiten hängen damit zusammen, dass innerhalb einer Periode die Ladung des Atomrumpfes von links nach rechts wächst, dass aber bei den Elementen einer Gruppe die Ausdehnung des Atomrumpfes von oben nach unten größer wird. Beide Effekte bedingen, dass die Valenzelektronen bei den Elementen links und unten weniger stark an den Atomrumpf gebunden sind. Tatsächlich ist für Metallatome das Vorhandensein von verhältnis-

mäßig locker gebundenen Außenelektronen kennzeichnend, was z.B. auch in den, verglichen mit den Nichtmetallen, geringeren Ionisierungsenergien zum Ausdruck kommt.

Abgesehen von Uran (U) ist das natürlich vorkommende Element mit der höchsten Ordnungszahl ${}_{83}\text{Bi}$. Aber bis dorthin ist die Reihe – mit zwei Ausnahmen – lückenlos. Diese zwei Ausnahmen sind ${}_{43}\text{Te}$ (Technetium) und ${}_{61}\text{Pr}$ (Promethium).

Die Namen der Elemente mit den höchsten Ordnungszahlen spielen die Geschichte der Kernphysik sowie die Entstehung dieser Elemente ab:

So z.B. **Curi(e)um**(96), **Einsteinium**(99), **Fermium**(100), **Mendelewium**(101), **Hahnium**(105), **Nielsbohrium**(107) sowie **Meitnerium**(109).

Oder Americium(95), Berkelium(97), Californium(98), Lawrencium(103), Seaborium(106) und Hassium(108).

Nobelium(102) hieß lange Zeit „No name“ – wurde dann aber auf den Namen des Stifters des Preises getauft, den so viele der hier genannten Physiker entgegennehmen durften.

Die letzten drei Elemente wurden vom damaligen Bundesminister für Forschung, Riesenhuber 1992 benannt, weil sie an der GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt) erstellt wurden.

Wir haben jetzt alle bekannten Elemente zusammengefasst, aber man könnte ja noch fragen: Wie viele von diesen Elementen finden wir in der Erdkruste und in der Atmosphäre wieder? Die Antwort lässt sich in zwei Tabellen angeben.

Erdkruste		Atmosphäre	
Element	Gewicht-%	Element	Gewicht-%
O	46.6	N ₂	75.5
Si	27.7	O ₂	23.15
Al	8.1	Ar	1.28
Fe	5.0	CO ₂	0.04
Ca	3.6	Ne	1.2×10 ⁻³
Na	2.8	Kr	3.0×10 ⁻⁴
K	2.6	He	7.0×10 ⁻⁵
Mg	2.1	Xe	4.0×10 ⁻⁵
Ti	0.4	H ₂	3.0×10 ⁻⁶
H	0.14		

Wir können aber auch fragen, welche Elemente wir im menschlichen Körper finden.

Dazu muss man noch wissen, dass der Mensch zu 55-60% aus Wasser besteht, und dass die Körpersubstanz überwiegend organischer und nur zu einem geringen Teil mineralischer Natur ist, wobei Metallionen vielfach für katalytische Prozesse unentbehrlich sind.

Man kann auch ein biochemisches/Pharmakologisches Periodensystem aufstellen, wo nur wenige von den 81 stabilen Elementen auftauchen. Für die Auswahl lebensnotwendiger Elemente ist die **Verfügbarkeit** in unserer Umwelt alles entscheidend.

Die sogenannte Bioverfügbarkeit der Elemente wird bestimmt von ihrer Häufigkeit in der Biosphäre und von der Leichtigkeit, mit der sie sich in Lösung bringen lassen. Schlecht verfügbar sind z.B. die auf der Erde sehr häufig vorkommenden Elemente Aluminium, Silizium und Titan, weil sie als wasserunlösliche Oxide im Boden vorkommen. Auf der anderen Seite sind die häufig vorkommenden und gut wasserlöslichen Alkali- und Erdalkalisalze NaCl, KCl, MgCl₂ und CaCl₂ an zentralen Stoffwechselprozessen aller Lebewesen beteiligt.

Schließlich gibt es Elemente, deren Verbindungen in der medizinischen Diagnostik oder Therapie angewandt werden, die aber oft in zu hohen Konzentrationen als Gifte wirken; z.B.

werden Arsen-, Zinn- oder Bleiverbindungen in höheren Konzentrationen giftig – in niedriger Dosierung werden sie zur Therapie verwendet.

Es ist auch zu vermuten, dass Elemente mit Ordnungszahl höher als Zink lebensnotwendig sind, nur sind sie in dieser Beziehung noch nicht nachgewiesen worden.

Radioaktivität.

Gehen wir nochmals zu den Elementen nach $_{83}\text{Bi}$. Diese Elemente sind alle radioaktiv. Diese Erscheinung, d.h. dass gewisse Elemente spontan bestimmte Strahlen aussenden, wurde von **Becquerel** 1896 an der Pechblende, einem Uranerz, entdeckt und von ihm als

Radioaktivität bezeichnet. Anschließend gelang es **M. und P. Curie** in jahrelanger, mühevoller Arbeit, aus Pechblende zwei neue, darin aber nur in äußerst geringen Mengen vorhandene, stark radioaktiven Elemente zu isolieren: Polonium (Po) [Marie Curie, née SKŁODOWSKA war geborene Polin] und Radium (Ra) [strahlend].

Rutherford erkannte 1903, dass die Radioaktivität auf einem Zerfall der Atome (d.h. eigentlich der Atomkerne) zurückzuführen ist. Die Korpuskeln der radioaktiven Strahlungen stellen nichts anderes als Zerfallsprodukte instabiler Atomkerne dar.

Die „natürlichen“ radioaktiven Strahlen sind:

α -Strahlen	Heliumkerne
β -Strahlen	Elektronen
γ -Strahlen	Elektromagnetischer Strahlung sehr kurzer Wellenlänge.

Einige künstlich hergestellte radioaktive Isotope strahlen auch Positronen aus (die antimateriellen Elektronen).

Der Zerfall eines einzelnen, bestimmten Kerns hängt nicht von irgendwelchen äußeren Faktoren, von seinem Aufbau oder von der Art des Zerfalls ab; es lässt sich also nicht voraussagen, wann dieses bestimmte Ereignis eintreten wird. Der radioaktive Zerfall gehorcht vielmehr rein statistischen Gesetzen: Es besteht eine bestimmte **Wahrscheinlichkeit** dafür, dass ein Kern in einem gewissen Zeitabschnitt zerfallen wird. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls ($-dN/dT$) ist proportional der zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Anzahl unzerfallener Atome:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad \lambda \text{ ist die Zerfallskonstante}$$

Die Zerfallskonstante ist elementspezifisch. N = Zahl der nichtzerfallenen Atome.

Wenn N_0 die vorhandene Anzahl von Atomen zur Anfangszeit der Messung darstellt, $N = N_0$ dann ist die Lösung dieser Differentialgleichung:

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t \quad \text{bzw.} \quad N = N_0 e^{-\lambda t}$$

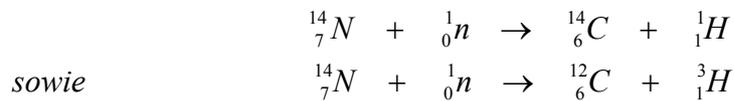
Dabei ist N die Zahl der der Atome, welche zur Zeit t noch vorhanden sind.

Als Halbwertszeit, $t_{1/2}$ bezeichnet man diejenige Zeit, in welcher die Hälfte aller ursprünglich vorhandenen Atome zerfallen sind: Die Zeit bis $N = N_0/2$. Man erhält:

$$\ln[(N_0/2)/N_0] = -\lambda t_{1/2} \quad \text{bzw.} \quad t_{1/2} = (\ln 2)/\lambda = 0.693/\lambda$$

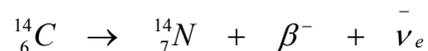
Die Halbwertszeit ist für jeden radioaktiven Zerfall (wie auch die Zerfallskonstante λ) eine charakteristische Größe (Elementspezifisch).

Von den Elementen mit kleinerer Ordnungszahl existieren nebeneinander stabile und instabile radioaktive Isotope. Besprochen werden sollen die Radioisotope ^3H (Tritium) und ^{14}C , die beiden in kleinen Mengen unter der Einwirkung von Neutronen (Bestandteil der Höhenstrahlung) aus Stickstoff (^{14}N) hervorgehen:



Tritium und ^{14}C werden in der biochemischen und medizinischen Forschung als Tracer eingesetzt. Dazu ersetzt man in einem organischen Molekül Teile der stabilen Isotope durch die radioaktiven. Die Enzyme des Stoffwechsels können in der Regel zwischen den Isotopen eines Elements nicht unterscheiden. So werden die Radioisotope eingebaut und deren Weg in bestimmte Organe kann mit einem Geigerzähler verfolgt werden.

Der β -Zerfall des ^{14}C -Isotops ist auch die Grundlage für die C-14- oder Radiocarbonmethode, die man zur archäometrischen Datierung von organischen Stoffen heranzieht:



Die Halbwertszeit für diesen Zerfall beträgt 5568 Jahre.

Wie schon erwähnt entsteht ^{14}C in den höheren Schichten der Atmosphäre, und bildet genauso wie ^{12}C -Isotope zusammen mit Sauerstoff CO_2 -Moleküle. Da lebenden Organismen kontinuierlich CO_2 mit ihrer Umwelt austauschen, ist das Verhältnis von ^{14}C zu ^{12}C in einem lebenden Organismus gleich dem Gleichgewichtsverhältnis in der Atmosphäre, das etwa 1.3×10^{-12} beträgt. Stirbt der Organismus ab, so wird kein weiteres CO_2 aufgenommen. Auf Grund des β -Zerfalls sinkt damit das Verhältnis von ^{14}C zu ^{12}C kontinuierlich.

Dazu ein Beispiel:

Ein Knochen mit einem Kohlenstoffgehalt von 200 g besitze eine β -Zerfallsrate von 400 Zerfällen pro Minute. Wie alt ist der Knochen ?

Wir stellen zunächst fest, dass man für einen Knochen als lebenden Organismus, eine β -Zerfallsrate von 15 Zerfälle/min g erwarten würde.

Bei einem Knochen von 200 g wäre das: $200 \times 15 = 3000$ Zerfälle/min.

Nach n Halbwertszeiten ist die Zerfallsrate auf einen um $(1/2)^n$ geringeren Wert abgefallen.

Es gilt somit: $(1/2)^n = (400/3000)$ bzw. $2^n = (3000/400) = 7.5$

Logarithmieren und Auflösen nach n ergibt:

$$n \ln 2 = \ln(7.5) \quad \text{bzw.} \quad n = [\ln(7.5)]/\ln 2 = 2.91$$

Das Alter des Knochens beträgt demnach:

$$t = n \times t_{1/2} = 2.91 \times 5568 \text{ Jahre} = 16200 \text{ Jahre.}$$

Die Umwandlung von Materie in der Atombombe oder im Kernreaktor setzt große Energiemengen frei, aber nicht nur in Form von Wärme, sondern auch als Elemente. Es entstehen u.a. Radioisotope, die biochemisch im Körper eingebaut werden können. Die Folge ist, dass auch Radioisotope in den Organismus aufgenommen werden, die Schäden anrichten. Nach Tschernobyl weiß jeder, dass z.B. ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30$ Jahre) anstelle von K eingebaut werden kann sowie ^{90}Sr ($t_{1/2} = 28$ Jahre) Ca ersetzen kann – mit verheerenden Folgen.

Es wäre in diesem Zusammenhang interessant zu überlegen, wie die Kernreaktoren wirken und ob es auch Alternativen zu den Fissionsprozessen im Kernreaktor gibt.

Die Kernspaltung des Urans wurde 1938 von **Otto Hahn**, **Strassmann** und **Lise Meitner** in Berlin entdeckt. Der Prozess, der auch typisch ist für die eines Kernreaktors, lautet:



(natürliches Uran hat eine Zusammensetzung von 99.3 % ^{238}U und 0.7 % ^{235}U (Die Brennstäbe im Reaktor sind in der Regel um 1 – 4 % mit ^{235}U bereichert).

Bei dieser Kernspaltung wird eine Energie von etwa 200 MeV freigesetzt – was man z.B. mit der Energie bei einer typischen Verbrennungsreaktion pro Sauerstoffmolekül vergleichen kann: etwa 4 eV, d.h. es wird pro Molekül bei der Verbrennung 50 000 000 mal weniger Energie freigesetzt als beim radioaktiven Zerfall.

Seit dem katastrophalen Unfall im Kernkraftwerk Tschernobyl (1986) hat es immer wieder erhitzte Diskussionen über die Sicherheit von Kernreaktoren gegeben. Eine weitverbreitete Angst besteht darin, dass ein Kernreaktor wie eine Atombombe explodieren könnte. Dies ist jedoch prinzipiell unmöglich, weil in den Brennstäben höchstens 4% ^{235}U vorhanden ist gegenüber etwa 90% in den Atombomben.

Bei jedem Kernreaktor besteht dagegen prinzipiell die Gefahr einer sogenannten Kernschmelze. In schlimmsten Fall würde dies zu einem Absinken des Reaktorkerns durch die Umwandlung in den Erdboden führen.

Aber auf jedem Fall sollen die deutschen Kernreaktoren jetzt stillgelegt werden.

Man hat natürlich auch versucht, die Energiegewinnung von der anderen Seite anzugehen: Verschmelzen von leichten Kernen (Fusion), wie es in den Sternen passiert:



bei der ein Deuterium- und ein Tritiumkern verschmelzen. Es gibt jedoch riesige Schwierigkeiten, die notwendigen hohen Plasmadichten und die notwendige hohe Temperatur (22×10^6 K) für diesen Prozess zu produzieren. Am weitesten ist man mit dem sogenannten Tokamak-Reaktor gekommen.

Aber der Traum von sauberer Energie wäre damit noch nicht wahr geworden, weil die entstehenden Neutronen die Umwandlung des Reaktors verseuchen können. Ein anderer Prozess muss her, wo keine Neutronen entstehen.

Die chemische Bindung.

Wir haben uns jetzt mit dem Atom befasst. Wir wissen, dass die Atome aus einem ganz kleinen Atomkern mit der Ordnungszahl (Ladungszahl) Z besteht, sowie aus Z Elektronen, die um den Kern kreisen – oder besser gesagt: „verschmiert“ sind. Die Kernmasse macht fast

die gesamte Atommasse A aus, weil das Proton (und das Neutron) fast 2000 mal schwerer ist als ein Elektron. Die Ausdehnung des Kerns ist jedoch um fünf Größenordnungen kleiner als die Ausdehnung der Elektronenwolken – und damit des Atoms. Die Elektronen sind alle **ununterscheidbar**, aber trotzdem macht es einen Sinn über Elektronen in Schalen oder Unterschalen zu reden, von s-, p-, oder d-Elektronen, weil die Bahnen, auf denen, sie sich befinden, eine bestimmte räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit angeben. Wir sprechen von s-Orbitalen, von p-Orbitalen usw.

Über gerade diese Orbitale gibt es eine Möglichkeit, chemische Bindungen zustande kommen zu lassen. Aber diese ist nur eine Möglichkeit. Insgesamt müssen wir über 3 verschiedene Arten von chemischen Bindungen sprechen:

Ionenbindung
Metallische Bindung
Atom-(Kovalenz-) Bindung

Wir werden die Bindungstypen in der aufgeführten Reihenfolge besprechen. Aber fangen wir zuerst mit einem kurzen historischen Rückblick an:

Dalton, Proust und Berzelius gelangten durch zahlreiche Analysen zur Auffassung, dass sich die Atome der Elemente nur in bestimmten Zahlenverhältnissen verbinden; sie vermochten jedoch keine Erklärung für das Auftreten der in jedem Fall tatsächlich beobachteten Verhältnisse zu geben. In der Tat bildet die Erklärung der Existenz **bestimmter** (und nicht irgendwelcher beliebiger) Atomverbände eines der Grundprobleme der Chemie. Ansätze zu seiner Lösung wurden schon sehr früh entwickelt. So betrachtete Berzelius in seiner „dualistischen Theorie“ die Bausteine der Elemente als entweder positiv oder negativ elektrisch geladen; die Verbindungen würden dann durch Vereinigung entgegengesetzter Ladungen entstehen. Die von Kekulé 1858 eingeführte Vorstellung, dass jedem Atom nur eine bestimmte, begrenzte Fähigkeit zur Bindung anderer Atome zukommt, bedeutete einen gewaltigen Fortschritt; zusammen mit dem von Couper vorgeschlagenen **Bindestrich** – der die Verkettung der Atome symbolisiert – und dem auf Butlerow zurückgehenden Begriff der Molekülstruktur – konnte ein immenses Tatsachenmaterial (hauptsächlich aus dem Gebiet der organischen Chemie) gedeutet werden. Weniger Erfolgreich war die Anwendung der Kekulé-Couperischen Strukturlehre auf die anorganischen Verbindungen; sie führte hier zur irrigen Vorstellung, dass auch die anorganischen Verbindungen durch „Valenzen“ (für welche man als Symbol ebenfalls den Bindestrich verwendete) verkettet wären. Obwohl zu Beginn des 20. Jahrhunderts wenig prinzipielle Zweifel daran bestanden, dass diesen Strukturtheorien eine gewisse Realität innewohnen, war man von einem wirklichen Verständnis noch weit entfernt. Erste Versuche einer mehr physikalischen Interpretation war die „Oktett-Theorie“, welche von **Kossel** für Ionenverbindungen und von **Lewis** für Molekülverbindungen aufgestellt wurde (1915/1916). Zum erstenmal wurde damit auch konsequent zwischen zwei **verschiedenen** Bindungsarten unterschieden: die **Ionenbindung** in Salzen (welche ungefähr der dualistischen Betrachtungsweise von Berzelius entspricht) und die **Kovalenzbindung**, die Bindung des Couperischen Bindestriches. Dabei wurde aber dem Erreichen des Oktetts, d.h. einer Konfiguration von 8 Außenelektronen, eine doch zu große Bedeutung zugewiesen.

Die Ionenbindung.

Verbinden sich die Atome zweier Elemente, die sich in ihrer Elektronegativität sehr stark unterscheiden, so wird zwar ein sogenanntes Molekülorbital (MO) gebildet, das aber einem Atomorbital (AO) des stärker elektronegativen Atoms sehr ähnlich ist. Im Extremfall – z.B. bei der Reaktion eines Alkalimetalls mit einem Halogen – tritt ein vollständiger Übergang

eines Elektrons ein, und es wird gar kein MO – dass heißt gar kein gemeinsames Elektronenpaar – gebildet, sondern es entstehen positiv und negativ geladene Ionen.



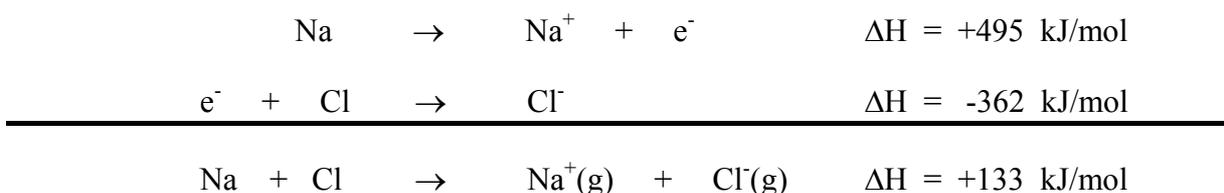
Dabei entsteht zunächst ein Ionenpaar, welches auf weitere Ionen starke Anziehungskräfte ausübt, die räumlich nach allen Seiten wirken (also nicht gerichtet sind), so dass die positiven Ionen sich möglichst allseitig mit negativen Ionen umgeben, und umgekehrt. Die Ionenpaare bleiben deshalb nicht als Moleküle erhalten, sondern es kommt zur Bildung eines Ionenkristalls.

Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut sind, besitzen im allgemeinen gewisse typische Eigenschaften: Es sind Festkörper von hohem Schmelzpunkt, die in Lösung oder als Schmelzen den elektrischen Strom leiten; sie sind meist spröde und – wenn auch ab und zu nur in sehr geringem Maß – in polarem Lösungsmittel löslich. Dies sind aber die Eigenschaften typischer **Salze**, so dass wir die beiden Begriffe einander gleichsetzen können: **Salze sind Ionenverbindungen**. Diese Salzeigenschaften beruhen alle auf dem Vorhandensein von Ionen (Schwerflüchtigkeit als Folge der hohen Gitterkräfte; Leitfähigkeit durch bewegliche Ionen; Löslichkeit hauptsächlich dank der Solvation der elektrisch geladenen Gitterbausteine). Bei typischen Salzen wie den Alkalihalogeniden oder den Erdalkalioxyden beeinflussen sich die Elektronenhüllen der Ionen im Kristall nicht, und die Ionen können als **diskrete kugelförmige Partikeln** betrachtet werden. Es existieren indessen auch alle Übergänge zwischen Ionenbindung und (unpolarer) Kovalenzbindung; die quantitative Behandlung salzartiger Stoffe mittels des „Ionenmodells“ liefert jedoch auch dann befriedigende Ergebnisse, wenn die Bindung in den Kristallen nicht rein ionisch ist.

Der Beweis dafür, dass feste Salze tatsächlich aus diskreten Ionen bestehen, kann durch Analyse von Röntgendiagrammen solcher Kristalle erbracht werden. Es zeigt sich dabei, dass beispielsweise ein NaCl-Kristall aus Partikeln mit insgesamt 10 bzw. 18 Elektronen aufgebaut ist, d.h. aus Na⁺- und Cl⁻-Ionen besteht. Man sieht deutlich, dass die Elektronendichte zwischen den Gitterbausteinen praktisch auf Null absinkt.

Die Bildung eines festen Salzes aus zwei Elementen ist ein recht komplizierter Vorgang. Zum besseren Verständnis kann man ihn in eine Reihe von Teilschritten zerlegen, die zwar über den eigentlichen Reaktionsmechanismus nichts aussagen, jedoch besonders das Verständnis der Energiebilanz ermöglichen. Aus diesem Modell wird klar, dass bevor ein Metall und ein Nichtmetall überhaupt miteinander reagieren können, aus den Elementen freie Atome entstehen müssen. Sowohl die Überführung des Metalls in den Dampfzustand wie die Trennung von Nichtmetall-Molekülen benötigt je einen gewissen Energieaufwand. Die Bildung positiver Ionen geschieht ebenfalls unter Energieaufwand (Ionisierungsenergie); bei der Bildung einfach negativ geladener Ionen (z.B. Halogenid-Ionen) wird hingegen Energie frei. Die Bildung mehrfach negativ geladener Ionen (z.B. O²⁻) erfordert jedoch wieder einen beträchtlichen Energieaufwand.

Sämtliche positive sowie die mehrfachgeladenen negativen Ionen sind also **energiereicher** und somit weniger stabil als die entsprechenden Atome. Für die Bildung freier Na⁺- und Cl⁻-Ionen muss zum Beispiel insgesamt eine Energie von 133 kJ/mol aufgewendet werden:



Die beiden Ionen mit “Oktett-Konfiguration” wurden also nur unter Energieaufwand erzeugt.

Es ist somit nicht richtig, von einer „Tendenz zu Erreichung des Oktetts“ zu sprechen, weil dieser „Tendenz“ nicht von selber stattfinden kann. Durch die Bildung von zunächst Ionenpaaren und schließlich von Ionenkristallen wird aber eine beträchtliche Coulomb-Energie frei. Diese **Gitterenergie** (im Falle von NaCl -766 kJ/mol) übertrifft die zur Bildung von Ionen aus den Atomen nötige Energie in einem ganz erheblichen Maße. **Sie** ist also die Ursache für das Zustandekommen einer Bindung zwischen den Gitterbausteinen salzartiger Stoffe. Es ist die Gitterenergie, die letztendlich die Ursache für den stark **exothermen** Verlauf vieler Reaktionen von Metallen mit Nichtmetallen bildet – nicht das Erreichen der Edelgaskonfiguration der einzelnen Ionen.

Die hohe Gitterenergie des Ionenkristalls erklärt auch warum zum Beispiel aus Ca und F nicht Ca^+F^- entsteht, was durchaus energetisch günstiger wäre als die Atome und somit auch stabiler sein müsste. Eine erhöhte Gitterenergie von CaF_2 kommt jedoch wegen der doppelten Ladung von Ca^{2+} -Ionen zustande, obwohl Energie aufgewendet werden muss, um aus Ca^+ Ca^{2+} zu erzeugen.

Die Gitterenergie kann etwas genauer beschrieben werden: Nähern sich zwei entgegengesetzte Ladungen e bis zum Abstand r , so sinkt ihre potentielle Energie (wegen der Coulomb-Anziehungskraft, $F = e^2/r^2$) um $V = e^2/r$. Mit wachsender Annäherung der beiden Ionen steigt jedoch die gegenseitige Abstoßung der Elektronenhülle sehr stark an. Die **effektive** Energie eines Ionenpaares wird somit durch die Summe von Anziehung und Abstoßung gegeben und zeigt bei einem bestimmten Abstand, r_0 ein Minimum.

Aus dem Verlauf der Energiekurve wird deutlich, dass die potentielle Energie des Ionenpaares im Gleichgewichtsabstand (r_0) in guter Näherung durch den Term e^2/r allein wiedergegeben wird. Bei diesem Abstand spielt die Abstoßung noch keine entscheidende Rolle. Die Gitterenergie beträgt für ein Ionenpaar Na^+Cl^- mit dem Kernabstand 238 pm -584 kJ/mol, denn nach den Gesetzen der Elektrostatik verhält sich eine kugelförmige Ladung wie eine sich im Kugelmittelpunkt befindliche Punktladung. Durch Addition dieser Energie zur Energie, welche aufzuwenden ist, um freie, gasförmige Na^+ - und Cl^- -Ionen aus den Atomen zu erhalten (133 kJ/mol) bekommt man die bei der Bildung eines solchen Ionenpaares insgesamt freiwerdende Energie: -451 kJ/mol. Das Ionenpaar ist also um 451 kJ/mol **stabiler** als ein Na- und ein Cl-Atom zusammengenommen; verglichen mit den einzelnen gasförmigen Na^+ - bzw. Cl^- -Ionen ist es sogar um -584 kJ/mol stabiler.

Beim Verdampfen eines Salzes bilden sich deshalb keine einzelnen freien Ionen (es sei denn die Temperatur ist sehr hoch wie in einer Leuchtgasflamme) sondern stets Ionenpaare oder sogar noch größere Assoziate. Zur exakten Berechnung der Gitterenergie eines dreidimensionalen Ionenkristalls müssen die Coulomb-Energie und die Abstoßungsenergie der Elektronenhüllen bekannt sein. Hier wollen wir jetzt versuchen dies für ein einzelnes Ion zu tun.

Ein Ion in einem Ionenkristall steht unter dem Einfluss aller übrigen Ionen. Zu seiner potentiellen Energie tragen also die Wechselwirkung mit sämtlichen anderen Ionen bei. In der NaCl-Struktur, beispielsweise, ist nun ein Na^+ -Ion von 6 Cl^- -Ionen im Abstand von r_0 umgeben; es folgen dann in der Reihenfolge wachsenden Abstandes 12 Na^+ -Ionen im Abstand $r_0 \cdot \sqrt{2}$, 8 Cl^- -Ionen im Abstand $r_0 \cdot \sqrt{3}$, 6 Na^+ -Ionen im Abstand $2 \cdot r_0$, 24 Cl^- -Ionen im Abstand $r_0 \cdot \sqrt{5}$, usw.

Die potentielle Energie eines einzelnen Ions setzt sich aus den Beiträgen aller anderen Ionen zusammen, wobei der Beitrag der Na^+ -Ionen ein positives Vorzeichen erhält (Abstoßung). Insgesamt wird die Coulomb-Energie also durch eine Summe wiedergeben:

$$V = -\frac{6e^2}{r_0} + \frac{12e^2}{r_0 \cdot \sqrt{2}} - \frac{8e^2}{r_0 \cdot \sqrt{3}} + \frac{6e^2}{2 \cdot r_0} - \frac{24e^2}{r_0 \cdot \sqrt{5}} + \dots$$

$$= -\frac{e^2}{r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Der Ausdruck in Klammern strebt dem Wert 1.748 zu (Reihenentwicklung), und wird **Madelung-Konstante** genannt. Diese Madelung-Konstante hängt nur von der Gitterstruktur ab. D.h. jedes Salz, das wie NaCl aufgebaut ist, hat dieselbe Madelungkonstante (und für jede Kristallstruktur gibt es eine eigene Madelung-Konstante). Nur der r_0 -Abstand zwischen den Ionen ändert sich. Die Coulomb-Energie eines beliebigen Ionenpaars lässt sich folgendermaßen schreiben: $V = -M \cdot (e^2/r_0) \cdot (Z_+ \cdot Z_-)$, wobei Z_+ und Z_- die Ladungen der beiden Ionen bedeuten. M ist selbstverständlich die jeweilige Madelung-Konstante. Dies wäre die anziehende Energie.

Die abstoßende Energie ist weniger leicht zu berechnen. Hier soll nur angedeutet werden, dass man ein Abstoßungspotential der Form $1/r^n$ annimmt. Im Gleichgewichtsabstand wird die gesamt potentielle Energie dann lauten:

$$V_G = -N \frac{M e^2}{r_0} (Z_+ \cdot Z_-) \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

und weil n gewöhnlich einen Wert um 10 besitzt, ist die Gitterenergie um rund 10% kleiner als die Anziehungsenergie allein.

Halten wir aber fest:

Die Gitterenergie stabilisiert den Ionenkristall und ermöglicht die stark exotherme Bildung von Salzen aus ihren Elementen. Sie ist um so größer, je kleiner r_0 und je höher geladen (Z) die Ionen des Kristalls sind.

Man könnte nun meinen, dass bei der Bildung von Ionenverbindungen jedes Atom eine höchstmögliche Ladung zu erreichen sucht. Da die Ionisierungsenergie jedoch sehr stark zunimmt, wenn Elektronen der zweitäußeren Schale vom Atom entfernt werden und die Elektronenaffinität für die Bildung mehrfach negativ geladener Ionen sehr stark positiv ist, wird die maximale positive Ladung eines Ions durch die Zahl der **Valenzelektronen** begrenzt, während die maximale Ladung negativer Ionen durch die Anzahl unbesetzter oder einfach besetzter Atomorbitale des Atoms bestimmt wird.

Die Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe sowie der Nebengruppe 3 bilden deshalb nur edelgasähnliche Ionen, während die Halogene nur Ionen der Ladung -1 , die Chalkonene nur Ionen der Ladung -2 bilden. Die Übergangselemente der Nebengruppe 4 bilden ebenfalls meist Ionen mit Edelgaskonfiguration; bei den Elementen Gallium, Indium, Thallium und Germanium, Zinn, Blei treten neben Ionen mit abgeschlossenen und aufgefüllten d-Zuständen auch Ionen auf, die noch 2 s-Elektronen in der äußeren Schale besitzen (z.B. Tl^+ , Sn^{2+} , usw.) Es gibt eine Korrelation zwischen Gitterenergie, Bindungsstärke und physikalischen Eigenschaften wie Härte, Schmelzpunkt, thermische Ausdehnung und Kompression, usw.

Zur Namengebung von Ionen und Salze.

Zur Benennung von Kationen ergänzt man den Elementennamen einfach durch den Zusatz „Ion“. Ionen mancher Elemente treten mit unterschiedlicher Wertigkeit auf, was man in dem Namen berücksichtigen kann.

Bei Anionen kommt die negative Ladung des Ions durch die Endsilbe $-id$ oder $-at$ zum Ausdruck.

Die Stoffmenge mol lässt sich auf Salze und Ionen ausdehnen, in dem man von der Salzformel ausgeht: 1 mol NaCl, z.B. entspricht der Summe der relativen Atommassen in Gramm, für NaCl bzw. MgCl₂ sind dies:

	Na	23 g		Mg	24.3 g
+	Cl	35.5 g	+ 2×	Cl	71.0 g
		NaCl			MgCl ₂
		58.5 g			95.3 g

Die Ionenmassen gleichen den Elementenmassen wegen der geringen Masse der Elektronen.

Die metallische Bindung.

Metallische Stoffe sind – ebenso wie die Salze – durch eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften charakterisiert: **Hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit** auch im festen Zustand, plastische Verformbarkeit und Metallglanz. Wir haben gesehen, dass die Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe (abgesehen vom Wasserstoff) sowie die Übergangselemente alle Metalle sind, d.h. etwa $\frac{3}{4}$ aller Elemente sind Metalle.

Die Atome der metallischen Elemente besitzen wenige Valenzelektronen und die äußeren Unterschalen sind immer s- und d-Schalen. Ihre Ionisierungsenergien sind stets klein (< 10 eV) was wiederum bedeutet, dass die Anziehung der Valenzelektronen durch den vom Rumpf der Elektronen zum Teil abgeschirmten Kern nur gering ist. Diese Modellvorstellung lässt sich sehr gut mit der hohen elektrischen Leitfähigkeit in Übereinstimmung bringen, weil diese Leitfähigkeit auf das Vorhandensein freier Elektronen schließen lässt. Zur Erklärung der Metalleigenschaften wurde bereits zu Anfang des 20. Jahrhunderts ein Modell entwickelt, nach welchem ein Metallkristall aus **positiven Ionen** besteht, während die Valenzelektronen darin nach der Art von Gaspartikeln frei beweglich sind. Man redet von **Elektronengas**. Da in einem solchen Kristall oft nur einerlei Gitterbausteine vorhanden sind (und nicht positiv und negativ geladene Ionen ganz unterschiedlicher Größe, wie in Salzen) werden viele Metalle relativ hochsymmetrische Kristallstrukturen aufweisen (kubische und hexagonale dichteste Kugelpackung, kubisch innenzentrierte Struktur). Bei der Verformung können dichtest gepackte Kugelschichten übereinander gleiten, ohne dass der Zusammenhalt verloren geht, weil die einzelnen Ionen ja zwischen einander gleiten und alles im Elektronensee – oder –Gas eingetaucht ist.

Ganz anders würde es aussehen, wenn gleichartig geladene Ionen übereinander zu liegen kämen, denn dann würde es eine Coulomb-Abstoßung geben und der Zusammenhalt würde verloren gehen. Eine plastische Verformung ist somit in Metallen – im Gegensatz zu den Salzen – möglich.

Nach dem bis jetzt gesagten ist die eigentliche metallische Bindung eine Folge der starken **Delokalisierung** der **Valenzelektronen**, die sich hier nicht nur über mehrere Atomrümpfe bewegen, sondern innerhalb des ganzen Kristalls frei beweglich sind. Wir fassen somit die Metalle als dreidimensionales Elektronengas auf.

Alle Valenzelektronen sind im Raum völlig gleichmäßig delokalisiert. Es sind also neben den delokalisierten keine lokalisierten Valenzelektronen vorhanden, die direkte atomare Bindungen bilden könnten. Weil das Elektronensystem über den gesamten Kristall delokalisiert ist (mit einer sehr hohen Anzahl von Gitterpunkten), werden die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen besetzten Zuständen derart gering, dass die einzelnen Orbitale nicht mehr unterscheidbar sind und dadurch ein mehr oder weniger breites Band von nahezu unendlich vielen Energieniveaus bilden. Als Folge dieser „Auffächerung“ der

diskreten Energieniveaus werden Energiebänder geformt und zwar durch Kombination der Atomorbitale aller Elektronen. Schaut man ganz genau hin, muss man allerdings feststellen, dass die delokalisierten Elektronen nicht völlig frei beweglich sind, da sie sich im elektrischen Feld aller Atomrümpfe bewegen. Der Vergleich mit einem Gas trifft daher nicht ganz zu. Die Energiedifferenz zwischen zwei Energiebändern hängt von den Energiedifferenzen zwischen den ursprünglichen Atomorbitalen und dem Abstand der Atome im Kristall ab. Unter Umständen (wenn die Energiedifferenzen zwischen den ursprünglichen Atomorbitalen nicht allzu groß sind und die Atome genügend nahe beisammen sind im Kristall), kann eine gewisse Überlappung der Bänder eintreten. Die Bandbreite hängt dabei nicht etwa von der Anzahl der Atome im ganzen Kristall ab, sondern vom Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomorbitalen des Bandes. So ergeben z.B. höhere Energiezustände wegen der größeren räumlichen Ausdehnung der Wolken breitere Bänder. Mit abnehmendem Atomabstand wird die Verbreiterung immer größer, bis sich schließlich die einzelnen Bänder überlagern.

Ebenso wie die Elektronen in den Atomen nur diskrete Energiezustände besetzen, können auch die Elektronen im Metallgitter nur in den durch die Energiebänder charakterisierten Zuständen existieren. Zwischen den Bändern befinden sich verbotene Bänder. Das Energiebanddiagramm eines Kristalls gleicht damit in gewisser Weise dem Energiediagramm von Atomen (oder Molekülen).

Die Abbildung zeigt das Bandendiagramm eines metallischen Leiters, z.B. Natrium. Die inneren Bänder (1s, 2s, 2p) sind vollkommen gefüllt, d.h. sie enthalten die nach dem Pauli-Prinzip überhaupt mögliche Anzahl von Elektronen. Die höheren Bänder, aus den 3s- bzw. 3p-Atomorbitalen entstanden, sind hingegen nur halb gefüllt bzw. ganz leer. Innerhalb der gefüllten Bänder ist auch beim Anlegen einer äußeren Potentialdifferenz (Spannung) keine Verschiebung der Elektronen möglich, da alle Energieniveaus besetzt sind. Weil sehr viel Energie benötigt wird, um die verbotene Zone zu überschreiten, ist auch kein Übergang in höhere Zustände möglich. Im halbgefüllten 3s- dem sogenannten Valenzband dagegen, sind noch unbesetzte Elektronenzustände vorhanden. Weil zudem bereits bei dem im Kristall tatsächlich beobachteten Kernabstand eine beachtliche Überlagerung mit dem nächsthöheren, nicht besetzten Band, dem Leitungsband, auftritt, können Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband übergehen. Den 3s-Elektronen stehen somit sehr viele Energiezustände zur Verfügung, so dass beim Anlegen einer Spannung freie Bewegung der Elektronen und damit elektrische Leitfähigkeit möglich ist. Bei den Erdalkalimetallen – bei denen das Valenzband völlig besetzt ist – tritt eine noch stärkere Überlappung zwischen Valenz- und Leitungsband auf, so dass auch diese Elemente den Charakter von Metallen besitzen.

Sie sehen an diesem Beispiel, wie die Eigenschaft eines Metalls – als makroskopischer Körper – sich von der eines Metallatoms unterscheidet. Stellt man sich vor, man könnte eine Spannung über ein Atom anlegen, kein Strom würde fließen, weil die Elektronen sich alle in diskreten Zuständen befinden würden, und zu viel Energie aufgewendet werden müsste, um ein Elektron in einen höheren Zustand zu befördern. Bei zwei – oder drei – oder zehn Metallatomen würde sich daran nicht viel ändern, aber bei 100 bis 500 Atomen wird eine Bandenstruktur allmählich sichtbar, und erst ab dann zeigt das Element die makroskopischen Eigenschaften, die wir normalerweise mit dem Wort „Metall“ verbinden.

An Hand von dieser Bandenstruktur können wir jetzt auch erklären, was Leiter, Halbleiter und Isolatoren von einander unterscheiden – und wir können andeuten, was die Halbleiter zu den wichtigsten Elementen der Elektronikindustrie macht.

Ein metallischer Leiter ist offenbar dadurch gekennzeichnet, dass sich Valenz- und Leitungsband teilweise überlagern. Bei Isolatoren sind Valenz- und Leitungsband durch eine breite „verbotene“ Energiezone getrennt; diese Zone ist zu groß, als dass sie von Elektronen ohne besonders starke Anregung überschritten werden könnte.

Bei den sogenannten Halbleitern ist das Valenzband ebenfalls durch ein verbotenes Energieband getrennt, welches jedoch viel schmaler ist als bei den Isolatoren. Bei Zimmertemperatur ist nun die thermische Energie der Elektronen viel zu klein, um eine Anregung zum Leitungsband zu ermöglichen; erhöht man aber die Temperatur, so werden einige Elektronen im Valenzband das relativ schmale verbotene Band „übersteigen“ und ins Leitungsband übergehen können. Dadurch werden dann gleichzeitig im Valenzband einige Energieniveaus frei, so dass auch hier eine gewisse Beweglichkeit der Elektronen möglich wird. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung wird dann eine gewisse Leitfähigkeit festzustellen sein, welche mit zunehmender Temperatur stark wächst. Bei metallischen Leitern sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur, weil die stärkere thermische Bewegung der Atomrümpfe zu häufigeren Zusammenstößen zwischen Atomrümpfen und Elektronen führt, was die Leitfähigkeit herabsetzt. Bei anderen Halbleitertypen beruht die Leitfähigkeit auf dem Vorhandensein von **überschüssigen Elektronen** oder von **Elektronenleerstellen (Löcher)**. Sind beispielsweise im Siliziumgitter einzelne Arsen-Atome eingebaut, so besitzen diese **überschüssige** Elektronen, die vom As-Rumpf nur relativ schwach angezogen werden. Um solche Elektronen ins Leitungsband zu überführen, wird deshalb weniger Energie benötigt als zur Anregung der viel fester gebundenen Valenzelektronen der Si-Atome. Im Energiebandmodell kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass die überschüssigen Elektronen energiereicher sind als die Elektronen im Valenzband, jedoch unmittelbar unterhalb des Leitungsbandes liegen. (Weil die „Donator-Atome“, in diesem Falle As, im Kristall an gewissen Punkten lokalisiert sind, müssen auch die „Donator-Niveaus“ lokalisiert sein und müssen als diskrete Zustände und nicht als Band dargestellt werden). Bei solchen **n-Halbleitern** steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ebenfalls stark an.

Wenn aber in einem Silizium- oder Germanium-Kristall einige Atome durch Aluminium- oder Indium-Atome ersetzt werden, so treten „Elektronenleerstellen“ (Löcher) auf. Um vier Kovalenzbindungen bilden zu können, kann ein solches Fremdatom ein Elektron von einem Si-Atom übernehmen und wird dadurch selbst negativ geladen, während um das benachbarte Si-Atom ein positives Loch (oder Elektronenleerstelle) entsteht. (f) zeigt das Energieband-Diagramm eines solchen **p-Halbleiters**. Wenig oberhalb des Valenzbandes befindet sich ein Akzeptor-Niveau, das durch die Bindungsenergie zwischen negativ geladenem Fremdatom und positiver Elektronenleerstelle entsteht. Weil das nicht völlig gefüllte Akzeptor-Niveau nur wenig energiereicher ist als das Valenzband, ist ein leichter Übergang vom Valenzelektron ins Akzeptorniveau möglich (die Elektronenleerstelle verschiebt sich im Kristall), so dass dann auch im Valenzband unbesetzte Energieniveaus vorhanden sind und dadurch ebenfalls eine gewisse elektrische Leitfähigkeit ermöglicht wird.

Über p-n Grenzflächen entstehen Dioden, Transistoren, usw.

Die Atombindung.

Hier soll die Oktett-Regel wieder Einsatz finden. Wo es bei den Ionenbindungen jedoch darum ging, Elektronen von einem Atom zum anderen zu verschieben, damit eine volle Edelgasschale entstünde, geht es jetzt darum, dass zwei Atome sich ein Elektronenpaar **teilen**, damit sie beide zu einer Edelgaskonfiguration kommen. Nach der von **Lewis** 1916 entwickelten Vorstellung vermag **ein Elektronenpaar, das zwei Atomen gemeinsam angehört, eine Bindung** zwischen diesen Atomen zu bewerkstelligen. Man spricht in diesem Fall von **Atombindung, Kovalenzbindung oder Elektronenpaar-Bindung**.

Sehr häufig entstehen aus solchen aneinander gebundenen Atomen Gebilde, die aus einer begrenzten Zahl von Atomen bestehen – also ganz anders als bei den Kristallen – und als individuelle Einheit existieren können. Wir nennen diese Einheiten Moleküle. Die Paarung der Elektronen ist eine Folge des Pauliprinzips, denn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen im Gebiet zwischen zwei Atomkernen ist nur dann relativ groß, wenn die zwei

Elektronen antiparalleler Spin haben. Obwohl die Gleichsetzung einer Bindung mit einem zwei Atomen angehörenden Elektronenpaar eine nur beschränkt gültige Vorstellung ist und die Elektronen eines Moleküls ebenso ununterscheidbar sind wie die Elektronen eines Atoms (und in ihrer Zuordnung zu bestimmten Bindungen deshalb willkürlich sein muss), vermag das Lewis-Modell ein sehr großes Tatsachenmaterial zu ordnen. Es ist heute noch in weitergehendem Maß die alltägliche Sprache des Chemikers.

Beim Aufstellen von Lewis-Formeln müssen einige Regeln beachtet werden. So zeigt sich, dass die äußerste Schale (die Valenzschale) der Atome in den meisten Molekülen abgeschlossen ist und im Falle von Wasserstoff zwei, im Falle von anderen Atomen acht Elektronen enthält: Edelgasregel. Diese Regel gilt streng allerdings nur für Wasserstoff und die Atome der zweiten Periode. Die Bindungszahl – die Anzahl Bindungen, die ein Atom eingehen kann – wird dann durch die Zahl einfach besetzter Orbitale in der Valenzschale bestimmt. So sind Wasserstoff und die Halogene einbindig, denn es fehlt nur ein einziges Elektron zur Edelgaskonfiguration. Sauerstoff und Schwefel sind zweibindig, Stickstoff und Phosphor dreibindig und Kohlenstoff vierbindig.

Vielfach treten jedoch auch andere Bindungszahlen auf, z.B. dann, wenn ein Atom ein paar Elektronen zur Ausbildung einer Bindung zur Verfügung stellt, wie etwa das N-Atom im Ammoniak (NH_3) wenn dieses ein Proton bindet und zu einem NH_4^+ -Ion wird. Früher hat man in solchen Fällen von Dativen Bindungen gesprochen, weil aber kein Unterschied zu den gewöhnlichen kovalenten Bindungen besteht, hört dieser Sprachgebrauch langsam auf.

Beispiele von einfachen Lewis-Formeln.

Bei Elementen, die unbesetzte d-Orbitale besitzen, die an einer Bindung beteiligt sein können, kann das Oktett auch überschritten werden, so dass in der Valenzschale mehr als acht Elektronen vorhanden sind. Da erst die dritte Schale (M) auch d-Orbitale enthält, tritt dies nur bei Elementen der dritten oder höheren Periode auf und dann **ausschließlich** bei **Nichtmetallen** in höheren Oxidationszahlen oder in Komplexen von Übergangsmetallen.

Beispiele davon sind PF_5 (PF_3 wäre normal) und SF_6 (SF_2 wäre normal).

Wie kann man sich das Zustandekommen einer Bindung vorstellen? Es ist zweckmäßig, vor der wellenmechanischen Behandlung der Kovalenzbindung ein anschauliches Bild vom Zustandekommen einer solchen Bindung zu machen. Dies soll im folgenden am Beispiel des Wasserstoffmoleküls geschehen: Nähern sich zwei Wasserstoffatome einander immer mehr, so beginnen sich die Ladungswolken der beiden Atome zu durchdringen (zu überlappen), wobei beide Kerne (Protonen) anziehende Kräfte auf die Elektronen ausüben. Ein Elektron, das ursprünglich nur unter der anziehenden Wirkung „seines“ Kerns stand, gerät damit auch unter die Wirkung des anderen Kerns, und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es sich auch in der Nähe des zweiten Kerns aufhält, wird mit zunehmender Näherung der Kerne immer größer. Schließlich entsteht eine einzige Wolke, die beide Kerne umhüllt. Die Ladungsdichte (die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen) ist zwischen den beiden Kernen größer und bewirkt den Zusammenhalt des Moleküls. Dieser Zustand entspricht einem Energieminimum: Um die Kerne noch näher aneinander zu bringen, müsste die kinetische Energie der Elektronen stark erhöht werden, da sie auf einen kleineren Raum zusammengedrängt würden, und außerdem würde die gegenseitige Abstoßung der Kerne immer stärker wirksam. Andererseits müsste aber zur Trennung der Kerne (zur Vergrößerung des Abstandes zwischen ihnen) Energie aufgewendet werden, da Arbeit gegen die anziehende Wirkung der negativen Ladung auf die Kerne geleistet werden muss.

Die Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen kann durch Energiezufuhr getrennt werden. Erhitzt man z.B. Wasserstoff auf einige $1000\text{ }^\circ\text{C}$, so bekommen die Moleküle so viel kinetische Energie, dass sie bei einem Zusammenstoß auseinanderbrechen können und wieder Einzelatome entstehen. Die Energie, die zur Trennung der Bindung aufzuwenden ist, nennt man **Dissoziationsenergie**. Sie beträgt für die H – H-Bindung 436 kJ/mol . Bei der Bildung

von H₂-Molekülen werden umgekehrt 436 kJ/mol frei. [Die **Ionisierungsenergie** des Wasserstoffatoms ist 13.6 eV oder 1312 kJ/mol].

Im Wasserstoffmolekül sind die beiden Elektronenwolken der Atome zu einer einzigen, den beiden Protonen gemeinsamen Wolke verschmolzen. Das entsprechende Orbital – Molekülorbital oder MO – müsste sich aus beiden Atomorbitalen, AOs aufbauen lassen. Die mathematische Behandlung des Systems wird aber durch die Tatsache, dass sich die Elektronen jetzt im bizenrischen Feld zweier Kerne und nicht mehr im kugelsymmetrischen Feld eines einzigen Kerns bewegen, ebenso erschwert wie beim Heliumatom, wo zwei Elektronen sich um einem Kern bewegen, wobei die Kugelsymmetrie auch verloren gegangen ist. Die Molekülorbital-Methode (MO-Verfahren) geht auf Hund und Mulliken zurück.

Man baut die Molekülorbitale im Prinzip aus allen AOs auf, so dass bei mehratomigen Molekülen **polyzentrische** „delokalisierte“, über mehr als zwei Atome ausgedehnte Molekülorbitale entstehen. Die MO-Näherung liefert für die Moleküle ein dem Energieschema der Atome vergleichbares Schema der Orbitalenergien, das mit den experimentell bestimmbaren Energiedifferenzen zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen der Moleküle korreliert werden kann. Wenn die MO ähnlich wie bei den verschiedenen Atomen unter Beachtung vom Pauliprinzip und von der Hundschen Regel mit Elektronen aufgefüllt werden, erhält man die Elektronenkonfiguration eines Moleküls. Dabei ist aber genauso wie im Atom zu beachten, dass die Elektronenkonfiguration eine **Möglichkeit** zur Beschreibung des Moleküls darstellt, aber **nicht direkt observierbar** ist, denn die Elektronen sind ununterscheidbar und machen auch in einem Molekül gebrauch von allen Orbitalen.

Das prinzipielle Vorgehen beim MO-Verfahren soll hier am einfachsten Beispiel eines Atomverbandes, des H₂⁺-Ions geschildert werden, wo nur ein Elektron um die zwei Kerne kreist. Vorausgeschickt sei, dass die beiden Protonen um eine Gleichgewichtslage schwingen, und zwar auch noch beim absoluten Nullpunkt (0 K), weil ein Ausfrieren der „Nullpunktschwingung“ unmöglich ist. Ein völliges Ruhen der beiden Protonen würde im Widerspruch zur Unschärferelation stehen, weil dann Ort und Impuls beliebig scharf gemessen werden könnte. Da aber die Protonen wegen ihrer viel größeren Masse eine wesentlich größere Trägheit haben als die Elektronen, können sie bei der wellenmechanischen Behandlung des H₂⁺-Ions **näherungsweise** als **ruhend** betrachtet werden. Diese Trennung von Kern- und Elektronenbewegungen wird oft als „Born-Oppenheimer-Näherung“ bezeichnet.

Wenn sich das Elektron des Wasserstoffmolekülions sehr nahe dem Proton A befindet, wird sein Zustand in guter Näherung durch die Funktion 1s_A (oder $\psi_{1s,A}$) beschrieben, die im wesentlichen als AO zu beschreiben wäre. Befindet sich aber das Elektron in der Nähe des Protons B, so wird sein Zustand durch die Funktion 1s_B beschrieben. Es erscheint darum plausibel, die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung durch die Summe der beiden Funktionen zu beschreiben:

$$\psi = 1s_A + 1s_B$$

Das durch diesen Ausdruck charakterisierte MO bestimmt die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Elektrons, oder anders ausgedrückt, die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem bestimmten Volumenelement, dV zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit lautet (Quadrat der Wellenfunktion):

$$(1s_A + 1s_B)^2 dV = (1s_A)^2 dV + (1s_B)^2 dV + 2 \cdot (1s_A) \cdot (1s_B) dV$$

In der Nähe des Protons A ist die Amplitude der Funktion 1s_B klein, und die Wahrscheinlichkeit, das Elektron dort anzutreffen, wird allein durch (1s_A)² bestimmt. Umgekehrt wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Protons B durch (1s_B)² bestimmt. Im Gebiet zwischen den beiden Protonen haben beide Amplitudenfunktionen eine gewisse Größe und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort ist durch den gesamten Ausdruck gegeben: die Summe

von $(1s_A)^2$ und $(1s_B)^2$ vermehrt um einen weiteren Term, der $2(1s_A)(1s_B)$ proportional ist. Somit verstärken sich die beiden Funktionen im Gebiet zwischen den beiden Protonen, es gibt eine erhöhte Wahrscheinlichkeit dafür, das Elektron zwischen den beiden Protonen anzutreffen.

Nun kann man sich natürlich auch vorstellen, dass man bei der Bildung des MO die beiden atomaren Funktionen voneinander subtrahiert: $1s_A - 1s_B$. Auch diese Möglichkeit entspricht unseren anfänglichen Überlegungen, denn auch so wird das Verhalten des Elektrons, wenn es sich in der Nähe des einen oder anderen Protons befindet, durch die Funktion $1s_A$ bzw. $1s_B$ allein beschrieben. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung wird in diesem Fall durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$(1s_A - 1s_B)^2 dV = (1s_A)^2 dV + (1s_B)^2 dV - 2 \cdot (1s_A) \cdot (1s_B) dV$$

Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Ausdrücken liegt im dritten Glied, das, wie vorhin erklärt wurde, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Gebiet zwischen den beiden Protonen bestimmt. Im Falle des MO, das durch Subtraktion der beiden AO gebildet worden ist, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort wegen dieses dritten Terms herabgesetzt, so dass dort das MO eine Knotenfläche senkrecht zur Verbindungsachse der Protonen zeigt: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist dort Null. Ein Elektron, das durch ein solches MO beschrieben wird, hält sich im „bindenden“ Gebiet praktisch nicht auf und ist energiereicher als im H-Atom. Ein solches MO wird antibindend genannt und mit einem Stern (*) bezeichnet.

Die beiden für das H_2^+ -Molekülion möglichen MO werden also durch lineare Kombination der beiden AO gebildet – Man spricht von der LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals). Die Addition der beiden atomaren Funktionen liefert ein bindendes MO mit erhöhter Ladungsdichte zwischen den beiden Protonen, während die Subtraktion oder antisymmetrische Kombination der AO, ein antibindendes MO liefert, das zwischen den Protonen eine Knotenfläche besitzt.

Die Bildung von bindenden und antibindenden MO durch Addition bzw. Subtraktion von AO ist für die MO-Methode charakteristisch; bei Systemen aus mehreren Atomen werden dann entsprechend mehrere AO linear kombiniert. Im Falle des H_2^+ -Ions sind die beiden MO bezüglich der Verbindungslinie der Protonen Zylindersymmetrisch. Solche Bindungen werden σ -Bindungen genannt; die MO werden mit σ bzw. σ^* bezeichnet.

Bei Molekülen mit mehreren Elektronen, also bereits beim Wasserstoffmolekül, wird die mathematische Beschreibung komplizierter, da die MO aus den Orbitalen zweier Elektronen gebildet werden müssen und weiter berücksichtigt werden muss, dass sich dann beide Elektronen sowohl in der Nähe des einen wie des anderen Protons aufhalten können. Dass sich aber auch das eine Elektron in der Nähe des anderen Protons bewegen kann. Wir werden auf diese Schwierigkeiten gar nicht eingehen, weil so wie in unserem Beispiel mit dem H_2^+ -Ion, wird die LCAO-Methode ebenfalls ein bindendes und ein antibindendes MO liefern. Das Schema stellt das Orbitalenergieschema des H_2 -Moleküls dar. Das bindende Orbital (Energetisch günstig) kann nach dem Pauli-Prinzip 2 Elektronen mit gepaartem Spin aufnehmen. Diese doppelte Besetzung des bindenden MO gegenüber dem H_2^+ -Ion bedeutet eine Verstärkung der Bindung gegenüber dem H_2^+ -Ion; wegen der Abstoßung zwischen den Elektronen ist aber die Dissoziationsenergie des H_2 -Moleküls nicht doppelt so groß wie beim H_2^+ -Ion.

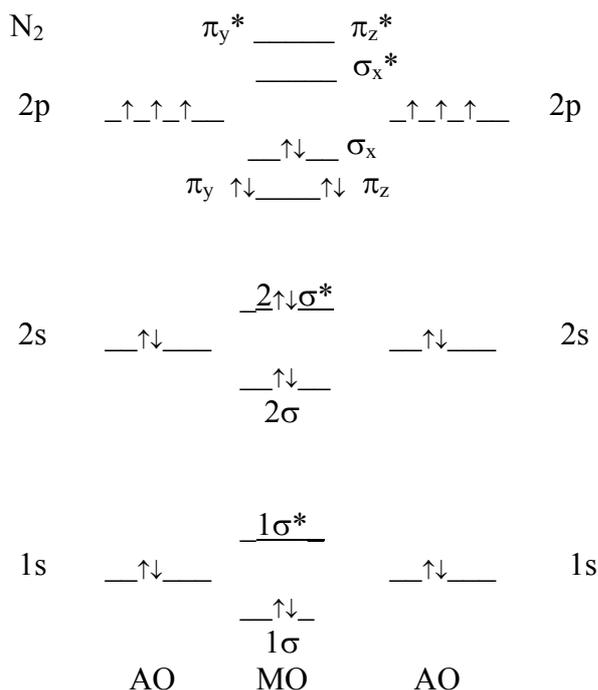
In einem hypothetischen He_2 -Molekül müssten sowohl das bindende wie das antibindende MO mit je 2 Elektronen besetzt sein. Das antibindende MO hebt aber die Wirkung des bindenden MO auf, so dass im Endeffekt keine Bindung auftritt: Ein He_2 -Molekül gibt es nicht ! Beim He_2^+ -Ion dagegen ist das antibindende MO nur mit einem Elektron besetzt, wodurch die Abstoßung nur halb so groß ist wie die Anziehung (bindendes MO). Dank dieser

Drei-Elektronen-Bindung kann das He_2^+ -Ion existieren. Es ist aber (schwache Bindung, Radikal, Ion) äußerst reaktiv.

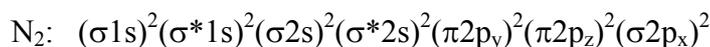
Betrachten wir die 2s-Elektronen, ist es klar, dass Li_2 (welches in geringer Konzentration in der Dampfphase auftritt) existieren kann, Be_2 dagegen nicht. Gehen wir aber zu den Elementen mit höherer Ordnungszahl kommen nicht nur s- sondern auch p-Orbitale für diese Bindungen in Frage. Wir haben schon gelernt, dass 2 s-Orbitale σ -Bindungen bilden. Nennen wir aber die Verbindungsrichtung zweier Kerne die x-Achse, könnten die beiden $2p_x$ -AO zu zwei MO kombiniert werden, die genauso wie bei der Kombination der s-Orbitale zylindersymmetrisch bezüglich der Kern-Kern-Achse sind, also als σ -MO bezeichnet werden müssen. Die symmetrische Kombination liefert ein bindendes, die antisymmetrische ein antibindendes MO.

Nun könnte natürlich auch die p_y - und p_z -AO der beiden Atome zu je zwei MO kombiniert werden. Die beiden p_y - und p_z -AO stehen senkrecht aufeinander und senkrecht zur Kern-Kern-Achse, so dass auf diese Weise MO entstehen, die bezüglich dieser Achse nicht zylindersymmetrisch sind und eine Knotenebene besitzen. Diese Knotenebene geht durch die Kern-Kern-Achse; sie ist die xz-Ebene für die aus den p_y -AO gebildeten MO bzw. die xy-Ebene für die aus den p_z -AO gebildeten MO. Solche nicht zylindersymmetrischen MO werden als π -Bindungen bezeichnet. Ebenso wie die $2p_y$ - und $2p_z$ -AO der Atome sind auch die beiden π -MO entartet.

Für N_2 wird das MO-Schema folgendermaßen aussehen:



Die Elektronenkonfiguration wird folgendermaßen geschrieben (wobei die 1s-Elektronen oft ganz weggelassen werden):



Insgesamt sind 8 bindende und 2 antibindende Valenzelektronen beteiligt (wenn wir die 1s-Elektronen weglassen); die **Bindungsordnung** ist $\text{BO} = (8 - 2)/2 = 3$.

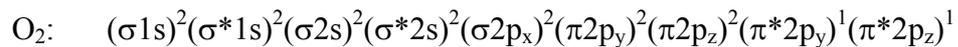
Die „Dreifachbindung“ entspricht der noch beträchtlich höheren Dissoziationsenergie (945 kJ/mol) und dem sehr kurzen Kern-Kern-Abstand (109 pm). Die gemäß der Lewis-Formel



vorhandenen beiden „einsamen“ Elektronenpaare (Engl.: lone pairs) entsprechen im MO-Modell den $\sigma 2s$ - bzw. $\sigma^* 2s$ -MO.

Wird das N_2 -Molekül ionisiert (Gasentladungsröhre) so entsteht ein N_2^+ -Ion mit geringerer Dissoziationsenergie (841 kJ/mol) und vergrößertem Kern-Kern-Abstand (112 pm).

Im O_2 -Molekül sind insgesamt 12 Valenzelektronen vorhanden. Die erhöhte Kernladung bewirkt, dass hier (wie auch im F_2 -Molekül) die $\pi 2p$ -MO energiereicher sind als das $\sigma 2p_x$ -MO, so dass die Elektronenkonfiguration folgendermaßen aussieht:



Gemäß der Hundschen Regel werden die beiden antibindenden $\pi^* 2p$ -MO mit je einem Elektron besetzt; neben einer σ -Bindung liegen also gewissermaßen zwei „halbe“ π -Bindungen vor. Das O_2 -Molekül ist deshalb ein **paramagnetisches Diradikal**. Diese Tatsache kann mit keinem anderen Modell so einfach erklärt werden. Die Dissoziationsenergie von 498 kJ/mol und der Kern-Abstand von 121 pm entsprechen der Bindungsordnung von $\text{BO} = (6 - 2)/2 = 2$.

Das O_2^+ -Ion, das nicht nur in Gasentladungsröhren, sondern auch in salzartigen Festkörpern wie $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ auftritt, ist ebenfalls paramagnetisch (ein $\pi^* 2p$ -MO ist noch besetzt), weil aber – im Gegensatz zum O_2 -Molekül – nur das eine antibindende MO besetzt ist, wird die Dissoziationsenergie größer (624 kJ/mol) und der Kernabstand kleiner (112 pm). Im O_2^- -Ion dagegen, sind beide antibindenden π^* -MO mit je zwei Elektronen besetzt, und die Bindungsordnung ist $\text{BO} = (6 - 4)/2 = 1$.

Ein Beispiel eines heteronuklearen Moleküls stellt das H – F-Molekül dar. Zur Überlappung (Linearkombination) mit dem 1s AO des H-Atoms eignet sich nur ein p-AO von Fluor (die Energien sind einigermaßen ähnlich). Die $2p_y$ - und $2p_z$ -AO von Fluor bilden keine MO; sie sind **nicht-bindend**.

Weil das $2p_x$ -AO von Fluor energieärmer (-günstiger) ist als das 1s-AO von Wasserstoff, trägt das $2p_x$ -Orbital des Fluors mehr zum MO bei als das 1s vom Wasserstoff und die bindenden Elektronen halten sich im Durchschnitt näher dem F-Kern auf. **Die Bindung wird dadurch polar**. Die beiden verbundenen Atome tragen eine positive bzw. negative **Partiellladung**.



Man erkennt, dass im Prinzip ein kontinuierlicher Übergang von der unpolaren Kovalenzbindung über die polare Kovalenzbindung bis zur Ionenbindung möglich ist. Im letzteren Fall bildet sich allerdings kein MO mehr.

Es soll aber hier nochmals betont werden, dass die bindende Wirkung doppelt besetzter MO auf rein elektrostatische Kräfte zurückzuführen ist: die Anziehungskräfte zwischen den Elektronen (deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Gebiet zwischen den Kernen sich erhöht) und den Kernen.

Mehratomige Moleküle.

Bei der Anwendung der MO-Methode auf mehratomige Moleküle muss zuerst die genaue Lage der Atomkerne bekannt sein. Die Elektronen werden dann auf die verschiedenen MO, die sich aus den AO der einzelnen Atomen durch Linearkombination aufbauen lassen, verteilt. **Die MO werden dabei durch Kombination von mehr als zwei AO erhalten und sind polyzentrisch, d.h. erstrecken sich zum Teil über das ganze Molekül.**

Als Beispiel soll zunächst das Wassermolekül dienen.

Für die MO-Bildung stehen die 1s-AO der beiden Wasserstoffatome sowie das 2s- und die drei 2p-AO des O-Atoms zur Verfügung. Die drei Atomkerne schließen einen Winkel von etwa 105° ein.

Bindende MO werden erhalten, wenn man zwei 1s-AO der H-Atome sowohl mit den 2s-AO als auch mit den 2p_x- und den 2p_z-AO des O-Atoms kombiniert. Da das 2p_x-AO des O-Atoms bezüglich seiner Knotenebene (die zugleich eine Spiegelebene des Moleküls darstellt) antisymmetrisch ist, müssen die beiden 1s-AO mit entgegengesetztem Vorzeichen addiert werden. Damit entstehen folgende bindende MO:

$$\begin{array}{rcl}
 \sigma_z & = & c_1 \cdot 2p_z + c_2 \cdot 1s + c_2 \cdot 1s \\
 \sigma_x & = & c_3 \cdot 2p_x + c_4 \cdot 1s - c_4 \cdot 1s \\
 \sigma_s & = & c_5 \cdot 2s + c_6 \cdot 1s + c_6 \cdot 1s
 \end{array}
 \quad \begin{array}{l}
 \uparrow \\
 | \text{ Energie nimmt zu} \\
 |
 \end{array}$$

Das 2p_y-AO des O-Atoms kann mit den 1s-AO der H-Atome nicht überlappen – es steht senkrecht zur Molekülebene – es bleibt somit nicht-bindend.

Da die Energie des 1s-AO von Wasserstoff höher ist als die Energie der 2p-AO des Sauerstoffs, sind die Faktoren (Koeffizienten) c₁ bzw. c₃ größer als c₂ bzw. c₄; mit anderen Worten, die beiden H-Atome tragen eine positive Partialladung, das Sauerstoffatom eine negative. Das H₂O-Molekül ist polar.

Als zweites Beispiel betrachten wir das Molekül Methan (CH₄). Es enthält insgesamt 8 Valenzelektronen, so dass vier bindende MO erforderlich sind. Diese MO lassen sich als Kombination der 1s-AO der Wasserstoffatome mit den 2s-, 2p_x-, 2p_y-, und 2p_z-AO des Kohlenstoffs erhalten. Am energieärmsten ist das aus dem 2s-AO des Kohlenstoffatoms mit je einem 1s-AO der Wasserstoffatome gebildete MO (σ_s). Die drei 2p-AO des Kohlenstoffes ergeben mit den 1s-AO der Wasserstoffatome drei energiereichere (energiegleiche, entartete) MO (σ_x, σ_y, σ_z) + antibindende MO.

Die bisher betrachteten MO erstrecken sich über alle Atome des Moleküls und sind polyzentrisch, es sind delokalisierte MO. Es gibt dann kein einzelnes Orbital, das einer bestimmten CH-Bindung gleichgesetzt werden kann. Diese Vorstellung widerspricht aber der chemischen Intuition. Um MO zu erhalten, die bestimmten Bindungen entsprechen, müssen die delokalisierten MO in andere MO transformiert werden, wobei sich die Gesamtelektronendichte und die Gesamtenergie nicht ändern dürfen. Dies ist deshalb möglich, weil die Gesamtheit der MO eines Moleküls rechnerisch ohne weiteres durch eine gleiche Zahl anderer MO ersetzt werden kann. Man kann die Transformation so durchführen, dass dabei lauter zweizentrische, lokalisierte MO entstehen. In bestimmten Fällen erhält man dabei auch MO, die auf ein einziges Atom beschränkt sind: nicht-bindende MO. Für das Methan erhält man auf diese Weise vier gleichwertige, an die Ecken eines Tetraeders gerichtete, lokalisierte MO.

Solche lokalisierten MO haben den Vorteil, dass sie die dem Chemiker geläufige Schreibweise der Lewis-Formeln beibehalten. Sie werden deshalb in der Literatur bevorzugt verwendet.

Man kann sich nun fragen, ob es nicht möglich wäre, die lokalisierten MO direkt aus den AO freier Atome zu konstruieren. Dies ist möglich. Nur müssen die tetraedrisch gerichteten Orbitale durch Kombination von einem 2s- und drei 2p-AO entstehen. Man redet von **sp³-Hybrid-Orbitalen**.

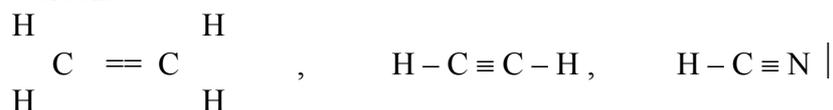
Wenn man dann je ein sp³-Hybrid-AO des C-Atoms mit dem 1s-AO eines H-Atoms kombiniert, erhält man die lokalisierte MO von Methan.

Die Bildung der Hybridorbitale, die **Hybridisierung**, ist also **kein physikalischer Vorgang**. Sie stellt vielmehr eine mathematische Umformung der 2s- und der 2p-AO dar mit dem Ziel,

AO zu erhalten, die **nachher** für die Bildung lokalisierter MO geeigneter sind als die Ein-Elektronen-AO $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -. Um es nochmals zu betonen: Hybrid-Orbitale sind nichts anderes als transformierte AO. Die zur Beschreibung des Methanmoleküls erforderlichen vier lokalisierten MO können also entweder durch Transformation delokalierter MO oder durch Linearkombination von sp^3 -Hybrid-AO mit dem $1s$ -AO der H-Atome erhalten werden. Nicht nur für Kohlenstoff, sondern auch für Stickstoff und Sauerstoff entsprechen solche Hybrid-AO der chemischen Intuition. Während beim Kohlenstoff alle Orbitale Bindungen eingehen, ist dies beim Stickstoff und Sauerstoff nicht der Fall. Ein (bzw. zwei) Orbitale bleiben dort mit einem Elektronenpaar besetzt. Ein Vergleich der Strukturen dieser Hydride zeigt, dass ein lone-pair mehr Platz benötigt als ein bindendes Elektronenpaar. Dieses Modell trägt den Namen : Elektronenpaar-Abstoßungsmodell oder Gillespie-Regel . Bei der Hybridisierung kann man selbstverständlich auch nur 2 $2p$ - mit dem $2s$ -Orbital kombinieren; es entsteht dann ein sp^2 -Hybrid-Orbital und ein Elektron befindet sich noch in einem $2p$ -Orbital. Führt man diesen Gedankengang weiter, ergibt sich die Möglichkeit einer sp -Hybridisierung, wobei 2 Elektronen noch in jeweils einem p -Orbital lokalisiert sind.

Doppel- und Dreifachbindungen.

In zahlreichen Molekülen liegen Bindungen vor, welche durch mehr als ein Elektronenpaar bewerkstelligt werden:



Sowohl Doppel- als auch Dreifachbindungen treten hauptsächlich bei den Elementen der **zweiten Periode** auf, denn bei den Atomen höherer Perioden sitzen die einfach besetzten AO (besonders p -Orbitale) an der Oberfläche größerer (voluminöser) Atomrümpfe und können sich wegen der gegenseitigen Abstoßung der Atomrümpfe weniger stark überlagern. Es gibt eine regelrechte **Doppelbindungsregel**: Die im Überlappungsgebiet erhöhte Ladungsdichte vermag bei Atomen der Perioden höher als 2 die Abstoßung zwischen den Atomrümpfen nicht mehr zu kompensieren.

In einer Verbindung wie z.B. Ethen, C_2H_4 (früher Ethylen) ist jedes C-Atom mit drei anderen Bindungspartnern verbunden. Man kann dies (bei Verwendung bizenrischer, lokalisierter MO) dadurch beschreiben, dass man für die drei Bindungen der C-Atome drei sp^2 -Hybrid-Orbitale wählt (die sich durch Kombinationen eines $2s$ - und zweier $2p$ -Orbitale eines Atoms erhalten lassen). Durch Überlappung zweier solcher sp^2 -Hybridorbitale erhält man eine zylindersymmetrische (σ) C – C-Bindung; die C – H-Bindungen werden durch Kombination der übrigen sp^2 -AO mit dem $1s$ -Orbital je eines H-Atom dargestellt. Bei jedem C-Atom verbleibt aber noch ein viertes Valenzelektron, ein $2p_y$ -Elektron. Durch Überlappung dieser beiden $2p_y$ -Orbitale kommt die zweite Bindung der Doppelbindung, eine π -Bindung zustande. Im Ethin, C_2H_2 (früher Acetylen) wären die C-Atome gemäß diesen Überlegungen durch eine σ -Bindung (Überlagerung zweier sp -Hybrid-AO) und durch π -Bindungen (Überlagerung der beiden p_y - bzw. p_z -Orbitale) verbunden.

Nach dieser Darstellung bestehen Mehrfachbindungen somit aus zwei verschiedenen Bindungstypen: einer σ -Bindung und einer oder zweier π -Bindungen.

Mesomerie und Aromatizität.

Eine Auftrennung der Orbitale in **lokalisierte σ -** und **delokalisierte π -Orbitale** erweist sich bei zahlreichen organischen Molekülen mit **konjugierten Doppelbindungen** (zwei Doppelbindungen, zwischen welchen sich eine Einfachbindung befindet) zweckmäßig. Das einfachste Beispiel eines solchen Systems ist 1,3-Butadien.

Verschiedene experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass hier nicht zwei lokalisierte Doppelbindungen vorliegen, sondern dass die π -Elektronen in einem gewissen Ausmaß delokalisiert sind: Butadien absorbiert z.B. im UV bei etwa 217 nm, während Ethen (mit einer Doppelbindung) bei 180 nm absorbiert; mit anderen Worten, die π -Elektronen sind beim Butadien leichter anzuregen als beim Ethen. Weiter ist die mittlere Bindung in Butadien deutlich kürzer als eine sonstige C – C-Einfachbindung (wie in Ethen; 143 pm statt 154 pm) während die beiden Doppelbindungen etwas länger als die Ethen-Bindung sind (136 pm statt 134 pm). Das C-Gerüst lässt sich durch lokalisierte Kombinationen von sp^2 -Hybrid-AO beschreiben. Auch die 1s-Orbitale der H-Atome werden mit den sp^2 -Hybrid-AO gebunden (wie in Ethen). Die an jedem C-Atom verbleibenden senkrecht zur Molekülebene stehenden $2p_z$ -AO können zu vier delokalisierten MO kombiniert werden. φ_1 , das günstigste von ihnen, wirkt zwischen allen vier C-Atomen bindend, während φ_2 (nächsthöhere Energie) zwischen den nominellen Doppelbindungen wirkt. φ_3^* wirkt über die nominelle Einfachbindung und nur φ_4^* ist vollkommen antibindend. Es gibt insgesamt eine **Stabilisierung durch Delokalisation, Mesomeriestabilisierung**.

Das extremste Beispiel eines Moleküls mit delokalisierten π -Elektronen ist jedoch **Benzen** (früher Benzol), C_6H_6 .

Im Benzen-Molekül ist jedes C-Atom mit drei anderen Atomen verbunden; die 6 Atome bilden dabei ein vollkommen regelmäßiges Sechseck.

Die C – C- und C – H-Bindungen können als σ -Bindungen beschrieben werden; für jedes C-Atom wählt man drei sp^2 -Hybrid-AO und kombiniert diese mit zwei sp^2 -Hybrid-AO anderer C-Atome sowie mit dem 1s-AO eines H-Atoms. An jedem C-Atom bleibt dann noch ein einfach besetztes $2p_z$ -AO übrig. Nach der Kekulé-Formel (1865) wäre nun eine Paarung von je zwei $2p_z$ -AO zu einem lokalisierten π -MO zu erwarten, so dass einfache und Doppelbindungen im Ring alternieren würden.

Tatsächlich tritt jedoch als Folge der damit verbundenen Energieabnahme eine vollkommene Delokalisation der 6 $2p_z$ -AO ein. Aus den 6 $2p_z$ -AO lassen sich 6 π -MO bilden, von denen im Grundzustand des Moleküls die drei energieärmsten (φ_1 , φ_2 und φ_3) mit je 2 Elektronen besetzt sind. Da hier π -MO mit relativ hochsymmetrischer Ladungsverteilung gebildet werden können, ist die Delokalisierungsenergie von Benzen recht hoch (etwa 150 kJ/mol).

Besonders einfach und anschaulich ist in diesem Fall die Auftrennung der Bindungen in lokalisierte σ - und delokalisierte π -Orbitale. Man muss sich aber bewusst sein, dass delokalisierte π -MO nur dann gebildet werden können, wenn die zu kombinierenden p_z -AO miteinander in einer Ebene liegen.

Die Struktur kann als Überlagerung mehrerer Lewis-Strukturen aufgefasst werden (und nicht als **eine** Lewis-Struktur). Es herrscht **Mesomerie** zwischen den **Grenzstrukturen**.

Van der Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken.

Nicht nur Atome können Verbindungen eingehen, indem sie Moleküle bilden. Auch zwischen einzelnen Molekülen einer kovalenten Verbindung wirken Kräfte, die jedoch im allgemeinen nur schwach sind. Man erkennt, dass diese Kräfte sehr schwach sind daran, dass molekulare Verbindungen gewöhnlich mehr oder wenig leicht flüchtig sind.

Bei tiefen Temperaturen, wenn die thermische Bewegung nicht mehr dazu beiträgt, dass schwache Bindungen schnell gelöst werden, gehen sogar die Edelgase van-der-Waals-Bindungen mit anderen Atomen und Molekülen ein.

Ebenso wie die Kovalenz- und die Ionenbindungen beruhen auch die van der Waals Kräfte letzten Endes auf der Anziehung zwischen entgegengesetzten elektrischen Ladungen. In einem Atom, z.B. ein Edelgasatom, oder in einem Molekül bewegen sich die Elektronen innerhalb bestimmter Räume um den Atomkern. Nun kann dabei während ganz kurzer Zeit die Ladungsverteilung unsymmetrisch werden, so dass das Atom bzw. Molekül als Dipol mit

einer negativen und einer positiven Seite erscheint. Ist in diesem Moment ein anderes Atom oder Molekül in der Nähe, so werden dessen Elektronen in Richtung zur positiven Seite des ersten Atoms (Moleküls) verschoben, so dass auch dieses zweite Atom (Molekül) zu einem Dipol wird. Weil ein solcher Dipol im Gegensatz zu den permanenten Dipolen polarer Moleküle, wie z.B. dem HCl- oder dem Wasser-Molekül – erst unter der Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes entsteht, nennt man ihn einen **induzierten Dipol**. Van der Waals Kräfte sind nichts anderes als elektrostatische Kräfte zwischen solchen induzierten Dipolen. Diese Kraft ist proportional r^{-6} , sie nimmt somit sehr rasch ab, wenn Dipole von einander entfernt werden. Zum Vergleich sei daran erinnert, dass Coulomb-Kräfte nur proportional r^{-2} abnehmen.

Vergleicht man die Siedepunkte der vier Halogenwasserstoffverbindungen oder der Wasserstoffverbindungen von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, so erkennt man, wie jeweils die erste Verbindung einer solchen Reihe einen ganz abnorm hohen Siedepunkt besitzt – eigentlich sollten ja HF und H₂O tiefer sieden als HCl bzw. H₂S, weil sie jeweils leichter sind. Aber offenbar sind in diesen Fällen die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen ganz besonders groß. Dies muss davon herrühren, dass die HF- und H₂O-Moleküle (in geringerem Maße auch NH₃) wegen ihrer stark polaren Kovalenzbindungen ausgesprochen permanente Dipole darstellen und diese sich sehr stark anziehen. Diese Dipolkräfte sind wesentlich größer als die van der Waals Kräfte, weil – im Gegensatz zu den induzierten Dipolen – die Ladungsverteilung im HF- und H₂O-Molekül dauernd unsymmetrisch ist. Solche Dipolkräfte sind besonders wirksam, wenn ein H-Atom mit einem stark elektronegativen F-, O-, oder N-Atom verbunden ist. Das dann positiv polarisierte H-Atom wirkt wegen seiner geringen Größe nach außen auf ein anderes negativ polarisiertes Atom ganz besonders stark anziehend. Für diese Fälle verwendet man die Bezeichnung: Wasserstoffbrücke. Es handelt sich dabei nicht richtig um eine Bindung sondern um eine Auswirkung der Polarität.

Die „Bindungsenthalpie“ einer H-Brücke ist naturgemäß viel kleiner als die Bindungsenthalpie einer echten Atombindung. So beträgt beispielsweise die Bindungsenthalpie der stärksten H-Brücke - F ··· H - etwa 25 – 33 kJ/mol, wogegen die Bindungsenthalpie der H – H-Bindung im molekularen Wasserstoff 436 kJ/mol ausmacht. Die Bindungsstärke ist somit um einen Faktor 10 kleiner als die einer richtigen Bindung.

Trotzdem handelt es sich bei diesen Bindungskräften um eine außerordentlich wichtige Erscheinung. Sie bedingt z.B. eine Reihe „anormaler“ Eigenschaften, die bei zahlreichen Verbindungen beobachtet werden: Auffallend hohe Schmelz- und Siedepunkte mancher Wasserstoffverbindungen (wie eben gezeigt), aber auch für Alkohole, Carbonsäuren und Aminen; die ausgeprägte Mischbarkeit niederer Alkohole und Carbonsäuren mit Wasser; geringere Dichte von Eis verglichen mit flüssigem Wasser bei 0 °C – und überhaupt viele Eigenschaften des Wassers (Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, u.v.m.).

Eine weiter bedeutsame Rolle spielen H-Brücken auch beim Aufbau der Proteine und der als Träger der Erbeigenschaften wichtigen Nukleinsäure, DNA.

Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Molekülstrukturen, Bindungen und weiteren molekularen Eigenschaften.

Es gibt zwei experimentelle Methoden für solchen Untersuchungen: **Beugungsmethoden** und **Spektroskopie**. Beide nutzen eine Wechselwirkung zwischen **Materie** und **elektromagnetischer Strahlung** aus.

Elektromagnetische Strahlung („Licht“).

Um 1860 entdeckte der Schottische Physiker **James Clerk Maxwell**, dass sich die aus Experimenten abgeleiteten Gesetze der Elektrizität und des Magnetismus in einer knappen Formulierung niederschreiben lassen. In dieser Formulierung werden die beiden **Gaußschen** Gesetze für das elektrische und das magnetische Feld sowie das **Faradaysche** Gesetz und das

Ampèresche Gesetz zusammenfassend als die **Maxwellschen Gleichungen** beschrieben. Diese Gleichungen beschreiben die Dynamik elektrischer und magnetischer Felder, **E** und **B**, indem sie diese mit ihren Quellen, den elektrischen Ladungen und Strömen sich ändernder Felder, in Beziehung setzen.

Im Prinzip lassen sich alle elektromagnetischen Phänomene auf der Grundlage der Maxwell'schen Gleichungen verstehen. Für die meisten Aufgaben ist die Lösung der Maxwell'schen Gleichungen jedoch sehr schwierig.

Wir wollen hier keine Physik machen, aber schauen wir uns doch kurz diese Gleichungen an.

Integralform		Differentielle Form
$\oint E_n \cdot dA = \frac{1}{\epsilon_0} Q_{innen}$	a	$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$
$\oint B_n \cdot dA = 0$	b	$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$
$\oint \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = -\frac{d}{dt} \int B_n \cdot dA$	c	$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt}$
$\oint \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = \mu_0 I + \mu_0 \cdot \epsilon_0 \frac{d}{dt} \int E_n \cdot dA$	d	$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{d\vec{E}}{dt}$

Fangen wir bei der Integralform an:

Gleichung (a) ist das Gaußsche Gesetz. Aus dieser Relation folgt, dass das elektrische Feld einer Punktladung an irgendeinem Raumpunkt umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes von der Ladung ist. Das Gaußsche Gesetz beschreibt die Divergenz elektrischer Feldlinien von positiven Ladungen und deren Konvergenz bei negativen Ladungen. Die experimentelle Grundlage des Gaußschen Gesetzes ist das Gesetz von Coulomb.

Gleichung (b) wird manchmal als das Gaußsche Gesetz des Magnetismus bezeichnet. Es besagt, dass der Fluss des magnetischen Feldes \vec{B} durch eine geschlossene Oberfläche gleich Null ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Feststellung, dass die magnetischen Feldlinien nicht von einem Raumpunkt ausgehen bzw. in einen Raumpunkt münden. Es gibt demnach keine isolierten magnetischen Monopole – ein krasser Gegensatz zu den elektrischen Ladungen.

Gleichung (c) wird als das Faradaysche Induktionsgesetz bezeichnet. Das Induktionsgesetz setzt das elektrische Feld \vec{E} mit der zeitlichen Änderung des magnetischen Feldes \vec{B} in Beziehung.

Gleichung (d) ist das Ampèresche Gesetz in verallgemeinerter Formulierung. Das Ampèresche Gesetz stellt eine Relation zwischen dem Magnetfeld \vec{B} und der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes her, wobei auch ein Strom fließen kann.

An der differentiellen Darstellung der Maxwell'schen Gleichungen lässt sich ihr physikalischer Inhalt sehr anschaulich ablesen. Die Gleichungen (a) und (b) drücken aus, dass die Quellen des elektrischen Feldes Ladungen sind, während das magnetische Feld ladungsfrei ist.

Der wesentliche Inhalt der beiden Gleichungen (c) und (d) besteht andererseits darin, dass ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld ein magnetisches Feld erzeugt, ein zeitlich veränderliches magnetisches Feld umgekehrt ein elektrisches Feld.

Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung.

Detektion von elektromagnetischer Strahlung.

Die Strahlung einer Dipolantenne wird als elektrische Dipolstrahlung bezeichnet. Viele elektromagnetische Wellen zeigen Charakteristika dieser Dipolstrahlung. Eine wesentliche Eigenschaft der Dipolstrahlung ist die Winkelverteilung der Intensität. Entlang der

Antennenachse ist sie gleich Null – senkrecht dazu maximal. Die Intensität der Strahlung an einem Winkel θ ist proportional zu $\sin^2\theta$, wobei θ der Winkel zwischen Antennenachse und Beobachtungsrichtung ist.

Elektromagnetische Wellen mit Radio- oder Fernsehfrequenzen können mit einer Dipolantenne empfangen werden, die parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet ist, so dass in der Antenne ein Wechselstrom induziert wird. Eine Ringantenne lässt sich ebenfalls als Empfänger verwenden, wenn sie senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet ist, damit der sich ändernde hindurchtretende magnetische Fluss durch den Ring einen Wechselstrom im Ring induzieren kann.

Elektromagnetische Wellen mit Frequenz im Bereich des sichtbaren Lichtes werden durch die Augen wahrgenommen oder schwärzen photographische Filme. Beide „Detektoren“ reagieren hauptsächlich auf das elektrische Feld.

Die Detektoren sind für uns insofern wichtig, als die Moleküle bei der Wechselwirkung mit der EM-Strahlung oft als solche Dipolantennen aufgefasst werden können.

Die elektromagnetische Strahlung besitzt eine Komplementarität: Sie kann sowohl als Wellen wie auch als Teilchen aufgefasst werden. Bei den Beugungsmethoden betrachten wir das Licht – oder die elektromagnetische Strahlung – als **Welle**. Bei der Spektroskopie legen wir eine gequantelte Sichtweise an. Wir betrachten das Licht als **Photonen** mit einer Energie, die proportional zur Frequenz ist: $E = h \cdot \nu$.

Wenn wir beim Licht von Energie sprechen, ist somit nur die Frequenz des Lichtes beschrieben. Mit Intensität oder Leistung messen wir die Intensität (Amplitudenquadrat) der Strahlung.

Beugungsmethoden.

Die Abstände der Gitterbausteine in Festkörpern liegen im 100 pm Bereich. Somit entsprechen diese Abstände den Wellenlängen der Röntgenstrahlen, so dass beim Durchstrahlen von Kristallgittern mit Röntgenlicht **Beugungseffekte** zu erwarten sind.

Auf eine Anregung von **Laue** zeigte **Friedrich** 1912 zum ersten Mal solche Beugungserscheinungen – und bewies somit auch die Wellennatur der Röntgenstrahlen. Später zeigte **Bragg**, dass auch an Kristallen reflektierte Röntgenstrahlen Beugungseffekte ergeben. Eine maximale Intensität der reflektierten Strahlen entsteht, wenn die Bragg'sche Beziehung erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

wobei d den Abstand der Netzebene beschreibt, θ ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen und λ deren Wellenlänge.

Aus den beobachteten Beugungsfiguren lässt sich die Gittergeometrie erschließen; die Röntgenstrukturanalyse ist deshalb die wichtigste Methode zur Untersuchung der Kristallstrukturen. Da die Beugungserscheinungen durch die Wechselwirkungen zwischen der Elektronenhülle der Gitterbausteine und den Röntgenstrahlen zustande kommen, lässt sich aus der Intensität der einzelnen Reflexe auf die Elektronendichte schließen. Auf diese Art konnte schon 1938 durch Fourieranalyse der Intensitäten bewiesen werden, dass in Ionenkristallen wie NaCl (Kochsalz) die Elektronendichte zwischen den Gitterbausteinen auf Null absinkt, während in Atomkristallen (z.B. Diamant) zwischen den Gitterbausteinen eine Elektronendichte feststellbar ist, die annähernd zwei Elektronen pro Bindung entspricht.

Neuerdings werden diese Verfahren insbesondere auch zur Strukturaufklärung komplizierter organischer Moleküle verwendet (Penicillin, Vitamin B12 usw.). Allerdings müssen diese Moleküle auskristallisieren, was öfters nur bei tiefen Temperaturen möglich ist – und nicht immer.

Damit Reflexion und Beugung der Röntgenstrahlen mit maximaler Intensität eintreten können, muss die Braggsche Beziehung erfüllt sein. Experimentell gibt es 2 Methoden, wo dieses Prinzip ausgenutzt wird:

1. Beim **Laue-Verfahren** erreicht man dies durch Bestrahlung eines Ein-Kristalls mit polychromatischem Röntgenlicht, d.h. Röntgenlicht vieler Wellenlängen („weißes“ Röntgenlicht). Diejenige Wellenlängen, die für die verschiedenen Ebenen (bzw. für die Winkel θ) die Braggsche Beziehung erfüllen, werden reflektiert, und man erhält auf einem photographischen Film einzelne Beugungsflecken.
2. Beim **Drehkristallverfahren** verwendet man ebenfalls Ein-Kristalle, jedoch – im Gegensatz zum Laue-Verfahren – monochromatisches Röntgenlicht (d.h. Röntgenlicht einer Wellenlänge). Der Kristall wird während der Bestrahlung um eine bestimmte Achse gedreht, so dass nacheinander verschiedene Netzebenen in die zur Reflexion erforderliche Lage gebracht werden. Man erhält dabei wiederum eine Reihe von Beugungsflecken, die auf einem zylindrisch um den Kristall gelegten Film aufgenommen werden. Sowohl das Laue- wie auch das Drehkristallverfahren haben den Nachteil, dass relativ große, gut ausgebildete Kristalle benötigt werden (mm-Größe). Die Symmetrie der Moleküle und Kristalle beeinflussen die Beugungsbilder, aber hohe Symmetrie ist nicht erforderlich, um eine vollständige Analyse oder Strukturaufklärung des Gitters durchzuführen. Nur können eben nur Ein-Kristalle analysiert werden.

Das von Debye und Scherer entwickelte Pulververfahren benützt ein Kristallpulver, das in eine dünnwandige Glaskapillare eingefüllt und mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt wird. Es geht somit auch bei diesem Verfahren um Beugung an Kristallen, aber die einzelnen „Kristalllitter“ sind nun völlig regellos angeordnet, so dass alle Arten von Netzebenen zur Reflexion Anlass geben können; das Pulver entspricht also gewissermaßen einem Einzelkristall, der während der Bestrahlung um alle mögliche Achsen gedreht wird (mit konstantem Bestrahlungswinkel θ), wobei sich der reflektierte Strahl auf einem Doppelkegel bewegt. Natürlich tritt in Wirklichkeit keine solche Drehung ein, da aber im Kristallpulver die Netzebenen alle überhaupt möglichen Orientierungen zeigen, entspricht das Ergebnis genau dieser Überlegung. Für jede Netzebenenschar erhält man einen solchen Doppelkegel, der auf dem zylindrisch um das Kristallpulver gelegten Film als Ring erscheint. Aus dem Abstand zwischen dem Ring und dem unreflektierten Primärstrahl sowie dem Abstand zwischen Pulver und Film lässt sich der Winkel θ der betreffenden Netzebenenschar berechnen; unter Verwendung der Wellenlänge des Röntgenlichtes lässt sich auch der Netzebenenabstand d bestimmen. Bei Gittern niedriger Symmetrie ist die Zuordnung der Ringe zu bestimmten Netzebenen oft sehr schwierig. Das Pulververfahren besitzt deshalb vor allem zur Untersuchung von Kristallstrukturen höherer Symmetrie eine große Bedeutung.

Elektronenbeugung.

Dank ihrer Wellennatur werden auch Elektronen an Kristallgittern gebeugt. Die Elektronenbeugung an Festkörpern kann damit wie die Röntgenbeugung zur Bestimmung der Kristallstruktur verwendet werden. Weil die Elektronenstrahlen aber wesentlich weniger tief in einen Kristall einzudringen vermögen, eignet sich die Elektronenbeugung insbesondere zur Untersuchung von Oberflächenerscheinungen.

Ähnlich wie die Gitterbausteine eines Festkörpers vermögen auch Moleküle eines Gases Elektronenstrahlen zu streuen und ergeben damit Beugungseffekte. Wegen der regellosen Anordnung der streuenden Teilchen entstehen dabei allerdings nur diffuse (also keine scharfen) Ringe. Trotzdem ist die Elektronenbeugung an Gasen zur Untersuchung von

Molekülstrukturen sehr wichtig. Tübingen ist der einzige Ort in Deutschland, wo solche Strukturuntersuchungen an Gasen durchgeführt werden.

Die spektroskopische Methode.

Beim Wasserstoffatom haben wir nun erfahren, dass das Elektron sich nur in ganz bestimmten, diskreten Zuständen aufhalten kann. Information über diese Zustände (deren Energie) erhält man aus der Strahlung, die das Atom emittiert, wenn es aus Zuständen mit höherer Energie in solche mit geringerer Energie übergeht. Man kann die Energieniveaus aber auch aus dem Absorptionsspektrum ermitteln. Dazu setzt man die Atome einer kontinuierlichen Strahlung aus. Das Spektrum, der von der Probe durchgelassenen Strahlung, weist dann dunkle Linien auf, die von der Absorption diskreter Frequenzen herrühren. Die Absorptionsspektren waren die ersten Linienspektren, die man beobachtete. Sie sind leichter zu erzeugen als Emissionsspektren, weil die Atome und Moleküle bei normalen Temperaturen hauptsächlich im Grundzustand vorliegen. So treten im Absorptionsspektrum des atomaren Wasserstoffs nur die Linien der Lyman-Serie auf, weil diese Serie vom Grundzustand ausgeht. In einer Tabelle können wir einige Effekte zeigen, die möglich sind, wenn ein Photon auf ein Atom (oder ein Molekül) trifft.

Rayleigh-Streuung, benannt nach **Lord Rayleigh**, der die entsprechende Theorie 1871 aufstellte.

Die Energie des Photons entspricht keinem diskreten Übergang. Als Zwischenniveau dient ein virtuelles (nicht-stationäres) Niveau. **2-Photonenprozess**. Das Atom befindet sich nach der Streuung im selben Zustand wie vor der Streuung. Die Intensität der Rayleighstreuung wächst proportional zu ν^4 . Deswegen wird im sichtbaren Spektrum das Blaue viel stärker gestreut als das Rote. Weswegen der Himmel blau erscheint.

Inelastische Streuung tritt auf, wenn das zweite Photon des Streuprozesses nicht die selbe Energie hat, wie das eingestrahlte Licht. Die Energie des gestreuten Photons ist:

$$h \cdot \nu' = h \cdot \nu - \Delta E$$

Darin ist ΔE die vom Atom aufgenommene Energie, also die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Die inelastische Streuung wird oft als **Ramanstreuung** bezeichnet, weil sie (an Molekülen) zuerst von dem indischen Physiker C. V. Raman beobachtet wurde (1928).

Absorption/stimulierte Emission. Resonanzphänomen. Ein-Photon-Prozess.

Das Atom nimmt die Energie des Photons auf und gelangt in einen angeregten Zustand. Ein Atom, das sich schon in einem angeregten Zustand befindet, kann von einem einfallenden Photon zu Emission eines weiteren Photons (in Phase) stimuliert werden (Voraussetzung für den LASER-Effekt).

Spontane Emission. Wenn ein Atom von einem angeregten Zustand spontan in den Grundzustand zurückkehrt, spricht man von spontaner Emission. Die dabei emittierte Strahlung ist nicht in Phase mit einer eingestrahnten Welle oder mit spontaner Emission anderer Atome.

Lumineszenz: Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz. Die Energie des eingestrahnten Photons wird absorbiert, das Molekül wechselt in einen angeregten Zustand. Es besteht nun die Möglichkeit, die Energie strahlungslos abzugeben, indem das Molekül in einen Zustand geringerer Schwingungsenergie wechselt (das Molekül bleibt jedoch in einem elektronisch angeregten Zustand); von dort aus geht es entweder in den Grundzustand zurück, man spricht von Fluoreszenz, die Zeitskala liegt bei 10^{-8} s, oder das Molekül wechselt unter Spinumkehr vom Singulett- in einen Triplettzustand. In diesem Fall verläuft die Rückkehr zum Grundzustand über Phosphoreszenz. Weil dieser Übergang verboten ist, liegt die Zeitskala im Millisekunden- bis Sekunden-Bereich.

Photoeffekt. Das Atom absorbiert ein Photon und wird dabei ionisiert, d.h. die aufgenommene Energie wird durch die Abgabe eines Elektrons wieder freigesetzt. Über eine Messung der kinetischen Energie des abgegebenen Elektrons lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungsenergie des Elektrons ziehen.

LASER.

Das Wort LASER ist ein Akronym aus der englischen Bezeichnung:

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation,

Zu Deutsch: Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung.

Ein Laser gibt einen intensiven Lichtstrahl ab, der aus kohärenten Photonen gleicher Wellenlänge besteht. Betrachten wir nochmals die stimulierte Absorption und Emission eines atomaren oder molekularen Zweiniveausystems:

Wenn ein Photon auf ein Zweiniveausystem trifft, kann es entweder absorbiert werden, wobei das Atom in einen angeregten Zustand wechselt, oder es kann (bei einem schon angeregten Atom) ein zusätzliches Photon emittiert werden. Entscheidend für das Messergebnis ist die Frage: Wie viele Atome befinden sich im Grundzustand, wie viele Atome in einem angeregten Zustand ?

Für ein System im thermischen Gleichgewicht wird die Besetzung der Zustände über die **Boltzmann-Verteilung** beschrieben:

$$N_i = N_0 \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

N_i ist die Zahl der Atome im angeregten i - N_0 im Grundzustand. ΔE gibt den Energieunterschied zwischen den i 'ten und Grundzustand wieder. k ist die Boltzmann-Konstante. Für uns ist im Moment nur wichtig, dass für endliche Temperaturen, $N_i < N_0$ ist. Dies bedeutet, dass auch wenn sowohl Absorption als auch Emission stattfindet, die Absorption überwiegen wird. Dadurch wird die Intensität des eingestrahnten Lichts abgeschwächt.

Der Trick bei der Konstruktion eines Lasers liegt in der Herbeiführung einer **Besetzungsinversion**, d.h. dafür zu sorgen, dass $N_i > N_0$ wird. Wie das erreicht werden kann, soll hier am Beispiel des Helium-Neon-Lasers erklärt werden:

In diesem Laser kommt die Besetzungsinversion dadurch zustande, dass die Heliumatome durch elektrische Entladung in einen hochenergetischen Zustand angeregt werden (20.61 eV über den Grundzustand). Um 0.05 eV darüber liegt ein angeregter Zustand des Neonatoms. Optische Übergänge vom angeregten He-Atom in den Grundzustand sind verboten, deshalb ist der angeregte He-Zustand sehr langlebig, und viele Neonatome können durch Stöße mit angeregten Heliumteilchen selbst angeregt werden. Die zusätzlich benötigte Energie (0.05 eV) kommt durch die kinetische Energie der Teilchen zustande. Im Neon-System gibt es einen zusätzlichen Zustand 1.96 eV unterhalb vom oberen Zustand. Ein Übergang aus dem (durch Stöße mit angeregten He-Atomen) besetzten Neon-Zustand in den tieferen energetischen Zustand ist erlaubt. Es liegt in diesem System somit ein Besetzungsunterschied vor. Es wird durch stimulierte Emission eine Verstärkung des Lichtes eintreten. Die emittierten Photonen haben eine Energie von 1.96 eV bzw. eine Wellenlänge von 632.8 nm. Der He-Ne-Laser gibt also hellrotes Licht ab. Der untere Zustand in diesem Lasersystem bleibt weitgehend leer, weil andere Übergänge bis zum Neon Grundzustand hin auch erlaubt sind. Der aus einem Laser austretende Lichtstrahl zeichnet sich dadurch aus, dass er einen geringen Durchmesser hat, praktisch parallel verläuft und sowohl kohärent als auch intensiv ist. Wegen dieser Eigenschaften ist der Laser in den letzten Jahren zu einem nahezu universell einsetzbarem Instrument in Forschung und Technik, ja sogar im Alltag geworden. Der feine Laserstrahl ermöglicht in der Chirurgie das gezielte Herausschneiden eines Karzinoms oder

das „Anschweißen“ der teilweise abgelösten Netzhaut im Auge. Die konzentrierte Leistung kann zur Zertrümmerung von Nierensteinen eingesetzt werden. In der Vermessungstechnik ist der Laser ebenfalls unentbehrlich geworden.

Molekülspektroskopische Methoden.

Die Untersuchung der Lichtabsorption einer Substanz in verschiedenen Wellenlängenbereichen (d.h. die Aufnahme entsprechender Absorptionsspektren und ihre Auswertung) liefert sehr viele detaillierte Informationen über Struktur und Eigenschaften von Molekülen und Komplex-Ionen. Manche dieser Methoden gehören heute zu den sowohl in der Forschung wie im Betrieb oder in der Klinik routinemäßig durchgeführten Arbeiten; sie sollen hier deshalb etwas ausführlicher besprochen werden.

Wenn man von der Kernenergie absieht (Radioaktivität), besitzen Moleküle drei Arten der **inneren Energie**: Energie der Elektronen, Schwingungsenergie und Rotationsenergie. Zu dieser inneren Energie kommt noch die Translationsenergie (die kinetische Energie der Moleküle) hinzu.

Im festen Zustand sind nur Elektronen- und Schwingungsanregungen möglich. In Flüssigkeiten sind Elektronen-, Schwingungs- und (behinderte) Rotationsanregungen möglich. Translationen können beschränkt durch die intermolekularen Kräfte stattfinden.

Nur im Gaszustand sind alle Bewegungen und Anregungen uneingeschränkt möglich.

Alle diese Eigenschaften sind gequantelt – genau so, wie wir es beim Wasserstoffatom kennengelernt haben. Bei der Translationsenergie liegen die verschiedenen Niveaus jedoch so nahe beieinander, dass sie praktisch ununterscheidbar werden, vergleichbar mit den Bändern in Metallen. Für spektroskopische Untersuchungen sind Translationen somit uninteressant.

Bei den Elektronen-, Schwingungs-, und Rotationsbewegungen lassen sich hingegen diskrete Energiezustände sehr wohl unterscheiden, so dass man bestimmte, ausgewählte Elektronenübergänge bzw. Schwingungs- und/oder Rotationsübergänge anpeilen kann.

Durch Absorption von Lichtenergie ist eine Anregung der Moleküle möglich, d.h. ein Übergang in einen Zustand höherer Energie kann initiiert werden.

Die Existenz diskreter Energieniveaus hat damit die Absorption bestimmter, ausgewählter Wellenlängen (Frequenzen) des Lichtes zu Folge. Jedes Energieniveau wird durch bestimmte Quantenzahlen charakterisiert, die Schwingungsniveaus durch die Schwingungsquantenzahl v und die Rotationsniveaus durch die Rotationsquantenzahl J . (Die elektronischen Zustände werden ja durch Hauptquantenzahl n , Nebenquantenzahl ℓ , magnetische Quantenzahl m und Spinquantenzahl m_s charakterisiert). Die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Niveaus sind – je nach Bewegungsart – ganz verschieden; in allgemeinen gilt:

$$|\Delta E_{el}| \gg |\Delta E_{vib}| \gg |\Delta E_{rot}|$$

Diese Tatsache wird in einem **Yablonski-Termschema** festgehalten.

Wenn sich bei der Lichtabsorption nur die Rotationsquantenzahl ändert, so beobachtet man das reine Rotationsspektrum der betreffenden Substanz. Da in diesem Fall die Energiedifferenz nur klein ist, benötigt man Licht geringer Frequenz (Wellenlänge in cm- und mm-Bereich). Rotationsspektren liegen deshalb im Gebiet der Mikrowellen und des fernen Infrarots.

Eine Änderung der Schwingungsquantenzahl, also eine Anregung einer Molekülschwingung, erfordert mehr Energie; die Absorption liegt bei der Schwingungsspektroskopie im kurzwelligen bis mittleren Infrarot.

Bei der Untersuchung gasförmiger Substanzen gehen mit der Anregung von Schwingungen stets auch Anregungen von Rotationen einher (man spricht von Rotations-Schwingungsspektren). Dabei kann eine bestimmte Änderung von v mit einer großen Zahl von Rotationsübergängen gekoppelt sein; da jedoch die Rotationszustände im Vergleich zu den

Schwingungszuständen relativ nahe beisammen liegen, ergeben die Kombinationen Änderungen der inneren Energie, die nur wenig von ΔE_{vib} abweichen, so dass man im Spektrum bei niedriger Auflösung keine Linien, sondern Banden beobachtet. Hochauflösende Geräte zeigen jedoch deutlich die Auflösung einer Bande in individuelle Rotationsübergänge. Hierbei wird das Zentrum der Bande durch ein bestimmtes Merkmal des Spektrums festgelegt.

Flüssige und feste Substanzen ergeben bei der Durchstrahlung mit Infrarotlicht in der Regel reine Schwingungsspektren. Als Folge von Wechselwirkungen mit umgebenden Molekülen beobachtet man aber auch hier Absorptionsbanden statt einzelner Linien.

Bevor wir uns die einzelnen Spektroskopiearten anschauen, sollten wir zuerst festhalten, was die Voraussetzungen für einen spektralen Übergang überhaupt sind:

Resonanzphänomen: $\Delta E = h \cdot \nu$
 Das Übergangsmoment muss ungleich Null sein:

“Übergangsoperator“

$$\int \psi_f^* \hat{O} \psi_i d\tau \neq 0$$

Beschreibung der Anfangs- (i) und Endzustände (f)

Es wird über den gesamten „Konfigurationsraum“ integriert.
 Der Übergangsoperator ist in der Regel ein elektrischer Dipoloperator.

Der Einfachheit halber betrachten wir bei den Beispielen nur 2-Atomige Moleküle.
 Die Energie, die ein 2-Atomiges Molekül aufnehmen kann, kann drei Formen annehmen:
 Elektronenanregung
 Schwingungsanregung – das Molekül schwingt um die Gleichgewichtslage der Kerne
 Rotationsanregung – das Molekül rotiert um eine Achse durch den Schwerpunkt, senkrecht zur Kernverbindungsline.

Rotationspektroskopie.

Nach der klassischen Mechanik ist die Rotationsenergie eines Körpers:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \cdot \omega^2 = \frac{J^2}{2I} \quad \text{mit } J = I \cdot \omega$$

In diesem Ausdruck ist I das Trägheitsmoment des Körpers und ω die Winkelgeschwindigkeit bei der Rotation um eine Achse durch den Massenschwerpunkt des Körpers.

Quantenmechanisch (es geht ja hier um die Rotation von Molekülen) muss der Erwartungswert von J^2 gefunden werden. Man erhält folgenden Wert:

$$\langle J^2 \rangle = \hbar^2 J(J+1)$$

$$\implies E_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1) / 2 \cdot I = hBJ(J+1) \quad \text{mit } B = h/(8\pi^2 I)$$

B ist die sogenannte Rotationskonstante, die umgekehrtproportional zum Trägheitsmoment I ist.

Für ein 2-Atomiges Molekül mit den Massen m_1 und m_2 und den Abständen r_1 bzw. r_2 zum Massenschwerpunkt ist das Trägheitsmoment:

$$I = m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2$$

Die Rotationsspektren liefern somit über das Trägheitsmoment eine direkte Strukturinformation. Die Energiedifferenzen zwischen zwei Eigenwerten ist, verglichen mit der thermischen Energie (Raumtemperatur), relativ gering. Somit sind viele Rotationszustände bei Raumtemperatur besetzt.

Die Rotationsspektren von mehratomigen Molekülen sind selbstverständlich zum Teil erheblich komplizierter.

Die typische Energie eines Übergangs liegt bei 10^{-4} eV.

Schwingungsspektroskopie.

Die Quantisierung der Energie eines harmonischen Oszillators (eine Schwingung, wo die rücktreibende Kraft proportional zur Auslenkung ist; das Modell, das in der Regel für die Beschreibung von Molekülschwingungen verwendet wird) war eines der ersten Probleme, dessen Lösung Schrödinger mit Hilfe seiner Wellengleichung veröffentlichen konnte. Die Lösung lautet:

$$E_{\text{vib}} = (v + \frac{1}{2}) \cdot h \cdot \nu, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Darin ist ν die Frequenz der Schwingung und v die Schwingungsquantenzahl. Die Schwingungsniveaus liegen somit äquidistant $h \cdot \nu$ auseinander. Die Frequenz, mit der die Atome eines zweiatomigen Moleküls gegeneinander schwingen, hängt von der Kraft ab, die sie in der Bindung aufeinander ausüben. Nehmen wir an (als Modell), zwei Körper mit den Massen m_1 und m_2 werden durch eine Feder mit der (Feder-) Kraftkonstante k zusammen-

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

gehalten. Dann ist die Frequenz ν , mit der die beiden Körper schwingen: μ nennt man die „reduzierte Masse“, durch Einführung der reduzierten Masse wird das Zwei-Körper-Problem auf ein Ein-Körper-Problem reduziert.

Wenn man spektroskopisch die Schwingungsniveaus des Moleküls ermittelt, kann man daraus dessen Schwingungsfrequenz und die Kraftkonstante der Bindung ermitteln.

Die Auswahlregel lautet: $\Delta v = \pm 1$. Die typische Energie eines Übergangs liegt bei 0.2 eV. Die Energiedifferenz zweier Eigenwerte ist somit vergleichbar mit der thermischen Energie der Moleküle, aber etwas größer, so dass bei Raumtemperatur vorwiegend der Grundzustand ($v = 0$) besetzt ist. Bei niederfrequenten Schwingungen ($\bar{\nu} < 800 \text{ cm}^{-1}$) kann der erste angeregte Zustand bis zu etwa 10% besetzt sein.

Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle sind beträchtlich komplizierter. Ein nicht-lineares Molekül führt $3N - 6$ Schwingungen aus (N ist die Zahl der Atome im Molekül), die jedoch nicht alle IR-aktiv sein müssen.

Dafür gibt es zum Glück eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von Molekülschwingungen (und –Rotationen): Die **Ramanspektroskopie**. Dabei wird jedoch nicht die Absorption von Licht sondern die Streuung an Molekülen beobachtet. Die **inelastische Streuung** liefert Information über Schwingungen und Rotationen. Die damit verbundenen Übergänge können so in einem Spektralbereich (visuelles Licht) untersucht werden, der experimentell leichter zugänglich ist als das Infrarot.

Allerdings benötigt man wegen der sehr geringen Intensität des Ramanstreulichtes sehr intensive Lichtquellen (Laser). Weil sich die Auswahlregeln fundamental von denen der IR-Spektroskopie unterscheiden, bringt die Ramanspektroskopie eine wertvolle Ergänzung zur IR-Spektroskopie. Während z.B. die stärksten Übergänge im IR-Spektrum aus polaren Bindungen entstehen ($C - O$, $C = O$, $C \equiv N$, $C - F$, usw.), die im Ramanspektrum normalerweise sehr schwach sind, entstehen die stärksten Ramanbanden aus nicht- oder schwachpolaren Gruppen ($C - C$, $C = C$, $N = N$, usw.), die im IR-Spektrum gewöhnlich nur schwach erscheinen.

Elektronenspektroskopie.

Die Abbildung zeigt schematisch einige Elektronen-, Schwingungs-, und Rotationszustände eines zweiatomigen Moleküls. Die Schwingungszustände sind im unteren Teil des Potentials äquidistant verteilt ($\Delta E = h \cdot \nu$) bei höheren Schwingungsquantenzahlen werden die Energiedifferenzen wegen der Anharmonizität zunehmend geringer, bis sie an der Dissoziationsgrenze in ein Kontinuum übergehen.

Die Potentialkurven besitzen unterschiedliche Gleichgewichtsabstände. Wie hier skizziert wird ein Elektron aus einem bindenden in ein nicht-bindendes Orbital befördert – wodurch die Bindung schwächer wird; der Gleichgewichtsabstand wird größer und die Kraftkonstante (die Krümmung des Potentials) kleiner. Bei Übergängen von π -Elektronen werden Photonen im sichtbaren oder nah-UV-Bereich absorbiert/emittiert – man redet deshalb von **optischen Spektren**.

Die Spektren von leichten Molekülen zeigen oft breite Linien, die jedoch mit einem hochauflösenden Spektrometer als einzelne Rotationslinien aufgelöst werden können. Drei besonders wichtige Möglichkeiten von Elektronenübergängen sollen hier explizit erwähnt werden:

1. Anregung eines π -Elektrons in ein unbesetztes antibindendes π^* -Niveau; $\pi - \pi^*$ -Übergang.
Bereits im Zusammenhang mit der Besprechung des Butadien-Moleküls haben wir darauf hingewiesen, dass die entsprechenden Energiedifferenzen um so kleiner werden, je stärker **delokalisiert** das betreffende π -MO ist (Die Absorptionsbande von Ethen lag bei 180 nm erheblich höher als bei Butadien (217 nm)).
Auch nichtbindende Elektronen können durch Absorption von Lichtquanten in π^* -MO übergehen (man spricht von $n - \pi^*$ -Übergängen); die entsprechenden Energiedifferenzen sind zwar kleiner, jedoch ist die Intensität der Banden oft gering, wenn sich nichtbindende π^* -MO in ihren relativen räumlichen Lage unterscheiden (nichtbindende p-AO stehen z.B. senkrecht auf π^* -MO – somit würde in einem solchen Fall die Intensität des Überganges nahezu Null).
2. Die Atome von Übergangsmetallen besitzen nur teilweise besetzte d-AO. In komplexen mit solchen Atomen als Zentralatom (z.B. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) werden die im freien Atom entarteten d-Niveaus aufgespalten (im einfachsten Fall der oktaedrischen Koordination in zwei Niveaus). Durch Absorption von Licht entsprechender Wellenlängen ist eine Anregung von Elektronen vom tieferen in das höhere Niveau möglich. Diese Ligandenfeld-Banden sind für die Farbigkeit zahlreicher Komplexe verantwortlich.
3. In gewissen Fällen wird durch die Lichtabsorption ein Elektron eines Moleküls in ein höheres (unbesetztes) Niveau eines anderen Moleküls übertragen (besonders zwischen Liganden und Zentralatom in Komplexen). So geht z.B. die braune Farbe der Lösung von Iod in Benzen oder Alkohol darauf zurück, dass durch die Absorption ein Elektron eines Lösungsmittelmoleküls in ein unbesetztes π^* -Niveau des Iod-Moleküls übergeht. Die nötigen Anregungsenergien sind allerdings oft ziemlich groß (d.h. die entsprechende Absorption liegt im UV-Bereich); sie

hängen u.a. von der Ionisierungsenergie des Donatormoleküls und der Elektronenaffinität des Acceptor-Moleküls ab. Je niedriger die Ionisierungsenergie ist, um so kleiner wird die Energiedifferenz sein. Wiederum sind solche „Charge-Transfer-Banden“ vor allem bei Komplexen von Übergangsmetallen wichtig, wo ein Elektron von einem Liganden in ein unbesetztes AO des Zentralatoms oder umgekehrt ein Elektron aus einem AO des Zentralatoms in ein unbesetztes Orbital eines Liganden übergehen kann.

In den bisher besprochenen Fällen von Lichtabsorption gehen die angeregten Moleküle (oder Komplexe) nach kurzer Zeit (im Extremfall nach 10^{-10} sek.) wieder in den Grundzustand über, wobei Energie emittiert oder „dissipiert“ wird. Dabei stehen im Prinzip drei Wege offen: Dissipation durch Zusammenstöße von Molekülen, durch Strahlung, oder durch Auslösung von chemischen Reaktionen.

Im ersteren Fall findet eine Übertragung von Energie auf ein anderes Molekül in Form von kinetischer Energie statt; eine über längere Zeit andauernde Bestrahlung der Substanz führt dann zu Erwärmung. Vor allem überschüssige Rotations- und Schwingungsenergie wird über Molekülzusammenstöße dissipiert, weil die Energiedifferenzen zwischen angeregtem und Grundzustand relativ klein sind. Dissipation durch Strahlung tritt i.A. nur nach Anregung der Elektronen ein. Da bei dieser Anregung auch höhere Schwingungsniveaus besetzt werden, und die Schwingungsenergie leicht durch Molekülzusammenstöße dissipiert wird, sind die Quanten der emittierten Strahlung energieärmer (langwelliger) als die Quanten der absorbierten Strahlung. Besitzen die Elektronen im angeregten und im Grundzustand dieselbe Spinorientierung – beide sind Singulett-Zustände – so erfolgt die Emission sehr schnell und klingt nach der Lichtabsorption praktisch sofort – nach $10^{-4} - 10^{-9}$ sek. ab, was als **Fluoreszenz** bezeichnet wird. In bestimmten Fällen tritt aber vor der eigentlichen Lichtemission eine Umkehr der Spinorientierung des angeregten Elektrons ein – man redet von Intersystem crossing – so dass dann im angeregten Zustand zwei Elektronen mit parallelem Spin vorhanden sind. Das angeregte Molekül befindet sich in einem Triplett-Zustand, einem etwas energieärmeren Zustand (verglichen mit dem Singulett-Zustand) weil die sogenannte Paarungsenergie der Elektronen jetzt entfällt. Vom Triplett-Zustand kann das Molekül wieder in den (Singulett-) Grundzustand wechseln. Dieser Übergang ist verboten (wegen der unterschiedlichen Multiplizität der Zustände) und somit ein verhältnismäßig langsamer Prozess (10^{-3} sek. – einige min.). Diese Art der Lichtemission wird **Phosphoreszenz** genannt. Da ein Molekül verhältnismäßig lange Zeit in einem Triplett-Zustand verweilt, kann diese Energie beim Zusammenstoß mit einem anderen Molekül unter Umständen eine Bindungstrennung bewirken, d.h. eine chemische Reaktion auslösen. Substanzen, die besonders leicht vom Singulett- in den Triplett-Zustand übergehen, wirken deshalb als „Sensibilisatoren“ zur Auslösung photochemischer Vorgänge.

Die typische Energie liegt bei etwa 2 eV. $\Delta E \gg kT \rightarrow$ Angeregte Zustände sind bei Zimmertemperatur nicht besetzt.

Photoelektronenspektroskopie.

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt: Durch die Anregung mit Photonen werden aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern Elektronen emittiert, deren kinetische Energie bestimmt wird. Je nach Anregungsquelle unterscheidet man zwischen XPS (X-Ray-Photoelektron-Spectroscopy, Anregung mit Röntgenstrahlen, $E_{\text{prim}} > 100$ eV) und UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Anregung mit UV-Strahlung, $10 \text{ eV} \leq E_{\text{prim}} \leq 100$ eV.).

Obwohl mit Synchrotronstrahlung heutzutage eine kontinuierliche Anregungsquelle zur Verfügung steht, wird diese Unterscheidung beibehalten, da man bei XPS v.a. die Rumpfelektronen, bei UPS die Valenzelektronen spektroskopiert, und sich deshalb die erhaltenen Informationen in charakteristischer Weise unterscheiden.

Bei XPS nutzt man v.a. die Information über die chemische Zusammensetzung einer Probe aus, während UPS hauptsächlich zur Bestimmung der elektronischen Struktur (von Oberflächen) eingesetzt wird.

Ein Vorteil der Photoemission liegt darin, dass die Elemente nicht nur auf einfache Weise identifiziert werden können, sondern auch dass die effektive Ladungsverteilung am Ort dieses Elements erfasst wird. Das bedeutet, dass man meistens verschiedene Valenzzustände eines Elements voneinander unterscheiden kann.

Die Abbildung zeigt ein typisches Beispiel, in dem die Kohlenstoff 1s-Emission je nach lokaler Umgebung der Kohlenstoffatome in dem gezeigten Molekül verschoben auftritt.

Die UPS-Spektren von N₂, CO und O₂ zeigen Schwingungsfinestruktur, die von den entstehenden Ionen herrührt.

Das UPS-Spektrum von Wasser ist besonders interessant, weil wir hier einen direkten Vergleich mit einem MO-Schema durchführen können. Elektronen aus den drei höchsten besetzten Zuständen können mit ultraviolettem Licht herausgeschlagen werden. Für die σ_s reicht die Energie nicht aus.

NMR-Spektroskopie.

Nukleonen wie Elektronen besitzen einen Spin von $\frac{1}{2} \hbar$.

Der Gesamtspin eines Kerns ist die Resultierende aus den Spins der Nucleonen; bei Kernen mit gerader Zahl Protonen und Neutronen (Massenzahl und Ordnungszahl beide gerade) ist der Gesamtspin 0. Atome, deren Kerne entweder eine ungerade Protonen- oder Neutronenzahl enthalten, besitzen deshalb einen resultierenden Spin $\neq 0$ und somit ein durch den Kernspin hervorgerufenen magnetisches Moment, verhalten sich also wie kleine Stabmagnete. Die für die Chemie wichtigsten Kerne (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F und ³¹P) besitzen alle den Spin $\frac{1}{2}$. Dies bedeutet, dass ihr magnetisches Moment nur zwei entgegengesetzte Werte annehmen kann: $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$. Bringt man nun solche Kerne in ein äußeres Magnetfeld B₀, so können sich die Kernmomente entweder parallel ($m_l = +\frac{1}{2}$) oder antiparallel ($m_l = -\frac{1}{2}$) zu diesem Feld einstellen, wobei ebenso wie bei der Magnetnadel im irdischen Magnetfeld, die parallele Einstellung energetisch bevorzugt ist. Da der Energieunterschied zwischen den beiden Energieniveaus aber nur sehr gering ist, liegt im thermischen Gleichgewicht nur ein ganz geringer Überschuss (etwa 1 auf 10⁶) an Kernen im tieferen Zustand vor. Durch Aufnahme von Strahlungsenergie (RF-Strahlung) lassen sich Kerne vom tieferen in den höheren Zustand überführen. Wegen der nahezu gleichen Besetzung der beteiligten Zustände kommt es jedoch sehr leicht zu einer Sättigung beim Continuous-Wave-Verfahren, weshalb man heute fast ausschließlich mit einem Puls-Verfahren arbeitet.

Unabhängig vom Spektrometertyp wird bei der Aufnahme eines NMR-Spektrums eine Substanzprobe in ein sehr starkes, extrem homogenes Magnetfeld gebracht und einem hochfrequenten (RF) Wechselfeld von variabler Frequenz ausgesetzt. Bei Resonanz wird Energie absorbiert, und es entsteht ein Spektrum.

Der wichtigste Kern mit einem magnetischen Moment ist das Proton. Kernresonanzspektren sind deshalb fast immer Protonenresonanzspektren.

Die überragend große Bedeutung, die die NMR-Spektroskopie insbesondere zur Untersuchung struktureller Probleme erlangt hat, beruht im Wesentlichen auf zwei Effekten: die **chemische Verschiebung** und die **Spin-Spin-Aufspaltung**. Bei den abbildenden Methoden spielen auch die Relaxationseffekte eine entscheidende Rolle.

Kerne derselben Art zeigen geringe Unterschiede in ihren Absorptionsfrequenzen, wenn ihre Umgebungen sich unterscheiden. In der Elektronenwolke, die ein Proton umgibt, wird nämlich beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B₀ ein diesem äußeren Feld entgegengerichtetes Feld induziert, so dass am Ort des Protons eine niedrigere effektive Feldstärke herrscht als die Feldstärke B₀; mit anderen Worten: die sich um ein Proton herum bewegenden Elektronen schirmen dieses in einem gewissen Maße ab. Dabei ist die zur

Absorption nötige Feldstärke um so größer, je stärker die abschirmende Wirkung der Elektronen ist. Gleichwertige Protonen (z.B. die drei Protonen einer Methylgruppe) erzeugen ein einziges Signal, wobei die Fläche unter dem Signal ein Maß für die Anzahl der äquivalenten Kerne darstellt.

Wird das NMR-Spektrum bei hoher Auflösung aufgenommen, so erhält man jeweils Gruppen von Linien, verursacht von der Aufspaltung wegen der Spin-Spin-Kopplung, d.h. wegen der Tatsache, dass die Feldstärke, die ein bestimmtes Proton erfährt, nicht nur von der Orientierung des Magnetfeldes (d. h. die Spinrichtung) der Protonen am Nachbaratom abhängt.

Relaxation.

NMR-Imaging – Kernspin-Tomographie.

Zwei Gefäße mit Wasser werden in ein homogenes Magnetfeld gebracht. Man erhält ein Signal – die Überlagerung beider Signale. Wird jetzt ein magnetischer Gradient erzeugt, d.h. wird das Magnetfeld inhomogenisiert, befinden sich die Gefäße nicht mehr bei der selben magnetischen Feldstärke – und die Gefäße mit Wasser erzeugen jetzt Signale bei unterschiedlicher Frequenz: Das größere Gefäß ein stärkeres Signal, das kleinere Gefäß ein schwächeres. Wird jetzt dem ersten Gefäß zusätzlich etwas Kupfersulfat beigelegt, stellt man fest, dass die longitudinale Relaxationszeit im ersten Gefäß anders (kürzer) ist als im zweiten. Weil die Signale aus räumlich getrennten Proben mit unterschiedlicher Frequenz erscheinen, lassen sich die Eigenschaften sehr gut separat messen.

Dieses Prinzip soll jetzt auf mehrere Dimensionen erweitert werden. Man kann aus zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen auf ein Volumenelement fokussieren (a) oder in einer Richtung zusätzlich mit einem Feldgradienten arbeiten (b). Oder mit einem Feldgradienten arbeiten, der über mehreren Winkeleinstellungen eine ganze Fläche überstreift (c) oder dreidimensional (d). Werden die Informationen über jedes Volumenelement in einem Rechner gespeichert, kann man die Topologie des Körperteils durch Ähnlichkeitstransformationen aus jeder Richtung besichtigen.

Das entscheidende für die Bildgebung ist die Relaxationszeit, die in verschiedenen Geweben unterschiedlich erscheint. Z.B. haben die Wasserprotonen eine andere Relaxationszeit als Fettstoffprotonen – und die Relaxationszeit für Protonen in Tumoren (ungebundenes Wasser) ist größer als die Relaxationszeit im gesunden Gewebe (gebundenes Wasser).

Das Ganze wird mit geringer Auflösung gemacht, d.h. in einem relativ schwachen Magnetfeld.

An Hand von solchen Messungen im Kopfbereich oder bei inneren Organen können Diagnosen über Umfang und Ausdehnung von z.B. Tumoren gestellt werden. Der Patient wird so gelagert, dass er mit den zu untersuchenden Körperteilen in das Magnetfeld des Gerätes kommt. Die Messung richtet sich wie schon angedeutet auf die Protonen der Wasser- und Fettbestandteile im Organismus. Verschiedene Gewebearten können hervorragend abgebildet werden, ohne dass der Organismus des Patienten durch ionisierende Strahlung (z.B. Röntgenstrahlung) belastet wird. Es ist aber immer noch eine Frage, welche Auswirkung das starke Magnetfeld haben kann.

In den letzten Jahren ist man dazu übergegangen, zusätzlich zur Bildgebung auch Spektren von Organen aufzunehmen, wobei z.B. der lokale Stoffwechsel analysiert werden kann.

Ohne ins Detail zu gehen, soll auch erwähnt werden, wie man ein 2D-NMR-Experiment durchführen kann und welche Vorteile diese Technik bietet.

Das COSY (cross-over-system)-Experiment stellt eine zweidimensionale Proton-Proton-Verschiebungskorrelation dar.

Spektren werden mit Hilfe des Rechners auf zwei Frequenzachsen aufgetragen. Sogenannte Kreuzsignale zeigen an, welche Kerne miteinander koppeln, somit wird auf diese Weise

Strukturinformation direkt erhalten. Die COSY-Pulssequenz besteht aus zwei, durch die Evolutionszeit t_1 getrennten 90° -Pulse:

Als Beispiel betrachten wir das COSY-Spektrum von 9,11-Bisdihydrobenzo[18]Annulen, wo sehr übersichtlich die Zuordnung der Protonen deutlich wird, weil im Spektrum nur Kreuzsignale aufgrund vicinaler Proton-Proton-Kopplungen detektiert wurden. A und F sind Dubletts – diese Protonen spüren jeweils nur ein Proton A/B bzw. F/E.

α und β liegen im aromatischen Bereich und spüren nur einander.

Durch solche Untersuchungen ist es gelungen, auch große Proteine zu „mappen“.

ESR-Spektroskopie.

Bei der Elektronenspinresonanz arbeitet man ebenso wie bei der NMR mit einem äußeren Magnetfeld, verwendet aber Strahlung im dm- und cm-Bereich zur Anregung. Die Elektronen sind viel leichter als die Protonen. Die Quanten dieser Strahlung sind energiereich genug, um mit dem durch einzelne, ungepaarte Elektronen erzeugten Magnetfeld in Wechselwirkung zu treten, so dass bei bestimmten Frequenzen (Feldstärken) ebenfalls Absorption eintritt. Aus den ESR-Spektren lassen sich Informationen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines freien (ungepaarten) Elektrons in Radikalen erhalten.

Massenspektrometrie.

Massenspektren geben Auskunft über die Molekülmasse und – gegebenenfalls – die Summenformel einer Verbindung. Im Prinzip werden bei dieser Messung die Atome oder Moleküle z.B. in einem Gasentladungsrohr zuerst ionisiert (d.h. durch die Abspaltung eines Elektrons elektrisch geladen) und dann durch elektrische Felder beschleunigt. Mit Hilfe weiterer elektrischer und magnetischer Felder werden die Strahlen anschließend derart abgelenkt, dass Teilchen mit unterschiedlichen m/z (Massen/Ladungs-Verhältnis) voneinander getrennt werden.

Die Anwendung dieser Methode auf verschiedene Elemente ergab, dass zahlreiche Elemente Mischungen verschiedener Isotope (mit unterschiedlicher Neutronenzahl) sind, wie hier z.B. Cadmium.

Das Massenspektrum von Heptan-3-on zeigt neben dem Molekülion ($m/z = 114$), das der Summenformel ($C_7H_{14}O$) entspricht, auffällige Fragmente bei den Massenzahlen $m/z = 85$ und 57 , die durch Spaltung der Bindungen benachbart zu der $C = O$ -Gruppe entstehen.

Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente.

Das elektrische Feld \vec{E} übt auf Ladungen Kräfte aus. Es wird materialabhängig von Ladungen erzeugt, die Quellen und Senken dieses Feldes sind. Neben \vec{E} definiert man einen zweiten Feldvektor \vec{D} , die elektrische Verschiebung. Im Vakuum gilt:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E}.$$

ϵ_0 heißt **Influenzkonstante** oder **Dielektrizitätskonstante des Vakuums**. Der Vorteil der Einführung von \vec{D} zeigt sich, wenn man das elektrische Feld in Materie betrachtet. Befinden sich zwei Ladungen (oder Ladungsschwerpunkte) q_1 und q_2 in einem Medium wie Gas, Flüssigkeit oder Festkörper, so werden die makroskopischen Ladungen aufgrund von Polarisierungseffekten der Materie (mikroskopische Ladungen) gegeneinander abgeschirmt. Als Folge davon ist das Feld der Ladung q_1 am Ort der Ladung q_2 um den Faktor $1/\epsilon_r$ geringer als im Vakuum. ϵ_r ist die **relative Dielektrizitätskonstante**; sie stellt ein Maß für die **Polarisierbarkeit** der Materie dar.

In der Materie gilt:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

ϵ_r ist im allgemeinen Fall ein Tensor; \bar{D} ist die dielektrische Verschiebung, \bar{P} die Polarisation.

Stellt man sich vor, ein Dielektrikum wird zwischen die Platten eines Plattenkondensators gebracht, dann kann eine Polarisation auf zwei Wegen zustande kommen:

1. **Verschiebungspolarisation.** Die Elektronenwolke wird im Feld geringfügig gegenüber den Atomrümpfen verschoben (Elektronenpolarisation) und auch die Atomrümpfe werden gegeneinander (wegen den partiellen Ladungen unterschiedlicher Vorzeichen) verschoben (Atompolarisation). Das so induzierte Dipolmoment ist proportional zur lokalen Feldstärke:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{IND}} &= \alpha \cdot \bar{E}_{\text{lok}} & (\alpha \text{ ist ein Maß für die Polarisierbarkeit}) \\ \bar{P}_V &= (1/3\epsilon_0)N_A\alpha & (N_A \text{ ist die Avogadrozahl}). \end{aligned}$$

2. **Orientierungspolarisation.** In polaren Substanzen richten sich die permanenten Dipole $\bar{\mu}$ im Feld aus. Diesem Orientierungsvorgang wirkt jedoch die Wärmebewegung entgegen. Die effektive Orientierungspolarisation hängt deshalb von der Temperatur ab. Für hohe Temperaturen beträgt der Polarisationsanteil durch Dipolorientierung:

$$\bar{P}_O = (1/3\epsilon_0)N_A(\mu^2/3kT)$$

Man kann die Dielektrizitätskonstante ϵ_r nicht nur stationär (im Kondensator) sondern auch dynamisch (in Wechselfeldern) als Funktion der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung von niedrigen (RF) bis hohen (Röntgen) Frequenzen bestimmen.

Es zeigt sich dabei, dass die Materie (Polarisation) bei höheren Frequenzen den Wellenzügen nicht mehr gleichmäßig folgen kann. Im Mikrowellenbereich steigt die Orientierungspolarisation aus. Im IR/VIS-Bereich kann die Atompolarisation nicht mehr folgen, und im Röntgenbereich muss schließlich auch die Elektronenpolarisation aufgeben. Dies bedeutet, dass ϵ_r dann 1 ist: Bei solchen Frequenzen sieht jede Materieart aus wie Vakuum.

Im sichtbaren Bereich (wo nur noch Elektronenpolarisation eine Rolle spielt) kann man ϵ_r in Zusammenhang mit dem sogenannten Brechungsindex setzen:

$$\epsilon_r = n^2$$

Ein Vergleich der Messungen von Dielektrizitätskonstanten im statischen Feld mit der aus dem Brechungsindex bestimmten (bei hochfrequenten Wechselfeldern) erlaubt eine Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes.

ANORGANISCHE CHEMIE

Die Diskussion über den elektronischen Aufbau der Atome hat klargestellt, warum es ein Periodensystem geben muss, in dem die Elemente – richtig eingeordnet – gruppenweise ähnliche Eigenschaften aufweisen. Das Periodensystem gab es (in unvollkommener Form) aber schon 1869 nach den Überlegungen von Dmitrij Mendelejew und dem Tübinger Chemiker Lothar Meyer. Damals haben diese beiden Chemiker mit dem genialen Ordnungsschema die Vielfalt der chemischen Elemente in ein wissenschaftliches System gebracht. Den modernen Atombegriff und das quantenmechanische Wissen über den

atomaren Aufbau gab es damals noch nicht, aber es fiel den beiden Chemikern auf, dass man die Elemente nach ihren Atomgewichten und nach ihren chemischen Eigenschaften einteilen konnte, wobei die Periodizität der Eigenschaften auffiel, die später durch die Periodizität der Elektronenstruktur erklärt werden konnte.

Wegen dieser Periodizität ist es sinnvoll, bei der Besprechung der chemischen Eigenschaften der Elemente nach den Gruppen des Periodensystems vorzugehen.

Allerdings muss man einsehen, dass nicht alle Elemente für das Leben auf der Erde gleich wichtig sind, weswegen in diesem Rahmen eine gewisse Auswahl getroffen werden soll.

Betrachtet man z.B. das Vorkommen der Elemente (in Atom-%) auf der Erde, so fällt ein starkes Ungleichgewicht auf. Relativ wenige Elemente stellen den weitaus überwiegenden Teil aller Atome in der Erdkruste:

	H, O, Al, Si	90.09 %
+	C, F, Na, Mg, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe	99.98 %
+	N, Cl, Ni	99.998%

Ein anderes aber genau so starkes Ungleichgewicht des Vorkommens der Elemente findet man auch bei den **physiologisch** bedeutsamen :

	H, C, N, O	99.35 %
+	Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca	99.996%
+	F, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, I	99.999%

Die Besprechung der anorganischen Chemie soll sich daher im Wesentlichen auf die Hauptgruppenelemente und auf diejenige Übergangselemente beschränken, die für das Verständnis der Biochemie des Menschen von Bedeutung sind.

Elementchemie der Hauptgruppen.

Die Hauptgruppenelemente zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Valenzelektronen **ausschließlich in s- oder p-Orbitalen** vorkommen, während ihre d- und f-Orbitale entweder vollbesetzt oder (voll) leer sind.

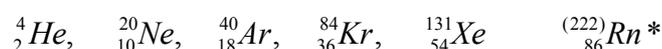
Die Einteilung der Elemente in Gruppen (also die senkrechte Anordnung der Elemente im Periodensystem) berücksichtigt die Gleichgestaltung der Valenzschale und somit die chemische Ähnlichkeit, die aus diesem analogen Aufbau resultiert. Die chemische Ähnlichkeit ist besonders ab der dritten Periode ausgeprägt, während es besonders zwischen der 2. und 3. Periode einen Sprung gibt, der mit dem Dazukommen der d-Orbitale in der dritten Periode erklärt werden kann.

Es fällt auf, dass die Neigung zur Ausbildung von Doppelbindungen nur Elementen der zweiten Periode eigen ist, und nur die elektronegativsten dieser Periode (F, O, N) können Wasserstoffbrückenbindungen eingehen.

Beim Durchgang der Elemente fangen wir von hinten an (mit der Hauptgruppe 8, oder Gruppe 18). Wir werden an dieser Stelle jedoch auch das Wasserstoff besprechen, dessen Eigenschaften sich doch sehr stark von denen der Alkalimetalle unterscheiden.

Edelgase. Hauptgruppe VIII oder Gruppe 18.

Die Elemente sind: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon



Sie treten alle als Bestandteile der Luft auf. Radioaktive Elemente sind mit einem * gekennzeichnet; der eingeklammerte Wert ist die Nukleonenzahl (Massenzahl) des Isotops mit der längsten Halbwertszeit.

Helium ist nicht nur Bestandteil der Luft, sondern kommt außerdem in gewissen Erdgasen als Folgeprodukt radioaktiver Zerfallsvorgänge vor und wird daraus in technischem Maße gewonnen; es ist zudem nach Wasserstoff das häufigste Element im Kosmos (Sterne, schwere Planeten).

1892 entdeckte Lord Rayleigh, dass Stickstoff, der aus Luft durch Entfernen des Sauerstoffes hergestellt worden war, eine etwas höhere Dichte zeigte als aus Ammoniumnitrit (NH_4NO_2) gewonnener Stickstoff. Die genaue Untersuchung des „Luftstickstoffs“ führte zur Entdeckung der Edelgase der Erde. Helium war schon durch die „Fraunhoferschen“ Spektrallinien des Sonnenspektrums 1862 entdeckt worden.

Mit Ausnahme von Helium, das aus Erdgasen gewonnen wird, werden sämtliche stabile Edelgase aus flüssiger Luft gewonnen. Sie werden hauptsächlich in der Beleuchtungstechnik verwendet, z.B. in Leuchtröhren oder (Zusammen mit 7% N_2) als Füllgas in Glühlampen. Für Helium gibt es einige medizinische Anwendungen: Da es chemisch völlig inert ist, eignet es sich für **Lungenfunktionsprüfungen**. Desweiteren wird Helium als Zusatz zu Tauchgas verwendet, da es sich in Blutplasma viel schlechter löst als Stickstoff, wodurch die Gefahr der Bildung von Gasbläschen im Blut von Tauchern bei zu raschem Auftauchen gesenkt wird und somit die Gasembolie-Gefahr deutlich verringert wird.

Die physikalischen Eigenschaften der Edelgase sind in der Tabelle zusammengefasst. Bemerkenswert ist der extrem tiefe Schmelzpunkt von Helium (etwa 1 K bei 25 bar Druck) sowie seine „Supraflüssigkeit“. Unterhalb von 2.2 K geht nämlich flüssiges Helium in einen Zustand extrem niedriger Viskosität über (Helium II), der zudem auch „supraleitend“ ist (die Leitfähigkeit ist etwa das dreitausendfache von der des Kupfers).

Mit Ausnahme von Helium ($1s^2$) besitzen alle Edelgasatome die Elektronenkonfiguration ns^2np^6 in der äußersten Schale. Die Ionisierungsenergien sind dementsprechend hoch. Ebenfalls als Folge der vollständig besetzten Valenzschale zeigen die Edelgasatome keinerlei Tendenz, sich mit einander zu Molekülen zu verbinden.

Verbindungen: Schon seit vielen Jahren kennt man aber Teilchen wie He_2^+ , Ar_2^+ , HeH^+ usw., die z.B. in Entladungsröhren vorübergehend auftreten können. Obwohl die Bindungsenthalpien in diesen Substanzen von der Größenordnung der Bindungsenthalpien normaler Kovalenzbindungen sind (200 – 250 kJ/mol), sind diese Ionen nicht stabil und gehen durch Elektroneneinfang sofort in die Atome über.

Echte Edelgasverbindungen wurden hingegen erstmals 1962 hergestellt. Den Anstoß zu ihrer Entdeckung gab die Beobachtung, dass aus molekularem Sauerstoff und Platinhexafluorid eine Verbindung $[\text{O}_2]^+[\text{PtF}_6]^-$ erhalten werden konnte: da die Ionisierungsenergie von Xenon fast gleich groß ist wie die Ionisierungsenergie des O_2 -Moleküls, wurde vermutet, dass sich aus **Xenon** und PtF_6 eine analoge Verbindung XePtF_6 gewinnen lassen müsste, was tatsächlich Bartlett gelang.

Gleichzeitig und unabhängig von Bartlett stellte Hoppe in Deutschland XeF_2 dar. Das waren wissenschaftliche Sensationen.

Wasserstoff, ${}^1_1\text{H}$

Wasserstoff (Hydrogenium) nimmt bei den Hauptgruppenelementen eine gewisse Sonderstellung ein, die eine separate Besprechung rechtfertigt. Das Wasserstoff ist das kleinste und leichteste von allen Elementen und besitzt die einfachste Elektronenkonfiguration. Bei Abgabe des (alleinigen) Elektrons bleibt wie bei allen Atomen ein positiv geladenes Ion (Kation) zurück; das Kation H^+ ist aber einzigartig, weil es ein nackter Atomkern, ein Proton, ist.

Das Proton ist wegen den fehlenden Elektronen um Größenordnungen kleiner als alle anderen Ionen. Es spielt eine zentrale Rolle bei Säure/Base-Reaktionen.

Wasserstoff kann aber auch wie die Halogene ein Elektron aufnehmen; dann resultiert ein negative geladenes Hydrid-Ion, H^- , das – genau wie die negativ geladenen Halogen-Ionen – eine Edelgaskonfiguration besitzt.

Wasserstoff ist das häufigste Element des Kosmos. Über 90% der Materie des Weltalls (nach Zahl der Atome) ist Wasserstoff. Bei der Bildung der Erde aus kosmischer Materie ist aber offenbar der größte Teil des Wasserstoffs in Erdnähe verlorengegangen; in Bezug auf die Häufigkeit in der Erdkruste steht Wasserstoff erst an 9. Stelle. Trotzdem existieren wohl mehr Verbindungen des Elements Wasserstoff als irgendeines anderen Elements – Kohlenstoff nicht ausgenommen – denn nahezu alle organischen Verbindungen enthalten neben C auch H, und zudem bildet Wasserstoff auch zahlreiche anorganische Verbindungen.

Herstellung. Früher wurde Wasserstoff fast ausschließlich aus Wasser durch Reduktion mit Kohle gewonnen (Wassergas):



Bei Temperaturen über 1000 °C liegt fast nur CO und H_2 vor.

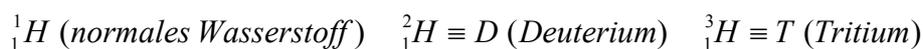
Heute dienen vor allem Erdgas oder Erdölprodukte als Rohstoffe zur Gewinnung von Synthesegas. Im „Steamreforming“-Prozess wird entschwefeltes Erdgas an einem Nickel-Katalysator mit Wasserdampf umgesetzt (Reaktionstemperatur 800-900 °C; Druck 30 bar):



Herstellung durch Elektrolyse von Wasser ist selbstverständlich möglich, aber sehr teuer – es sei denn, es gelingt über sonnenenergiebetriebene Elektrolyseanlagen das Wasserstoff zu gewinnen. Dies wäre für den möglichen Einsatz von Wasserstoff-Brennstoffzellen in der Auto-Industrie eminent wichtig.

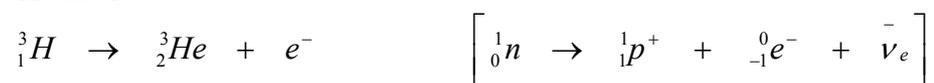
Eigenschaften. Wasserstoff ist ein farb-, geruch-, und geschmackloses Gas (Smp.: 14.1 K, Sdp.: 20.4 K). Seine wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind in der Tabelle zusammengestellt.

Natürliches Wasserstoff besteht aus drei Isotopen:



im Atomverhältnis 1 : 1.6×10^{-4} : 10^{-18} .

Das Deuteriumnuclid ist stabil. Das Tritium aber radioaktiv: es geht unter Aussendung von weichen β -Strahlen in 3He über:



Da der Tritiumgehalt einer Verbindung aus ihrer β -Aktivität bestimmbar ist, eignet sich das Nuclid als Tracer-Atom zur Markierung von Wasserstoffverbindungen.

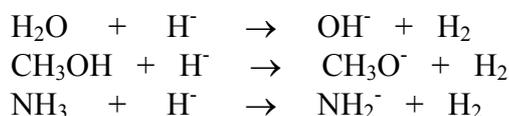
Verbindungen. Bei den **salzartigen Hydriden** mit Alkali- und Erdalkalimetallen ist Wasserstoff der elektronegative Partner:



(LiH wird möglicherweise eines Tages als Wasserstoffspeicher eine Rolle spielen.)

Die Substanzen sind typische Salze von stöchiometrischer Zusammensetzung, die in Ionenstrukturen kristallisieren (die Alkalihydride z.B. in der NaCl-Struktur); sie enthalten

neben den Metall-Kationen negativ geladene Hydridionen, H^- . Die salzartigen Hydride sind recht reaktionsfreudige Stoffe. An der Luft werden sie langsam oxidiert. Mit Wasser oder anderen prototropen Lösungsmitteln bilden sich aus den salzartigen Hydriden unter heftiger Reaktion Wasserstoff und Hydroxid-Ionen:

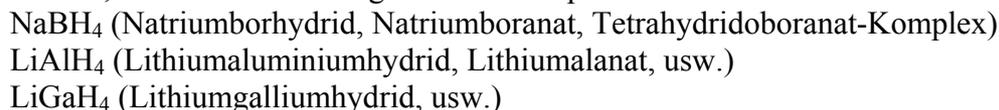


Das H^- -Ion stellt die konjugierte Base des H_2 -Moleküls dar. Das Normalpotential des Systems $2\text{H} / \text{H}_2$ ist -2.25 V .

Die **kovalenten Hydride** sind Verbindungen mit Nicht-Metallen, Halbmetallen und einigen Metallen: CH_4 (und die ganzen Kohlenwasserstoffe), SiH_4 , SnH_4 , NH_3 , OH_2 , FH , ClH und viele andere mehr. Für diese Verbindungen ist es charakteristisch, dass H den **elektropositiven** Partner darstellt.

Die $\text{X} - \text{H}$ -Bindungen sind in allen kovalenten Hydriden mehr oder weniger stark polar. Entsprechend der Elektronegativität des Elements X ist entweder das H -Atom oder das X -Atom positiv polarisiert. Ersteres gilt z.B. für die Halogenwasserstoffverbindungen, letzteres für Verbindungen wie Silan (SiH_4). Die Bindungsenthalpien der $\text{X} - \text{H}$ -Bindungen werden hauptsächlich durch die Polarität der Bindung und die Größe des X -Atoms beeinflusst. Eine Sonderstellung nehmen die metallischen Hydride ein: Gewisse Schwermetalle wie Platin (Pt) und Palladium (Pd) besitzen die Fähigkeit, Wasserstoff in atomarer Form an ihrer Oberfläche gewissermaßen zu **lösen**. Dieses in Form von H -Atomen an der Metalloberfläche haftende Wasserstoff ist ein sehr starkes Reduktionsmittel und wird daher technisch bei Hydrierungen viel verwendet. Das Metall bildet also einen Katalysator für derartige Reaktionen. Platiniertes Platin-Blech wird von Wasserstoff umströmt als **Normalwasserstoff-Elektrode** verwendet.

Komplexe Hydride. Bor, Aluminium und Gallium bilden Verbindungen von teilweise salzartigem Charakter, die H -Atome als Liganden in Komplexen enthalten:



Die tetraedrisch gebauten XH_4 -Komplexe können dabei formal als Koordinationsverbindungen des Zentralions mit 4 H^- -Ionen betrachtet werden.

Die große Bedeutung der komplexen Hydride liegt in ihrer Verwendung als Reduktionsmittel. Vor allem LiAlH_4 und NaBH_4 sowie KBH_4 werden für solche Zwecke häufig verwendet. Das in Diethylether lösliche LiAlH_4 ermöglicht z.B. zahlreiche organische Reduktionen (wie etwa die Reduktion von Carbonsäuren zu Alkoholen), die sonst nicht allzu leicht und nur mit mäßiger Ausbeute durchführbar sind.

Erwähnt werden muss auch der halbzahlige Spin von Wasserstoff, der die NMR-Spektroskopie von Wasserstoffhaltigen Verbindungen möglich macht.

Halogene. Hauptgruppe VII oder Gruppe 17.

Die Elemente sind: Fluor, Chlor, Brom, Jod und Astat.



[Salzbildner: Gr. hals : Salz, gennan : bilden; Keltisch: hallen : Salz; Schwäbisch Hall, Hallein, Hallstatt, usw.].

Die Ähnlichkeiten zwischen den Halogenen sind stark ausgeprägt, weil alle Halogenatome in ihrer äußersten Schale die Elektronenkonfiguration ns^2np^5 besitzen, also **ein** Elektron **weniger**

als die Edelgaskonfiguration. Ihr chemisches Verhalten wird damit weitgehend durch die Tendenz bestimmt, abgeschlossene s- und p-Niveaus zu erreichen. Ihre Elektronegativität ist relativ hoch (Fluor hat die höchste Elektronegativität überhaupt), aber sie sinkt stark mit zunehmender Ordnungszahl. Sie zeigen alle deutlichen Nichtmetall-Charakter, obwohl Jod im Aussehen (metallisch glänzende Schuppen) deutlich an Metall erinnert. Bei Astat dürfte der Metallcharakter noch ausgeprägter sein, es konnte jedoch bisher nicht genügend Mengen dieses Elements hergestellt werden ($^{209}\text{Bi} + \alpha \rightarrow ^{211}\text{At} + 2\ ^1_0\text{n}$), um dies eindeutig zu bestätigen. Es wird abgeschätzt, dass die Menge an „natürlichem“ Astat in der gesamten Erdkruste unter 30 g liegt.

Die Elektronenaffinität ist bei allen Halogenen negativ; sie ist am größten beim Chlor und sinkt mit zunehmender Ordnungszahl. Die Ionisierungsenergie nimmt mit zunehmender Ordnungszahl ebenfalls ab.

Die Normalpotentiale der Systeme $2\text{X}^-/\text{X}_2$ werden von Fluor zum Astat immer weniger stark positiv; freies Fluor ist das stärkste Oxidationsmittel, während Jodid-Ionen und Jodwasserstoff bereits häufig als Reduktionsmittel verwendet werden.

Alle Halogene bilden zweiatomige Moleküle.

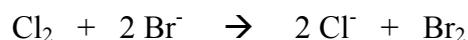
Als Folge ihrer großen Reaktionsfähigkeiten treten die Halogene in der Natur nicht elementar, sondern nur in Verbindungen auf. Am Aufbau der Lithosphäre sind die einzelnen Halogene mit folgenden Anteilen beteiligt:

Fluor: 0.08%; Chlor : 0.031 %; Brom : 0.00016 %; I : 0.00003 %

Die wichtigsten natürlichen Halogenverbindungen sind die Halogenide: Steinsalz (NaCl), Sylvin (KCl), Carnallit (Doppelsalz aus KCl und MgCl_2), Flussspat (CaF_2) und Kryolit (Na_3AlF_6).

Bromide und Jodide kommen in den Steinsalzlagerstätten (in den „Abräumsalzen“, die früher als wertlos weggeräumt wurden, bevor man das wertvolle Steinsalz gewinnen konnte) und im Meerwasser vor. Die Mengenverhältnisse im Meer sind: $\text{Cl}^- : \text{Br}^- : \text{I}^-$ wie $10^6 : 6000 : 1$). In gewissen Braunalgen ist Jod stark angereichert, so dass man das Element daraus gewinnen kann.

Zur Gewinnung der freien Elemente werden meist ihre negativen Ionen oder ihre Wasserstoffverbindungen oxidiert. Als Oxidationsmittel können MnO_2 (Braunstein), KMnO_4 oder Chlorkalk verwendet werden; so werden Brom und auch Jod technisch durch Einleiten von Chlor in konzentrierte Bromid- oder Jodid-Lösungen gewonnen:



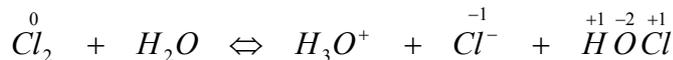
Eigenschaften. Alle Halogene sind flüchtige Stoffe.

Fluor, F_2 ist ein extrem giftiges und aggressives Gas. Es reagiert praktisch mit allen Elementen, die in diesen Verbindungen oft ihre höchste Oxidationszahl zeigen (CF_4 , SF_6 , IF_7 , AgF_2 , AuF_3 , XeF_6 , usw.).

Fluor absorbiert im violetten Bereich des Spektrums und erscheint daher Blassgelb. Mit zunehmender Ordnungszahl verschiebt sich die Absorptionsbande immer mehr gegen längere Wellenlängen (Chlor ist gelbgrün und Brom ist rotbraun), Joddampf absorbiert gelb und grün und erscheint dadurch violett. Diese Verschiebung der Absorptionsbande beruht darauf, dass in der Reihenfolge $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ die Außenelektronen immer weniger stark gebunden werden, also immer leichter (durch energieärmeres, längerwelliges Licht) anzuregen sind.

Fluor ist ein Reinelement und tritt in der Natur nur als ^{19}F -Nuclid auf. Es besitzt ein Kernspin von $\frac{1}{2}$ und zeigt daher NMR-Spektren ähnlich wie protonische Verbindungen, allerdings bei einer anderen Frequenz.

Chlor, Cl₂ ist ein grünes, erstickend riechendes Gas, das chemisch außerordentlich aggressiv und zellschädigend ist. In stark verdünnter Lösung wird es zur Desinfektion von Schwimmbädern eingesetzt.



Unterchlorige Säure

Beim Betrachten der Oxidationszahlen der Chlorverbindungen stellt man fest, dass bei dieser Reaktion eine **Disproportionierung** stattfindet: Die Oxidationszahl von Chlor wechselt von 0 auf -1 bzw. +1. Das eigentliche Bakterizid ist die Unterchlorige Säure.

Natürliches Chlor besteht aus zwei Isotopen: ³⁵Cl (75.4 Atom-%) und ³⁷Cl (24.6 Atom-%).

Das künstlich hergestellte ³⁶Cl-Nuclid ist radioaktiv und wird als Tracer-Element verwendet.

Der Kernspin von Chlor (35 und 37) beträgt 3/2.

Brom, Br₂ ist neben Quecksilber das einzige bei 25 °C flüssige Element. Die braunrote, unangenehm riechende Flüssigkeit besteht aus Br₂-Molekülen. Sie erzeugt auf der Haut schmerzhafte Wunden.

Auch Brom kommt natürlich in zwei Isotopen vor: ⁷⁹Br (50.57 Atom-%) und ⁸¹Br (49.43 Atom-%).

Jod, I₂ bildet grauschwarze, metallisch glänzende Kristalle. Beim Erhitzen entsteht ohne Übergang über eine flüssige Phase direkt ein tiefvioletter Dampf (Sublimation), der sich beim Abkühlen wieder als festes Jod niederschlägt (Resublimation). Alle Phasen des Jods bestehen wie bei den übrigen Halogenen aus zweiatomigen Molekülen.

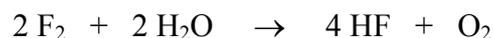
Von medizinischem Interesse ist die desinfizierende Wirkung einer alkoholischen Lösung von Jod, die zur Wunddesinfektion Anwendung findet (Jodtinktur).

Jod löst sich sehr gut auch in unpolaren Lösungsmitteln wie CS₂ und CCl₄; auch diese violetten Lösungen enthalten I₂-Moleküle.

Jod ist ein Reinelement, ¹²⁷I. Der Kernspin beträgt 5/2.

Die Halogene sind alle sehr reaktionsfähige Elemente. Mit Metallen bilden sie salzartige, mit Nicht-Metallen flüchtige Halogenide. Die Reaktionsfähigkeit der Halogene nimmt von Fluor zum Jod allerdings deutlich ab, weil in dieser Reihenfolge Elektronenaffinität und Elektronegativität abnehmen, sowie die Radien der Halogenid-Ionen zunehmen.

Mit Wasser reagiert Fluor sehr heftig unter Bildung von HF:



Fluor und Chlor wirken wegen ihrer oxidierenden Wirkung bleichend und desinfizierend. Kaliumjodid wird dem Tafelsalz zur Vorbeugung gegen Kropfbildung zugesetzt; F⁻-Ionen wirken (in sehr großer Verdünnung) karieshindernd (Trinkwasser-, Milch- und Zahncreme-Fluorierung); größere Konzentrationen von Fluoriden sind giftig.

Verbindungen.

Halogene reagieren mit Wasserstoff zu den Halogenwasserstoffverbindungen. Die Reaktion von H₂ mit F₂ verläuft explosionsartig, bei Cl₂ und Br₂ muss die Reaktion mittels UV-Licht (Bildung von Radikalen, Radikalkettenreaktion) gestartet werden. I₂ schließlich reagiert bei Raumtemperatur kaum mit H₂.

Die entstehenden Wasserstoffverbindungen sind mit Ausnahme von HF gasförmig und lösen sich sehr gut in Wasser. Fluorwasserstoff ist aufgrund der Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen unterhalb von 20 °C flüssig. Die wässrigen Lösungen reagieren stark sauer, wobei die Säurestärke von HF zu HI ansteigt. Flusssäure ist – sicherlich wegen der starken Assoziation der HF-Moleküle – nur eine mittelstarke Säure. Sie löst Quarz und Glas unter Bildung von gasförmigen Tetrafluorsilan, SiF₄ (SiO₂ + 4 HF →

$\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$), und Flusssäure wird daher zum Glasätzen benutzt. Sie muss in Kunststoffgefäßen aufbewahrt werden. Flusssäure erzeugt auf der Haut sehr schwer heilende, schmerzhafte Wunden.

Salzsäure ist die Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser; konzentrierte Salzsäure enthält etwa 36 Massen-% HCl-Gas gelöst.

Die Salze der Halogenwasserstoffsäuren (Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide) mit Metallen sind typische Ionenkristalle und als solche gut wasserlöslich. Ausnahmen sind die schwerlöslichen Chloride, Bromide und Jodide von Silber(I), AgX, Quecksilber(I), HgX, Blei(II), PbX_2 und Thallium(I), TlX.

Die wichtigsten Verbindungen der Halogene (ausgenommen Fluor) mit Sauerstoff sind die sogenannten **Sauerstoffsäuren**, HXO_n . Diese können 1 bis 4 O-Atome enthalten. Die Namen der Sauerstoffsäuren und ihrer Salze sollen hier unter Einbeziehung von Sauerstoffsäuren der Hauptgruppen V und VI beschrieben werden, weil sie in Zusammenhang viel leichter merkbar sind:

Traditionell nennt man die stabilste Sauerstoffsäure eines Elements „Element“-Säure.

So heißt etwa	H_3PO_4	Phosphorsäure
	H_2SO_4	Schwefelsäure
	HClO_3	Chlorsäure

Eine Ausnahme bildet

	HNO_3	Salpetersäure	(und nicht Nitrogen- oder Stickstoff-Säure. Die konjugierten Basen dieser Säuren werden nach dem Wortstamm des lateinischen Elementnamens unter Beifügung der Endung -at benannt:
--	----------------	---------------	--

PO_4^{3-}	Phosphat
SO_4^{2-}	Sulfat (Sulfur)
ClO_3^-	Chlorat

und NO_3^- Nitrat (Nitrogenium)

Sauerstoffsäuren, die ein Sauerstoffatom weniger enthalten als diese Elementsäuren tragen im Namen die Endung **-ige**. Die Bezeichnung ihrer konjugierten Basen endet auf **-it**:

H_3PO_3	Phosphorige Säure;	PO_3^{3-}	Phosphit
H_2SO_3	Schwefelige Säure;	SO_3^{2-}	Sulfit
HClO_2	Chlorige Säure;	ClO_2^-	Chlorit
HNO_2	Salpetrige Säure;	NO_2^-	Nitrit

Sauerstoffsäuren mit noch einem Sauerstoffatom weniger werden durch die Vorsilbe **Hypo-** gekennzeichnet, ihre Anionen ebenfalls. Ein Beispiel ist **HClO**, die **Hypochlorige Säure** und ihre konjugierte Base, **ClO^-** , das **Hypochlorit**.

Sauerstoffsäuren mit einem Sauerstoffatom mehr als die Elementsäure werden durch die Vorsilbe **Per-** gekennzeichnet; ebenso ihre Anionen. Ein Beispiel ist **HClO₄**, die **Perchlorsäure** und ihre konjugierte Base **ClO_4^-** , das **Perchlorat**.

Wichtig ist die Unterscheidung der Endungen **-it** und **-id** bei den Salzen. Auf **-id** enden die Namen der konjugierten Basen der **Wasserstoffverbindungen der Elemente**, die **keinen** Sauerstoff enthalten. Beispiele dafür sind: Nitrid N^{3-} , Oxid O^{2-} , Fluorid F^- , Phosphid P^{3-} , Sulfid S^{2-} und Chlorid Cl^- .

Mit dem Konzept der Oxidationszahlen lässt sich die Nomenklatur der Sauerstoffsäuren und ihrer konjugierten Basen noch vereinfachen: Der Name der Säure wird aus dem **Elementname** und **-Säure** gebildet und durch Angabe der **Oxidationszahl** des Elements **in nachgestellter Klammer** mit römischen Zahlzeichen ergänzt. So heißt H_2SO_4 Schwefelsäure(VI), H_2SO_3 Schwefelsäure(IV). Die Namen der **konjugierten Basen** setzen sich aus dem Wortstamm des **lateinischen Elementnamens**, einem **nachgestellten -at** und der Angabe der **Oxidationszahl** zusammen. ClO_4^- ist Chlorat(VII) und ClO^- ist Chlorat(I).

Aber zurück zu den Chlorsäuren:

Die wichtigsten Sauerstoffsäuren des Chlors sind die Chlorsäure(V), „Chlorsäure“, HClO_3 und die Chlorsäure(VII), Perchlorsäure, HClO_4 . Die letztere stellt die stärkste bekannte Säure im wässrigen Milieu dar: $K_S = 10^9$ ($\text{p}K_S = -9$). Ihre Salze sind die Chlorate(VII), Perchlorate. Chlorate(V) und Chlorate(VII) ergeben aufgrund ihrer sehr starken Oxidationskraft in Verbindung mit organischen Substanzen außerordentlich explosive Mischungen. Darauf beruht ihre Verwendung in Feuerwerkskörpern und in Streichholzköpfchen.

Physiologische und medizinische Bedeutung.

Ob Fluorid, F^- ein lebensnotwendiges Element ist, wird noch diskutiert, doch bildet es in Form des Fluorapatits $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ eine wichtige Komponente des Zahnschmelzes; es wird daher in Form von Natriumfluorid NaF Zahnpasten zur Bekämpfung der Karies zugesetzt. Verletzungen mit Flusssäure führen zu bösartigen Verätzungen. Die Verbindung dringt schnell durch die Haut ein. Eine medizinische Behandlung ist möglich durch **tiefes** Unterspritzen der betroffenen Stelle mit einer Lösung eines Calciumsalzes: Ca^{2+} -Ionen bilden mit F^- -Ionen schwerlösliches Calciumfluorid CaF_2 . Diese Reaktion ist auch die Erklärung für die Gerinnungshemmung des Blutes durch Fluorid-Ionen: Durch die Bildung des schwerlöslichen Calciumfluorids wird dem Blut das für die Gerinnungsreaktion erforderliche Calcium entzogen.

Chlorid, Cl^- ist das wichtigste Anion zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität innerhalb und außerhalb von Zellen.

Freie Salzsäure findet sich im Magensaft. Sie wirkt dort bakterizid und schafft das für die Funktion des eiweißverdauenden Enzyms Pepsin nötige saure Milieu ($\text{pH} = 1-2$).

Bromide, Br^- spielen als Sedativa (Beruhigungsmittel) eine wichtige Rolle.

Jodid, I^- ist für die Biosynthese der Schilddrüsenhormone 3,5,3'-Triiodthyronin und 3,5,3',5'-Tetraiodthyronin (\equiv Thyroxin) unentbehrlich. Jodmangel in der Nahrung führt zu einer verminderten Biosynthese dieser Hormone. Ein krankhaft vergrößertes Schilddrüsen Gewebe (Struma, Kropf) ist eine äußere Folge dieser Hypothyreose, die unbehandelt zu schweren Beeinträchtigungen bis zum Kretinismus führen kann. In vielen Gebirgsgegenden der Welt (Alpen, Anden, Himalaya) ist die Jodaufnahme verhindert und der Jodmangelkropf endemisch. Durch Versetzen des Speisesalzes mit Natriumjodid (5 mg pro Kg NaCl , Vollsalz) kann Abhilfe geschaffen werden. Unbekannt ist der Jodmangelkropf dagegen an den Meeresküsten, da alle Meeresfrüchte eine reiche Jodquelle darstellen.

Von den Sauerstoffsäuren der Halogene ist die Chlorsäure(I), Unterchlorige Säure HClO bzw. ihre konjugierte Base, das Chlorat(I), Hypochlorit ClO^- als Teil des cytotoxischen Arsenal von Zellen der Immunabwehr von Bedeutung, da es stark bakterizid wirkt. Medizinisch wird es auch als Desinfektionsmittel eingesetzt.

Kovalente Halogenide, Interhalogenverbindungen.

Abbildung.

Pseudohalogene. Gewisse Verbindungen von stark elektronegativen Elementen gleichen in ihrem Verhalten stark den elementaren Halogenen. Sie sind wie diese flüchtige Stoffe und bilden mit Metallen zusammen Salze, die ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Halogenide haben. Die wichtigsten dieser Pseudohalogene sind **Dicyan**, $(\text{CN})_2$ und **Dirhodan**, $(\text{SCN})_2$.

Dicyan ist ein farbloses, brennbares und giftiges Gas (Sdp. -21°C); es besitzt die Struktur $\text{N}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ und entsteht durch Oxidation von HCN . Mit Metallen bildet Dicyan Cyanide:



Die meisten Cyanide sind in Wasser leicht löslich. Die dem Cyanid-Ion entsprechende konjugierte Säure, HCN , Cyanwasserstoff oder Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit (Sdp.

25.6 °C) mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante, die bei Abwesenheit von Stabilisatoren zu explosionsartig verlaufender Polymerisation neigt.

Cyan-Säure [Gr.: kyanos = Blau] hat ihren Namen davon erhalten, dass man sie aus dem blauen Eisensalz Hexacyanoferrat (Berlinerblau) erhalten kann.

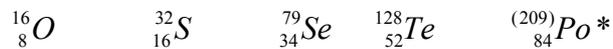
Man nimmt an, dass HCN in der Urerdatmosphäre vorhanden gewesen ist, wo es als Zwischenprodukt beim Aufbau biologischer Substanzen eine Rolle gespielt hat.

Sowohl HCN wie CN⁻-Ionen sind extrem giftig; ihre Wirkung beruht darauf, dass sie schwermetallhaltige Enzyme durch Komplexbildung inaktivieren (z.B. Häm für den Sauerstofftransport im Blut: Innere Erstickung).

Das bei Raumtemperatur flüssige Dirhodan (Smp. 2 °C) kann durch Oxidation von Thiocyanid-Ionen (SCN)⁻ erhalten werden. Thiocyanensäure HSCN, ein farbloses Gas, ist eine beträchtlich stärkere Säure als HCN (pK_s = 4). SCN⁻-Ionen und HSCN sind weniger giftig als CN⁻-Ionen bzw. HCN.

Chalkogene. Hauptgruppe VI oder Gruppe 16.

Die Elemente sind: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Polonium



[Erzbildner, Gr: Chalkos = Erz, gennan = Bildner].

Die Elemente dieser Gruppe unterscheiden sich in ihren Eigenschaften viel stärker voneinander als die Halogene. Sauerstoff (Oxygenium) ist ein ausgesprochenes Nicht-Metall, Polonium ein Metall. Eine entsprechende Vielfalt herrscht auch in struktureller Hinsicht, sowohl was die Elemente selbst, als auch ihre Verbindungen anbelangt.

Ihren Namen verdanken sie der Tatsache, dass viele Sauerstoff- und Schwefelverbindungen von Metallen als Erze Bedeutung haben.

Atmosphärischer **Sauerstoff** ist ein Isotopengemisch aus ¹⁶O (99.76 %), ¹⁷O (0.04 %) und ¹⁸O (0.20 %). Sauerstoff ist das häufigste Element in der festen Erdkruste und nach Stickstoff (auf die Menge bezogen) der zweitwichtigste Bestandteil der Luft: Als O₂ macht es etwa 21 % des Luftvolumens aus. Als einziges Element der 6. Hauptgruppe ist Sauerstoff bei Raumtemperatur gasförmig, die übrigen Elemente sind alle fest. Das zweiatomige Sauerstoffmolekül ist ein Diradikal (2 ungepaarte Elektronen befinden sich in antibindendem π-MO). Die ungepaarten Elektronen bedingen den Paramagnetismus und die ziemlich große Reaktivität von gasförmigem Sauerstoff.

Sauerstoff wurde hauptsächlich von Lavoisier charakterisiert: Er hat 1775 um Ostern in der Französischen Akademie während einer öffentlichen Sitzung gesagt, dass die „vorzüglich zum Athmen taugliche Luft“ (Sauerstoff) durch einen Zusatz von Kohlenstaub ganz und gar in luftförmige Kreidensäure (Kohlensäure) verwandelt werden konnte; ... es ist also möglich, dass das Athmen die nemliche Eigenschaft besitze und die, in die Lungen gegangene, vorzüglich zum Athmen taugliche Luft als luftförmige Kreidensäure wieder herausgehe: aber von den anderen Seite scheinen starke Aehnlichkeiten für die Meinung zu streiten und glauben zu machen, dass ein Antheil vorzüglich zum Athmen tauglicher Luft in den Lungen bleibe und sich daselbst mit dem Blute verbinde: man weiß, dass dies eine Eigenschaft der vorzüglich zum Athmen tauglichen Luft ist, dass sie den Körpern und besonders den metallischen Stoffen, mit welchen sie verbunden wird, die rote Farbe ertheilt: das Quecksilber, das Blei und das Eisen, geben Beispiele hievon ...[Weigel-Übersetzung (1783-1794)].

Schwefel kommt elementar in kristalliner Form (gelbe Kristalle) vor. Es kommt aber auch (wie Sauerstoff, Oxide) in gebundener Form vor (Sulfide); **Selen** und **Tellur** sind als Selenide und Telluride spurenweise in sulfidischen Erzen enthalten. Tellur kommt, allerdings selten, auch in gediegener Form vor.

Mit der Elektronenkonfiguration ns^2np^4 in der Valenzschale fehlen zwei Elektronen zur Edelgaskonfiguration, daher besitzen die Elemente noch immer eine hohe Elektronenaffinität und Elektronegativität (insbesonderen Sauerstoff). Wie die Halogene kommen auch die Chalkogene in Form von kristallinen Salzen (Ionenkristalle) vor, daneben aber auch als elektronegative Bindungspartner in polarisierten kovalent gebauten Verbindungen. Sauerstoff hat in den Verbindungen fast immer die Oxidationszahl -2; nur in Peroxiden, die eine kovalente O – O-Bindung enthalten, ist die Oxidationszahl -1. Die übrigen, nicht mehr so stark elektronenaffinen Elemente der Gruppe können alle Oxidationszahlen von -2 bis +6 annehmen.

Auf den nicht-metallischen Charakter von Sauerstoff wurde schon hingewiesen. Auch Schwefel ist ein typisches Nicht-Metall. Selen und Tellur kommen hingegen in mehreren Modifikationen vor, wovon welche nicht-metallischen und andere metallischen Charakter besitzen. Polonium – schließlich – ist (wie schon erwähnt) ein Metall.

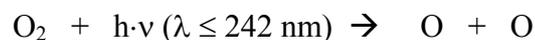
Die Wasserstoffverbindungen H_2X der Chalkogene sind mit Ausnahme von Wasser (wegen Wasserstoffbrückenbindungen) gasförmig; sie sind in Wasser löslich und reagieren schwach sauer, wobei die Säurestärke – wie bei den Halogenen – mit zunehmender Größe des Chalkogenatoms zunimmt. Dagegen nimmt die Säurestärke von wässrigen Lösungen der stabilsten Sauerstoffsäuren H_2XO_4 von Schwefelsäure(VI) H_2SO_4 über die Selensäure(VI) H_2SeO_4 zur Tellursäure(VI) H_2TeO_4 hin ab.

Neben der Hauptform von Sauerstoff, O_2 , existiert noch eine weitere, ebenfalls gasförmige Modifikation, Ozon, O_3 . Das Ozon-Molekül ist gewinkelt; es besitzt polyzentrische MO und kann in zwei mesomeren Grenzstrukturen formuliert werden.

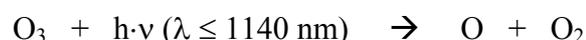
Ozon bildet in der Stratosphäre (15-30 km über die Erdoberfläche) ein Schutzschild für das Leben auf der Erde, da es aus dem Sonnenlicht UV-Strahlung absorbiert.

Die Stratosphäre ist chemisch einfacher aufgebaut als die Troposphäre, besitzt dennoch große chemische Vielfalt. Bis zu 100 verschiedene Spezies sind ständig vorhanden, einschließlich einer Anzahl von freien Radikalen, wodurch die Bedingungen für eine reiche und aktive Chemie geschaffen werden. Noch ist vieles über das stratosphärische Aerosol unbekannt, aber die Chemie auf Tropfen oder Eiskristallen spielt mit Sicherheit eine wichtige Rolle.

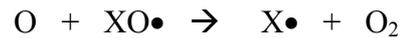
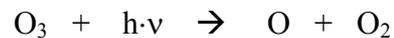
Ozon ist die zentrale Spezies in der stratosphärischen Chemie. Es gibt aber nirgends mehr als etwa 10 Ozonmoleküle pro einer Million Luftmoleküle. Tatsächlich ist es in einer solch winzigen Menge vorhanden, dass das gesamte Ozon der Atmosphäre, wenn man es unter normalen Temperatur- und Druckbedingungen auf der Erdoberfläche abtrennen könnte, eine Schicht von nur 3 mm Dicke ausmachen würde. Dennoch sichern die Wechselwirkungen des Ozons mit vielen stratosphärischen Bestandteilen und die beträchtliche Absorption biologisch schädlicher ultravioletter Strahlung, dass Ozon eine zentrale Rolle in der Stratosphäre spielt. Ozon entsteht in der Stratosphäre durch die Photodissoziation von molekularem Sauerstoff:



Es muss aber auch Vorgänge geben, die O_3 wieder in O_2 verwandeln. Der erste Vorschlag (1930) einer der Pioniere unter den Atmosphärenwissenschaftlern, Sidney Chapman (Oxford) war, daß die Rückgewinnung hauptsächlich auftrat durch die Reaktionsfolge:



Etwa 40 Jahre lang nahm man allgemein an, daß diese Folge den Kreislauf des stratosphärischen Ozons erkläre. Wie man jedoch später herausgefunden hat, spielen einige kleinere Bestandteile eine wichtige Rolle bei der Zerstörung von stratosphärischem Ozon auf Grund von katalytischen Reaktionskreisläufen, die man folgendermaßen zusammenfassen kann:

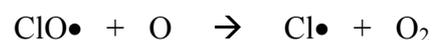
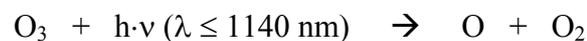


In dieser Reaktionsgruppe sind $X\bullet$ und $XO\bullet$ Radikale, die die Umwandlung von O_3 nach O_2 katalysieren. Die wichtigsten $X\bullet$ Radikale sind wahrscheinlich NO und OH – es kann aber auch Cl sein.

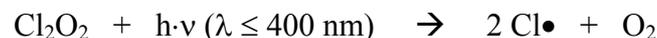
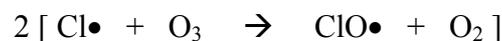
Von besonderer Bedeutung für die stratosphärische Ozonschicht sind daher die chemisch sehr stabilen Fluorchlorkohlenwasserstoff-Gase (FCKWs). In einem Zeitraum von wenigen Jahren bewegen sich diese Gase von ihren Ursprungsorten an der Erdoberfläche in die Stratosphäre. Erst oberhalb von etwa 20-25 km Höhe ist die vorandenen solare Strahlung energiereich genug, um sie zu zerlegen und dadurch Chloratome und Chlormonoxidmoleküle freizusetzen.



Gefolgt vom katalytischen Ozonerstörungskreislauf:



Eine zusätzliche Ozonerstörung durch Chlor, die ursprünglich von Mario und Luisa Molina (MIT) vorgestellt wurde, lautet:



Zum Teil ist es selbstverständlich Spekulation, aber Messungen scheinen doch zu belegen, daß es einen Zusammenhang zwischen Ozonabbau und der Menge an $ClO\bullet$ -Radikalen gibt.

Durch die vielseitige Verwendbarkeit von den Fluorchlorkohlenwasserstoffen FCKW als Treibgas, Kältemittel und Lösungsmittel gelangen diese Substanzen in die obere Atmosphäre und beschleunigen dort die Zersetzung des thermodynamisch instabilen Ozons (Ozonloch über Antarktis), wodurch z.B. das Risiko, wegen zu intensiver Sonnenstrahlung Hautkrebs zu entwickeln, stark ansteigt.

Während also die Existenz des Ozon-Schildes in der hohen Atmosphäre von großer Bedeutung ist, stellt Ozon, das sich bei starker Sonnenstrahlung unter dem Einfluß von

Autoabgasen auch in Bodennähe bilden kann, bei direkter Einwirkung auf den Menschen ein starkes Gift dar, wobei besonders die Atemwege in Mitleidenschaft gezogen werden.

Aufgrund seiner kräftigen Oxidationswirkung ist Ozon ein starkes Zellgift, es wird deshalb für Desinfektionszwecke, beispielsweise in Schwimmbädern, benützt.

Der Sauerstoff auf der Erde ist die Voraussetzung für das Leben höherer Tierarten und der meisten Pflanzen – und trotzdem ist der Sauerstoff selbst ein Produkt des Lebens. Die Uratmosphäre war frei von Sauerstoff; dieser hatte sich bei der Entstehung der Erde mit anderen Elementen zu Oxiden und Salzen von Sauerstoffsäuren verbunden. Sauerstoff entsteht jedoch bei der Photosynthese, der Umwandlung von Kohlendioxid und Wasser in Kohlenhydrate, wobei die notwendige Energie durch Sonnenlicht beigesteuert wird:



Die wichtigste Verbindung des Sauerstoffs ist zweifelsohne **Wasser**. Das H_2O -Molekül besitzt stark polare kovalente Bindungen, weist einen gewinkelten Bau auf und ist ein starker Dipol. Die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen ist für den vergleichsweise hohen Schmelz- und Siedepunkt von Wasser und für die Anomalie der Dichteabhängigkeit von Wasser verantwortlich. Auch wegen den Wasserstoffbrückenbindungen weist flüssiges Wasser eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante auf und zeigt auch dadurch seine Eignung als Solvens für Salze.

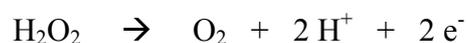
Die große spezifische Wärme, die hohe Wärmeleitfähigkeit und die große Verdunstungswärme des Wassers sind alle Folgen der Wasserstoffbrückenbindungen und machen Wasser zu einem ausgezeichneten Medium für den Wärmetransport, ob aus der Mitte des Körpers an die Hautoberfläche oder von Äquator an die Pole der Erde.

Eine Sonderstellung nimmt das Wasserstoffperoxid H_2O_2 ein. Es gibt hier eine O – O-Bindung, und die Oxidationszahl des Sauerstoffs ist -1. Wasserstoffperoxid ist instabil und zersetzt sich leicht gemäß:

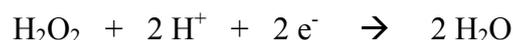


Bei der Zersetzung werden also aus 4 Sauerstoffatomen mit der Oxidationszahl -1 zwei O-Atome mit Oxidationszahl -2 und zwei mit Oxidationszahl 0. Eine Reaktion, bei der ein Element von einer mittleren Oxidationszahl ausgehend zwei verschiedene Oxidationszahlen annimmt, bezeichnet man als **Redox-Disproportionierungsreaktion**.

Wegen seiner mittleren Oxidationszahl kann H_2O_2 sowohl als Reduktionsmittel als auch als Oxidationsmittel reagieren. Die Halbreaktion der Oxidation (H_2O als Reduktionsmittel) lautet:



Die andere Halbreaktion (H_2O_2 als Oxidationsmittel) lautet:



H_2O_2 ist eine sehr schwache Säure (jedoch deutlich stärker als Wasser). Ihre Salze sind die Peroxide; sie enthalten das Peroxid-Anion O_2^{2-} , eine starke Base (jedoch schwächer als das Oxid-Ion O^{2-}).

Beispiel für Peroxide sind Na_2O_2 oder K_2O_2 (gelbliche oder weißgelbliche Salze).

H_2O_2 fällt bei verschiedenen biochemischen Reaktionen innerhalb von Zellen an. Da es ein Zellgift ist, existieren verschiedene enzymatische Mechanismen, um es unschädlich zu machen.

Es findet zum Bleichen von Haaren, Federn und Knochenpräparaten weitverbreitete Anwendung (30%). In der Medizin dient es als Desinfektionsmittel in Mund- und Gurgelwässern sowie in der Wundbehandlung.

Kalium und die schweren Alkalimetalle verbrennen an der Luft zu **Hyperoxiden** oder **Superoxiden**, in deren Kristallen paramagnetische O_2^- -Anionen vorhanden sind. Hyperoxide sind recht reaktionsfähige Stoffe: Mit CO_2 bilden sie das entsprechende Carbonat neben O_2 , und mit Wasser entsteht außer Hydroxid ebenfalls O_2 :



Auf diesen Reaktionen beruht die Verwendung solcher Hyperoxide für die Raumfahrt: Bindung der Atmungsprodukte CO_2 und H_2O und dafür Bildung von O_2 . Das Hyperoxid-Ion ist ein Radikal und besitzt dieselbe Elektronenstruktur wie das O_2 -Molekül, nur befindet sich zusätzlich ein Elektron in einem antibindenden π^* -MO.

Wegen der Reaktivität des Hyperoxids (oder Superoxids) besitzen Zellen ein Enzym, die **Superoxid-Dismutase** (SOD), das Superoxid in Peroxid überführt:



Die Oxide der Metalle sind meist salzartig aufgebaut: Sie enthalten des Oxid-Ion O^{2-} , das beim Auflösen wasserlöslicher Oxide (das sind die Oxide der ersten und (teilweise) zweiten Hauptgruppe, wie etwa Natriumoxid, Na_2O und Magnesiumoxid, MgO) in Wasser aufgrund seiner extrem hohen Basenstärke nach der Gleichung:



vollständig zu Hydroxid-Ionen protoniert wird.

Schwefel kommt elementar als Mineral, gasförmig als Schwefelwasserstoff (wahrscheinlich Teil der Uratmosphäre) H_2S und Schwefeldioxid SO_2 in vulkanischen Dämpfen und gebunden hauptsächlich in Sulfaten, wie Calciumsulfat, Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ und Sulfiden (Blende, Kiese, Glanze) wie Zinkblende, ZnS , Kupferkies $CuFeS_2$ oder Bleiglanz, PbS vor.

Schwefel ist ein Bestandteil von Eiweiß, da er in drei Aminosäuren vorkommt: Cystein, Cystin und Methionin:

Außerdem findet man Schwefel in zwei Vitaminen, der Thiamin (B1) und das Biotin.

Schwefel brennt an Luft mit blauer Flamme; dabei bildet sich SO_2 :

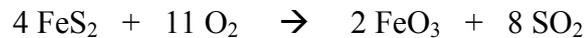


Die Wasserstoffverbindung H_2S ist ein sehr giftiges und in größter Verdünnung noch deutlich übelriechendes Gas (faule Eier verdanken ihren Gestank dem Schwefelwasserstoff). H_2S ist gut wasserlöslich; es ist eine schwache zweibasige Säure und bildet zwei Reihen von Salzen: Die Hydrogensulfide mit dem Hydrogensulfid-Anion HS^- und die Sulfide mit dem Sulfid-Anion S^{2-} . Viele Sulfide, besonders von Schwermetallen, sind sehr schwerlöslich.

Die Bildung von H_2S in Senkgruben und Abwasserkanälen kann zu tödlichen Vergiftungsunfällen führen.

Schwefelbäder spielen seit alters her eine Rolle in der Behandlung von Gelenkleiden und Hautkrankheiten.

Von den Sauerstoffverbindungen ist das gasförmige, stechend riechende und sehr giftige Schwefeldioxid SO_2 am wichtigsten. Es entsteht durch Verbrennung von Schwefel und durch „Rösten“ sulfidischer Erze. Ein Beispiel für diese Reaktion (Erhitzen unter Zutritt von Sauerstoff) ist z.B.:



SO_2 ist ein starkes Zellgift; besonders Pflanzen werden durch „Ausbleichen“ (Zerstörung des für die Photosynthese wichtigen grünen Blattfarbstoffes Chlorophyll) bei höheren SO_2 -Konzentrationen in der Luft in Mitleidenschaft gezogen. Es ist außerdem das Anhydrid der **Schwefeligen Säure** H_2SO_3 und reagiert mit Luftfeuchtigkeit eben zu dieser mittelstarken Säure:

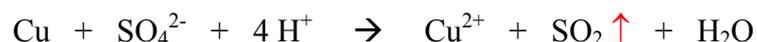


Durch diese Reaktion ist SO_2 ein Hauptverursacher des **Sauren Regens**. H_2SO_3 ist in freier Form nicht beständig, wohl aber in Form ihrer Salze, der **Hydrogensulfite** mit dem HSO_3^- -Ion und der **Sulfite** mit dem SO_3^{2-} -Ion.

Schwefelige Säure besitzt starke bakterizide Eigenschaften, von denen man bei der Weinherstellung, beim Mosten und bei der Konservierung von Trockenobst Gebrauch macht. Die zweite wichtige Sauerstoffverbindung des Schwefels ist Schwefeltrioxid SO_3 . Es wird technisch in großen Mengen durch katalytische Oxidation von SO_2 hergestellt. Es ist bei Raumtemperatur fest und löst sich unter Hitzeentwicklung begierig in Wasser, wo es zur sehr starken **Schwefelsäure** reagiert:



Konzentrierte Schwefelsäure, eine farblose, ölige und sehr dichte Flüssigkeit (Dichte $\rho = 1.836 \text{ g/cm}^3$), ist nicht nur eine sehr starke Säure, die sogar edle Metalle wie Kupfer auflösen kann:



Konzentrierte Schwefelsäure ist extrem hygroskopisch (wasseranziehend): So kann sie organischer Materie, wie etwa Zucker, Wasser entziehen:



Sie bildet zwei Reihen von Salzen, die **Hydrogensulfate** mit dem HSO_4^- -Ion und die **Sulfate** mit dem SO_4^{2-} -Ion.

Medizinisch sind die schwerlöslichen Salze Calciumsulfat und Bariumsulfat von besonderem Interesse: Calciumsulfat bildet als $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein hartes Mineral (Gips). Beim Erhitzen verliert Gips Kristallwasser und zerfällt zu einem weißen Pulver mit der Formel $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Wird dieses mit Wasser zu einem Brei angerührt, verbindet es sich mit diesem langsam wieder zu Gips und härtet aus. Gipsverbände werden bei der Versorgung von Knochenfrakturen ausgenutzt.

Bariumsulfat BaSO_4 ist für Röntgenstrahlen nahezu undurchlässig und wird daher als Röntgenkontrastmittel verwendet. Dies ist trotz der hohen Giftigkeit von Ba^{2+} -Ionen möglich, da BaSO_4 so schwerlöslich ist. Das Löslichkeitsprodukt beträgt:

$$L_p(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$$

Womit sich in einem Liter Wasser nur 10^{-5} mol Ba^{2+} -Ionen lösen.

Durch Zugabe von leichtlöslichem Natriumsulfat Na_2SO_4 kann die ohnehin sehr geringe Löslichkeit von Bariumionen noch zusätzlich abgesenkt werden (das Löslichkeitsprodukt ist konstant und die SO_4^{2-} -Konzentration wird erhöht).

Die gut löslichen, kristallwasserhaltigen Salze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Glaubersalz) und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Bittersalz) sind wichtige Laxantien (Abführmittel); die „Bitterwässer“ genannten Mineralwässer verdanken ihnen ihre abführende Wirkung.

H_2SO_4 kommt als Zellbestandteil auch in chemisch gebundener Form vor, etwa in Form von Schwefelsäure-Estern kovalent gebunden an Membranlipide (Sulfatide).

Selen ist Bestandteil eines wichtigen Enzyms, der Glutathionperoxidase. Dieses spielt eine wichtige Rolle bei der Entgiftung bestimmter Radikale, daher wird Selen zur Gruppe der sogenannten Antioxidantien gerechnet. Selen ist (in kleinen Mengen) ein essentieller Bestandteil der Nahrung. Die meisten Selenverbindungen sind jedoch sehr giftig.

Die Hauptgruppe V, die Stickstoffgruppe.

Die Elemente sind: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.



Innerhalb dieser Gruppe herrscht eine große strukturelle Vielfalt, sowohl bei den Elementen als auch bei deren Verbindungen. Erwartungsgemäß nimmt der Metallcharakter mit zunehmender Ordnungszahl zu.

Die Elemente besitzen die Valenzelektronenkonfiguration: ns^2np^3 , wobei aufgrund der Hundschen Regel die drei p-Elektronen einzeln die drei p-Orbitale p_x , p_y und p_z besetzen. Die Elektronenaffinität ist im Vergleich mit den Chalkogenen geringer, dennoch tritt Stickstoff in vielen Verbindungen als elektronegativer Partner mit der Oxidationszahl -3 auf, wie z.B. gegenüber Kohlenstoff und Wasserstoff. Daneben existieren von Stickstoff und den anderen Elementen der Gruppe auch positive Oxidationszahlen (bis hin zur maximal möglichen Oxidationszahl von $+5$). Die Stabilität der Wasserstoffverbindungen XH_3 , in denen die Elemente der Stickstoffgruppe gegenüber dem Wasserstoff formal die Oxidationszahl -3 annehmen, nimmt mit zunehmender Ordnungszahl von Ammoniak, NH_3 zum Antimonhydrid SbH_3 und Wismuthydrid, BiH_3 hin stark ab; die letzteren Hydride sind thermisch instabil. Umgekehrt nimmt, wie in den anderen, bereits besprochenen Hauptgruppen, der metallische Charakter (der der Tendenz zur Annahme positiver Oxidationszahlen in Verbindungen parallel geht), mit steigender Periode zu.

Stickstoff bildet als zweiatomiges N_2 mit etwa 78% Anteil die Hauptkomponente der Luft. In gebundener Form kommt er in mineralischen Nitraten (Salpeter) vor; außerdem ist er wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff eines der wichtigsten Elemente beim Aufbau organischer Materie. Eiweiß enthält etwa 16% Stickstoff.

Stickstoff kann – wie auch Kohlenstoff – Einzel-, Doppel-, und Dreifachbindungen eingehen. Von Interesse ist ein Vergleich der Bindungsenthalpie von Bindungen zwischen N- und zwischen C-Atomen:

C – C	348 kJ/mol	N – N	159 kJ/mol
C = C	594 kJ/mol	N = N	418 kJ/mol
C \equiv C	778 kJ/mol	N \equiv N	945 kJ/mol

Verglichen mit der großen Bindungsenthalpie der $\text{N} \equiv \text{N}$ Dreifachbindung ist die Bindungsenthalpie der $\text{N} - \text{N}$ Einfachbindung auffallend klein. Wegen der großen Dissoziationsenergie des N_2 -Moleküls ($\text{N} \equiv \text{N}$) ist Stickstoff sehr reaktionsträge.

Natürlicher Stickstoff besteht aus den Isotopen ${}^{14}\text{N}$ und ${}^{15}\text{N}$ im Atomverhältnis 272 : 1.

Phosphor ist reaktiv; er kommt daher in der Natur nur in gebundener Form in mineralischen Phosphaten vor; auch bildet Phosphor einen Hauptbestandteil von Knochen.

Reines Phosphor existiert in verschiedenen Modifikationen, die sich durch ihre Eigenschaften stark unterscheiden. Die bekannte weiße Modifikation entsteht durch Kondensation von Phosphor-Dampf. Wegen der sehr leichten Oxidierbarkeit (die zur Selbstentzündung führt) muss weißer Phosphor unter Wasser aufbewahrt werden. Weißer Phosphor enthält P₄-Moleküle, in denen die vier P-Atome tetraedrisch angeordnet sind und jedes Atom durch Einfachbindungen mit drei anderen Atomen verbunden ist. Beim Stehenlassen am Licht wandelt es sich von selbst allmählich in roten Phosphor um.

Arsen, Antimon und Wismut können (selten) in elementarer Form, meist aber gebunden in Mineralien gefunden werden.

Wie die Chalkogene zeigen auch die Elemente der 5. Hauptgruppe eine gewisse Heterogenität. Stickstoff ist als einziges Element der Gruppe bei Raumtemperatur gasförmig; die übrigen Elemente sind fest. Phosphor, Arsen und Antimon kommen in metallischen und in nicht-metallischen Modifikationen vor. Wismut ist ein typisches Metall.

Die Wasserstoffverbindungen sind – der geringeren Elektronegativität der Elemente der Hauptgruppe V entsprechend – nun nicht mehr vorwiegend sauer, sondern sogar basisch, wobei die Basizität von NH₃ zum BiH₃ stark abnimmt. An der Luft ist nur NH₃ stabil, die übrigen Wasserstoffverbindungen entzünden sich, da sie wegen der Neigung der schwereren Elementen der Gruppe zu positiven Oxidationszahlen, stark reduzierend wirken. Entsprechend nimmt die Stabilität von Sauerstoffverbindungen mit steigender Periodennummer zu. Ebenso wie bei den Chalkogenen nimmt die Stärke der Sauerstoffsäuren ab, wenn wir zu Elementen mit höherer Ordnungszahl fortschreiten: Salpetersäure HNO₃ ist eine sehr starke Säure, Phosphorsäure H₃PO₄ ist eine mittelstarke Säure, und Arsensäure H₃AsO₄ ist amphoter; sie reagiert mit Basen (als Säure) aber auch mit Säuren (als Base):



Die letztere Reaktion deutet schon auf den zunehmenden metallischen Charakter hin; ganz analog reagieren Metalloxide und –Hydroxide mit Säuren unter Bildung der entsprechenden Metall-Kationen.

Stickstoff, N₂ ist farb- und geruchlos, siedet etwas tiefer als O₂ und ist wegen seiner sehr stabilen Dreifachbindung sehr reaktionsträge.

Die wichtigste Wasserstoffverbindung des Stickstoffs ist Ammoniak, NH₃. Es ist ein farbloses, giftiges Gas mit einem charakteristischen stechenden Geruch und löst sich wegen der Ausbildung von Wasserstoffbrücken außerordentlich begierig in Wasser („Salmiak-Lösung“).

Die wässrige Lösung reagiert wegen der Reaktion



schwach basisch (pK_B = 4.75). Die konjugierte Säure des Ammoniaks ist das tetraedrisch gebaute Ammonium-Ion NH₄⁺, das etwa gleich groß ist wie das Kalium-Ion K⁺. Die Ammoniumsalze verhalten sich daher in ihren Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Wasserlöslichkeit, sehr ähnlich wie die entsprechenden Kaliumsalze.

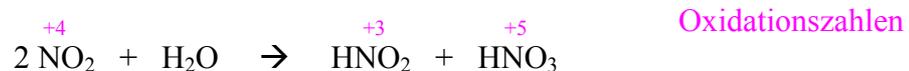
Die Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ bildet mit Basen sehr instabile Salze, die Azide, die vielfach explosiv sind und oft zu Sprengunfällen führen. Blei- und Silberazid werden in Sprengkapseln verwendet. Außerdem sind Azide bakterizid. Natriumazid NaN₃ wird daher für Desinfektionszwecke, etwa bei der Durchführung von Zellkulturexperimenten, verwendet.

Stickstoff bildet verschiedene Sauerstoffverbindungen: Diese sind allgemein weniger stabil als bei den schwereren Elementen der Hauptgruppe, da der Stickstoff selbst relativ elektronegativer ist und deswegen mit Sauerstoff weniger stabile Bindungen ausbildet als die elektropositiveren Elemente der Gruppe.

Distickstoffmonoxid N_2O wird als Narkotikum therapeutisch eingesetzt: Es besitzt eine betäubende Wirkung und verursacht eine auffallende Munterkeit und Euphorie („Lachgas“). Das zweiatomige Stickstoffmonoxid NO ist ein farbloses, giftiges Gas, das an der Luft schnell zu rotbraunem Stickstoffdioxid NO_2 oxidiert wird:



Dieses letztere Gas ist etwas wasserlöslich und disproportioniert zu salpetriger Säure HNO_2 und Salpetersäure HNO_3 :



Beide Gase, NO und NO_2 (nitrose Gase), entstehen auch bei der Verbrennung von Kraftstoffen und tragen über die Umwandlung in die beiden Sauerstoffsäuren wesentlich zur Entstehung des **sauren Regens** bei. Nitrose Gase entstehen auch oft bei Arbeiten mit Salpetersäure und sind nicht selten Ursache schwerer Vergiftungen.

Die Anzahl der Elektronen in den beiden Oxiden ist jeweils ungerade. Beide sind somit Radikale und sehr reaktionsfreudig.

Insbesondere NO hat in den letzten Jahren außerordentlich biomedizinisches Interesse erlangt, da sich herausstellte, dass der sogenannte **endothelial derived relaxing factor (EDRF)**, der für die Regulation des Gefäßtonus und damit des Blutdrucks eine Schlüsselrolle spielt, mit NO identisch ist oder zumindest NO als wesentliche Komponente enthält. Darüber hinaus wird der Substanz heute eine Rolle bei der Nervenreizübertragung (Neurotransmitter) und bei Immunreaktionen als Waffe der Immunzellen (cytotoxische Wirkung) zugeschrieben.

Stickstoff bildet zwei Sauerstoffsäuren. Die salpetrige Säure HNO_2 ist eine instabile Säure und die Nitrite sind giftig, da sie im sauren Milieu des Magens mit sekundären Aminen N-Nitrosamine bilden, die cancerogen wirken. Salpetersäure HNO_3 ist eine sehr starke Säure; ihre Salze heißen Bitrate (Nitrate(V)). Salpetersäure ist ein starkes Oxidationsmittel:



So lösen sich auch edle Metalle wie Kupfer und Silber in Salpetersäure auf. Silbernitrat $AgNO_3$ besaß früher als „Höllenstein“ (lapis infernalis) medizinische Bedeutung, da es auf der Haut oxidierend wirkt und – unter Ausscheidung von schwarzem, elementarem Silber – Hautwucherungen entfernt.

Smog - Luftverschmutzung - Waldsterben

Phosphor ist ein Element von zentraler Wichtigkeit für die Biochemie und die Physiologie des Menschen: die mittelstarke Phosphorsäure H_3PO_4 ist als dreibasige Säure in der Lage, drei Reihen von Salzen zu bilden: Dihydrogenphosphat $H_2PO_4^-$, Hydrogenphosphat HPO_4^{2-} , und Phosphat PO_4^{3-} . Das PO_4^{3-} -Ion ist tetraedrisch gebaut: Das P-Atom ist tetraedrisch von 4 O-Atomen umgeben, genau wie auch das S-Atom in H_2SO_4 oder das Cl-Atom in $HClO_4$. HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ und H_3PO_4 ergeben sich durch Addition der entsprechenden Anzahl von H^+ -Ionen an O-Atomen.

Dieses Bauprinzip ist für alle Sauerstoffsäuren der verschiedenen Elemente gültig: Die sauren Wasserstoffatome sind nie direkt an das Zentralatom gebunden, sondern immer an die Sauerstoffatome, die das Zentralatom umgeben.

Bei Sauerstoffsäuren mit nur drei Sauerstoffatomen wie HNO_3 ist eine ebene Anordnung der Sauerstoffatome um das Zentralatom die Regel; bei zwei Sauerstoffatomen am Zentralatom finden wir eine gewinkelte Anordnung der Sauerstoffatome am Zentralatom (HNO_2 selber ist allerdings nicht beständig):

Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bildet als Phosphorit große Lagerstätten in Nord- und Westafrika, in Florida und auf der Kola-Halbinsel; es wird als Düngemittel abgebaut. Im Knochen stellt Phosphorsäure als Bestandteil des Hydroxylapatits $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ einen wesentlichen Bestandteil dar; Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ härtet Zahnschmelz und schützt sehr wahrscheinlich vor Karies.

Biochemisch äußerst wichtig sind Phosphorsäureester (das sind Verbindungen zwischen H_3PO_4 und organische Hydroxylverbindungen (Alkoholen).

Nukleotide etwa sind die Bausteine des genetischen Materials DNA, RNA und wichtigste Energieüberträger. Zuckerphosphate spielen vielfältige Rollen bei biochemischen Prozessen und Phospholipide sind essentielle Komponenten biologischer Membranen.

Ein Abkömmling der Phosphorsäure ist **Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$** , deren Salze, Diphosphate (Pyrophosphate) heißen. Sie ist als **Säureanhydrid** aufzufassen, das heißt, sie entsteht unter Wasserabspaltung aus zwei Molekülen H_3PO_4 , wozu Energie benötigt wird:



Sie enthält eine P – O – P-Brücke, die sehr **energiereich** ist: Sie kann durch H_2O in einer Umkehrung der obigen Reaktion leicht gespalten werden, wobei die Energie wieder frei wird. Solche energiereiche Bindungen bieten die Möglichkeit, chemische Energie zu speichern und zu transportieren, etwa in Form des **Adenosin-5'-triphosphats**.

Gehen wir deswegen kurz auf die Knallgas-Reaktion und Atmungskette ein – als biologische Betrachtung von Redoxreaktionen:

Ein Gemisch aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas ist zwar bei Raumtemperatur stabil, doch genügt ein Funke, und das Gemisch explodiert unter heftigster Wärmeentwicklung, wobei Wasser entsteht („Knallgasexplosion“).

Die zugrundeliegenden Halbreaktionen sind:



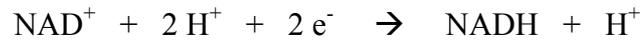
Die Normalpotentiale – sozusagen die Triebkraft für die Reaktion – ist gegeben durch:

$$\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ = -2 \times 96500 \times 1.24 = -239 \text{ kJ/mol}$$

Diese bei der Reaktion freiwerdende Standardenthalpie ist stark negativ; die Reaktion besitzt daher eine große Triebkraft. Dies ist der Grund, dass das Gemisch so explosiv reagieren kann – wenn erst die Aktivierungsenthalpie überwunden ist (Funke).

In lebenden Zellen dient ebenfalls Sauerstoff zur Oxidation (Verbrennung) der Naturstoffe; sein hohes Oxidationspotential liefert die Triebkraft dazu und bietet so die Grundlage für alle Lebensvorgänge, die Energie erfordern. Es wäre aber ziemlich schlecht, wenn die Energieaufnahme in lebenden Zellen als Knallgasexplosion ablaufen würde. Vielmehr gewährleistet die biochemische Maschinerie der Zelle eine **schrittweise Übertragung der Elektronen auf den Sauerstoff**. Wasserstoff – das eigentliche Reduktionsmittel in dieser Reaktion – liegt in der Zelle nicht in freiem gasförmigen Zustand vor, sondern in chemisch gebundener Form: Wasserstoff ist an ein Coenzym gebunden, das sogenannte Nicotindiamid-adenin-dinukleotid (NADH). Der wichtigste Teil dieses komplexen Moleküls ist die

Nicotinamid-Gruppe; sie kann in der hier dargestellten oxidierten Form (NAD^+) von reduzierten Nährstoffen wie Glukose Wasserstoff aufnehmen; die entstehende reduzierte Form des Coenzym, NADH^+ , stellt die zelluläre Speicherform von Wasserstoff dar. Die vom pH-Wert abhängige Halbreaktion:



Besitzt mit $E^\circ = 0.10 \text{ V}$ ein geringfügig weniger negatives Normalpotential als die Reaktion:



Dennoch ist der Potentialunterschied zum Sauerstoffsystem mit

$$\Delta E^\circ = -1.24 - 0.10 = 1.14 \text{ V}$$

beachtlich; die damit verbundene Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G^\circ = -220 \text{ kJ/mol}$$

stellt eine sehr große Triebkraft für die Oxidation durch Sauerstoff dar. Wenn also Sauerstoff mit der Wasserstoffspeicherform der Zelle, dem reduzierten Coenzym NADH^+ reduziert wird, wird nur unwesentlich weniger Energie frei als bei der Knallgasreaktion! Die Energie wird aber nicht in einem Schritt frei, wie bei der Knallgasexplosion, sondern die Zelle führt die Oxidation in **mehreren Einzelschritten** durch: Die Elektronen werden kaskadenartig auf biologische Redoxsysteme übertragen, die ein zunehmend positives Normalpotential besitzen, bis schließlich Sauerstoff selbst vom letzten Redoxsystem zu Wasser reduziert wird. Die Einzelschritte liefern die Energie in einem Ausmaß, das die Zelle nützen kann: Sie erzeugt damit eine **chemische Speicherform** von Energie, nämlich **Adenosintriphosphat**.

Dieses Molekül kann bei Bedarf gespalten werden, wobei die in den **energiereichen Bindungen** des Moleküls gespeicherte Energie frei wird und von der Zelle je nach ihrer spezifischen Aufgabe genutzt werden kann, z.B. für die Muskelarbeit.

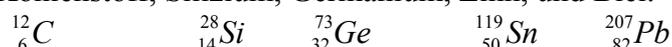
Die Abbildung zeigt schematisch, dass – ähnlich wie durch Turbinen bei fallendem Wasser – die Energie der vom hohen Energieniveau des NADH -Redoxpaares zum tiefen Energieniveau des Redoxpaares Sauerstoff/Wasser „fallenden“ Elektronen zum Aufbau von gespeicherter Energie benutzt wird.

Wir beachten, dass der mit der Reduktion des Sauerstoffmoleküls zu Wasser verbundene Energiegewinn, der in der lebenden Zelle in Form chemischer Energie speicherbar und nutzbar gemacht wird, die energetische Grundlage für die Funktionen lebender Materie darstellt.

Zahlreich Metalle bilden Arsenide. Alkali- und Erdalkaliarsenide ergeben mit Wasser die Wasserstoffverbindung AsH_3 , Arsin. Sehr giftig. Sehr giftig ist bekanntlich auch das trioxid As_4O_6 , unter dem Namen „Arsenik“ zu Ruhm gekommen.

Die Kohlenstoffgruppe. Hauptgruppe IV.

Die Elemente sind: Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, und Blei.



Die ersten beiden Elemente dieser Gruppe nehmen eine außergewöhnliche Stellung ein: Kohlenstoff als Bestandteil aller organischen Verbindungen und Silizium als gesteinsbildendes Element. Ihre besondere Bedeutung verdanken die beiden Elemente ihrer Elektronenkonfiguration (ns^2np^2) in Verbindung mit ihrer „günstigen“ Atomgröße; da die vier Valenzelektronen

bei der Bildung von Atomverbänden gleichwertig sind, ergibt sich für die vier durch Kovalenzbindungen an das C- bzw. an das Si-Atom gebundenen Liganden eine hohe Symmetrie in Bezug auf räumliche Struktur und Ladungsverteilung. Letzteres wird dadurch weiter begünstigt, dass die normale Koordinationszahl der Bindungszahl gleich ist. Die symmetrische Ladungsverteilung und damit verbunden die weder besonders hohe noch besonders kleine Elektronegativität bewirken, dass – im Falle des Kohlenstoffs – Bindungen gleicher Atome untereinander und Bindungen zwischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen bei Raumtemperatur ungewöhnlich beständig (wenn auch thermodynamisch labil) sind und – im Falle des Siliziums – Bindungen mit Sauerstoff besonders stabil sind. Wie auch bei anderen Elementgruppen nimmt der Metallcharakter mit zunehmender Ordnungszahl zu: Germanium und ganz besonders Zinn und Blei sind typische Metalle.

Alle Elemente sind bei Raumtemperatur fest.

Kohlenstoff tritt in der Natur in den Isotopen ^{12}C (98.89%) und ^{13}C (1.11%) auf; in Spuren kommt auch das radioaktive Nuclid ^{14}C (β -Strahler mit $t_{1/2} = 5570$ Jahre) vor.

^{13}C ist für NMR-Untersuchungen von Bedeutung, da es – im Gegensatz zum ^{12}C – einen Kernspin ($\frac{1}{2}$) besitzt.

Die Neigung zur Ausbildung von C – C-Bindungen manifestiert sich nicht nur in der Struktur von Diamant und Graphit; Kohlenstoffatome können unverzweigte und verzweigte Ketten beliebiger Größe, aber auch Ringe und dreidimensional aufgebaute Strukturen ausbilden. Daneben ist Kohlenstoff zur Ausbildung stabiler Mehrfachbindungen in der Lage. Es gibt daher im Prinzip unendlich viele unterschiedliche Kohlenstoffverbindungen. Der bei weitem größte Teil dieser Verbindungen ist in der **organischen Chemie** behandelt; hier soll nur besprochen werden: Das Element selbst nebst seinen Oxiden sowie die Kohlensäure und deren Salze (die Blausäure und die Cyanide wurden schon als Pseudohalogene behandelt). Kohlenstoff kommt in sehr verschiedenartigen Modifikationen vor; so bildet er den mechanisch sehr wenig widerstandsfähigen **Graphit**, aber auch den **Diamant**, den härtesten bekannten Stoff. Der Grund für diese Verschiedenheit der Eigenschaften dieser Modifikationen des Kohlenstoffs liegt im molekularen Aufbau: Im Diamant ist jedes C-Atom sp^3 -hybridisiert und tetraedisch von vier weiteren C-Atomen umgeben, wodurch sich ein sehr starkes, räumlich über den gesamten Kristall gleichartig ausgedehntes Kristallgitter bildet. Im Graphit dagegen ist jedes C-Atom sp^2 -hybridisiert und von drei C-Atomen in planarer Anordnung umgeben, da sich in der so entstehenden ebenen Schicht sehr stabile polyzentrische Molekülorbitale ausbilden. Diese Schichten sind zwar für sich betrachtet sehr stabil, aber aufgrund ihres relativ großen Abstandes und der nur schwachen Bindungskräfte **zwischen** den Schichten sehr leicht gegeneinander beweglich, weshalb Graphit so weich ist, dass es technisch als Schmiermittel Verwendung findet. Die polyzentrischen MO bewirken, dass Graphit ein guter elektrischer Leiter ist und zur Herstellung von Elektroden gebraucht wird: Die an jedem sp^2 -hybridisierten C-Atom noch übrigen $2p_z$ -Elektronen sind in den polyzentrischen MO sehr leicht beweglich. Diamant dagegen leitet zwar die Wärme sehr gut, aber wegen der starken Lokalisierung der Elektronen den elektrischen Strom sehr schlecht (Isolator).

Seit 1985 ist bekannt, dass Kohlenstoff eine weitere Modifikation besitzt: „aromatischer Kohlenstoff“. In den Fullerenen, C_{60} , C_{70} , usw. werden Clusters aus 5- und 6-Ringen gebaut, die eine sehr hohe Stabilität aufweisen (C_{60} -Fulleren ist wie einen Fußball konstruiert) und mit denen eine hoch spannende Chemie entstanden ist.

Mit Sauerstoff verbrennt Kohlenstoff zu Kohlendioxid, CO_2 oder – im Falle einer unvollständigen Verbrennung – zu Kohlenmonoxid, CO . Bei höherer Temperatur vermag Kohlenstoff auch mit dem Sauerstoff vieler Metalloxide zu reagieren, wodurch diese zu reinen Metallen reduziert werden:

Dies ist sehr wichtig für die Metallgewinnung, weil beim „Rösten“ der Schwefelverbindungen die Oxide entstehen:



CO ist ein farbloses und wegen seiner Geruch- und Geschmacklosigkeit eines der gefährlichsten Giftgase. Seine Giftwirkung beruht darauf, dass es als Ligand mit dem Eisen-Zentralatom des Häm in Hämoglobin einen stabileren Komplex bildet als der eingeatmete Sauerstoff und somit diesen von der vorgesehenen Koordinationsstelle am Eisen-Ion verdrängt. Bereits bei einer Konzentration von 0.5% CO in der Atemluft sinkt die Transportfähigkeit des Blutes für Sauerstoff soweit ab, dass es in wenigen Minuten zu einer inneren Erstickung kommt. CO ist isoelektronisch mit N₂ und auch Protonen- und Neutronenzahl sind identisch, was zu einer sehr großen Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen führt.

Kohlendioxid, CO₂, ebenfalls ein farbloses Gas, bildet zu etwa 0.03% einen Nebenbestandteil der Erdatmosphäre und ist bis zu etwa 4% in der Atemluft enthalten. Unterhalb von -78°C ist es fest, bei höheren Temperaturen sublimiert es, und geht somit direkt – ohne flüssig zu werden – in den gasförmigen Zustand über. Nur unter höherem Druck lässt es sich verflüssigen. Das feste, weiße CO₂ ist unter dem Namen „Trockeneis“ ein vielverwendetes Kühlmittel. In Wasser ist CO₂ gutlöslich; ein kleiner Teil der gelösten CO₂-Moleküle reagiert mit Wasser unter Bildung der instabilen Kohlensäure:



CO₂ stellt somit das Säureanhydrid der Kohlensäure dar. Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure (pK_S = 6.1); ihre Salze heißen Hydrogencarbonate (mit dem Anion HCO₃⁻) und Carbonate (CO₃²⁻). Das System aus H₂CO₃/H₂O + CO₂ und HCO₃⁻ haben wir schon als **offenes Puffersystem** zur Aufrechterhaltung des physiologischen Blut-pH-Wertes kennengelernt. Hydrogencarbonate (Bicarbonat) reagieren in wässriger Lösung schwach basisch (pK_B = 14 - 6.1 = 7.9), sie werden z.B. als Speisesoda zur Neutralisation überschüssiger Magensäure (bei Sodbrennen) eingesetzt.

Das Carbonat-Ion ist eben gebaut (sp²-hybridisiertes C-Atom) und besitzt polyzentrische Molekülorbitale, ist also mesomerie-stabilisiert:

Silizium ist eines der wichtigsten Elemente in der festen Erdkruste: Als Siliziumdioxid (SiO₂) ist es ein wichtiger Gesteinsbildner und bildet Quarz und seine vielfältige Abarten (farbloser Bergkristall, violetter Amethyst, gelber Citrin, grauer Rauchquarz). Die Salze der Kieselsäure H₄SiO₄, die Silikate, sind Hauptbestandteil sehr vieler verschiedener Gesteine.

Warum ist CO₂ ein Gas, SiO₂ jedoch ein hartes kristallines Mineral? Der Grund für diesen riesigen Unterschied dieser beiden Dioxide liegt darin, dass Kohlenstoff als Element der ersten Achterperiode ohne Schwierigkeiten Doppelbindungen, sowohl mit weiteren C-Atomen, als auch mit ganz anderen Atome dieser Periode, wie Sauerstoff und Stickstoff ausbilden kann. Silizium dagegen nicht. SiO₂ ist daher nicht so wie CO₂ linear gebaut mit Si = O-Doppelbindungen, sondern bildet ein dem Diamant ähnliches Kristallgitter aus, in dem jedes Si-Atom im Zentrum eines Tetraeders aus vier O-Atomen liegt, und jedes O-Atom noch mit einem weiteren Si-Atom verbunden ist. Analog sind Tetraeder aus einem Si- und 4 O-Atomen das beherrschende Strukturmerkmal in Silikaten. Durch diese Anordnung kann Silizium trotz der Vermeidung von Doppelbindungen die Edelgaskonfiguration in der Valenzschale erreichen:

Dieser Unterschied zwischen den beiden im Periodensystem benachbarten Elementen hat für das Leben auf der Erde tiefgreifende Konsequenzen: Es wurde spekuliert, ob auf anderen

Welten ein Leben auf Silizium möglich sei, da dieses Element auch wie der Kohlenstoff sehr komplexe Strukturen aufbauen kann, wie z.B. in den verschiedenen Silikaten. Wir müssen aber annehmen, dass ein hypothetisches Leben auf Silizium-Basis von dem, was wir als „Leben“ bezeichnen, so völlig verschieden sein müsste, dass es uns schwer fallen würde, es überhaupt als Leben zu erkennen.

Zu Silizium und Germanium sollen nur noch zwei Begriffe in den Raum gestellt werden: Halbleiter-Technik – Elektronik.

Zinn kommt in 10 Isotopen vor: ^{120}Sn (33%), ^{118}Sn (24%), ^{116}Sn (14%), ^{119}Sn (8%), ^{117}Sn (8%), ^{124}Sn (6%), ^{122}Sn (5%), ^{112}Sn (1%), ^{114}Sn (0.7%) und ^{115}Sn (0.3%). Das sind mehr stabile Isotope als jedes andere Element.

Zinn lässt sich leicht zu dünnen Folien (Stanniol (aus Stannum)) auswalzen; das Stanniol ist gewöhnlich 0.02 – 0.09 mm dick.

Beim Verbiegen einer Zinnstange hört man ein eigenartiges Geräusch („Zinnschrei“), das von der gegenseitigen Reibung der Kristalliten herrührt.

Beim Erwärmen auf etwa 170 °C entsteht das rhombische γ -Zinn; hierbei ändert sich die Leitfähigkeit ein wenig und der Wärmehalt steigt sprunghaft an. Unterhalb 13.2 °C ist eine weitere Zinnmodifikation, das sogenannte α -Zinn oder graue Zinn stabil.

Bei Temperaturen zwischen 0° und 13.2 °C verläuft die Umwandlung des weißen, gewöhnlichen β -Zinns in das pulvrige, graue Zinn außerordentlich langsam; dagegen kann bei sehr großer Kälte (etwa –48 °C) die Umwandlung schon in wenigen Stunden vollzogen sein. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Zinn-Pest“. Legiert man zum Zinn 0.5% Antimon, Wismut oder Silber, so tritt die Zinnpest überhaupt nicht auf. Umgekehrt kann man sie durch Zusätze von Aluminium, Kobalt, Magnesium, Mangan oder Zink beschleunigen.

Von schwachen Säuren oder anderen Substanzen (wie sie z.B. in Tomaten, Bohnen, Sauerkraut, Birnen, Oliven, Marmelade, Fleisch, Milch, usw. enthalten sind) wird Zinn nicht angegriffen; daher kann man diese Nahrungsmittel in Konservendbüchsen aus verzinnem Eisenblech (Weißblech) aufbewahren.

Die Hauptgruppe III, Die Bor-Gruppe.



Die Elemente sind: Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium.

Das erste Element, **Bor** unterscheidet sich stark von den übrigen Elementen. Es ist ein Halbmetall, im Gegensatz zu allen übrigen Elementen der Gruppe, die typische Metalle sind. Es zeigt eine stoffliche und strukturelle Vielfalt, die stark an Kohlenstoff und Silizium erinnert. Trotzdem gleicht Bor in seinem Verhalten in mancher Hinsicht auch den anderen Elementen, z.B. dem Aluminium, nicht nur in Bezug auf die stöchiometrischen Verhältnisse. Die Elemente kommen in der Natur nicht elementar vor, sondern hauptsächlich in Form ihrer Oxide.

Elementares Bor ist ein Halbleiter von sehr hoher Härte (es ist nächst Diamant das härteste Element) und bei Raumtemperatur relativ reaktionsträge. So wird es trotz negativem Normalpotential ($E^\circ_{\text{B}/\text{H}_3\text{BO}_3} = -0.87 \text{ V}$) weder von Salzsäure noch von Fluorwasserstoff angegriffen und reagiert auch mit starken Oxidationsmitteln, wie z.B. konzentrierte Salpetersäure, nur langsam.

Die Ionisierungsenergie von Bor ist relativ hoch (37.9 eV), so dass die Energie zur Bildung von B^{3+} -Ionen zu groß ist, als dass sie durch die Gitterenergie bei der Bildung fester Salze oder durch die Hydrationsenergie beim Lösen solcher Salze kompensiert werden könnte. Aus diesem Grund bildet Bor keine Kationen. Für die Borchemie ist vielmehr die Ausbildung von Kovalenzbindungen charakteristisch. Trotz der Elektronenkonfiguration $2s^2 2p^1$ ist Bor nie einbindig. Das Boratom bildet vielmehr meist drei Bindungen aus, die trigonal ausgerichtet

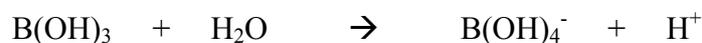
sind und als sp^2 -Hybridorbitale beschrieben werden können. Dagegen kommen die anderen Mitglieder der Gruppe vorwiegend in ionisch gebundener Form vor.

Aluminium und Gallium treten praktisch nur als X^{3+} -Ionen auf, während bei Indium und Thallium auch X^+ -Ionen vorkommen.

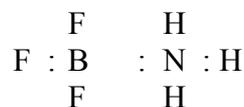
Aluminium steht seiner Häufigkeit nach an dritter Stelle der Elemente der festen Erdkruste (nach Sauerstoff und Silizium). Aluminium kommt in Form des Oxids, Al_2O_3 als **Korund** vor. Dieser ist nach Diamant der zweithärteste natürlich vorkommende Stoff; durch Metalloxideinlagerungen gibt es rote (Rubin) oder blaue (Saphir) Varietäten dieses Edelsteins. Aluminium wird technisch vor allem aus dem Hydroxid $AlO(OH)$, Bauxit, elektrolytisch durch Reduktion als wichtigstes Leichtmetall gewonnen. Obwohl Aluminium eigentlich sehr unedel ist, korrodiert es an der Luft nicht: Es bildet an seiner Begrenzung gegen Luft eine sehr dünne, aber sehr widerstandsfähige Oxidhaut aus Al_2O_3 , die den Zutritt von weiterem Sauerstoff wirksam verhindert. Diese Schutzschicht wird teilweise auch künstlich erzeugt, um besonders widerstandsfähige Werkstücke herzustellen: ELOXAL = ELEktrisch OXidiertes ALuminium.

Sowohl bei den Sauerstoff- wie bei den Wasserstoffverbindungen von **Bor** herrscht eine überraschend große strukturelle Vielfalt. Die Kenntnis besonders der Borhydride hat in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte gemacht, wobei ganz neue, in theoretischer Hinsicht höchst interessante Verbindungsklassen entdeckt und charakterisiert worden sind. Die einfachste denkbare Wasserstoffverbindung von Bor, das „Monoboran“, BH_3 existiert nicht, da die Elektronegativität von Bor zu groß ist (2.0), um eine salzähnliche Struktur mit H^- -Ionen zu ermöglichen. Dafür ist Diboran und eine Reihe weiteren Borane sehr stabil.

Die physiologisch wichtigste Bor-Verbindung ist die sehr schwache Borsäure, $H_3BO_3 = B(OH)_3$, die eigentlich ein Borhydroxid ist, das mit Wasser H^+ -Ionen entsprechend der Reaktion



freisetzt. Der Grund für diese eigentümliche Reaktion ist, dass das Bor-Atom in $B(OH)_3$ nur ein Elektronen-Sextett besitzt (die drei Einfachbindungen zu den OH-Gruppen); es ist eine typische **Elektronenmangel-Verbindung** und versucht, durch eine Koordinative Bindung zu einem freien Elektronenpaar eines Bindungspartners, etwa eines Wassermoleküls, das Sextett zu einem Oktett aufzufüllen. Ein ganz analoges Verhalten findet man bei anderen Bor-Verbindungen, z.B. BF_3 , das zur Ausbildung koordinativer Bindungen zum Beispiel mit NH_3 neigt:



Eine verdünnte Lösung von Borsäure (Borwasser) kann als mildes Desinfektionsmittel zum Ausspülen der Augen bei leichten Verletzungen, etwa durch Säurespritzer, verwendet werden. Borsalbe wird zur Behandlung von Brandwunden benützt.

Borax, das Natriumsalz $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ der Tetraborsäure $H_2B_4O_7$, die aus Borsäure beim Erhitzen entsprechend der Reaktion



als Säureanhydrid entsteht, wird in der Glas- und Keramikherstellung verwendet.

Aluminium-Ionen sind in höheren Konzentrationen toxisch. Es wurde spekuliert, dass sie an der Pathogenese der Alzheimerschen Krankheit mitbeteiligt sind, aber das scheint jetzt nicht mehr so wahrscheinlich.

Erdalkalimetalle, Hauptgruppe II.

Die Elemente sind: Beryllium, Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium und Radium



Die Elemente gleichen sich in ihren Eigenschaften stark. Es sind leichte, mit Ausnahme des sehr harten Berylliums, nur mäßig harte Metalle von guter elektrischer Leitfähigkeit.

Das s-Orbital der Valenzschale ist mit 2 Elektronen voll besetzt: ns^2 .

Diese Valenzelektronen werden sehr leicht abgegeben, und die Elemente kommen daher praktisch ausschließlich als X^{2-} -Ionen vor. Die Tendenz zweiwertige Ionen zu bilden, nimmt sogar mit zunehmender Ordnungszahl zu, da die Valenzelektronen infolge der zunehmenden Entfernung vom Kern immer schwächer gebunden sind.

Die Elemente sind alle unedle Metalle. Beryllium und Magnesium bilden in der Luft ähnlich wie Aluminium eine sehr dünne, aber widerstandsfähige Oxidschicht, die vor weiterer Oxidierung schützt.

Die Verbindungen der Erdalkalimetalle sind praktisch ohne Ausnahme Salze, die durch typische Ionenbindungen aufgebaut werden. Die meisten Salze, insbesondere Nitrate und Chloride, sind gut Wasserlöslich, schwerlöslich sind dagegen die meisten Hydroxide, Fluoride, Phosphate, Carbonate und Sulfate.

Kalkstein und Marmor sind chemisch Kalziumcarbonat, CaCO_3 , Flussspat ist CaF_2 .

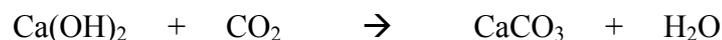
Kalkstein verliert durch Erhitzen (Kalkbrennen) Kohlendioxid und geht in Kalziumoxid über:



Das Reaktionsprodukt (gebrannter Kalk) verbindet sich mit Wasser begierig zu basischem Kalziumhydroxid:



Gebrannter Kalk, Wasser und Sand ergeben Mörtel, einen der ältesten bekannten Baustoffe; das Ca(OH)_2 verbindet sich mit dem CO_2 aus der Luft wieder zu hartem CaCO_3 :



Gips, in wasserklaren Kristallen vorkommend, ist Kalziumsulfat und enthält Kristallwasser: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Erhitzt man Gipskristalle auf 180°C , so verlieren sie einen Teil des Kristallwassers, so wie schon beim Schwefel besprochen.

Magnesiumoxid, MgO (magnesia usta) wird in Form einer wässrigen Aufschlämmung zur Neutralisation überschüssiger Magensäure (Antiacidum) verwendet. Ähnlich kann auch Magnesiumcarbonat MgCO_3 als Antiacidum eingesetzt werden; es ist auch Bestandteil vieler Zahnpasten und Puder.

Beim Schwefel war auch schon die Rede von Bariumsulfat als Röntgenkontrastmittel.

Obwohl Bariumsalze höchst giftig sind, bedeutet die geringe Löslichkeit gerade des Bariumsulfats, dass bei diesem Einsatz keine Gefahr besteht. Als Salz der sehr starken Schwefelsäure wird Bariumsulfat von der Magensäure nicht aufgelöst. Würde man anstelle von Bariumsulfat das ebenfalls schwerlösliche Bariumphosphat $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ oder Bariumcarbonat BaCO_3 verwenden, würden die viel stärkeren basischen Anionen dieser Salze von der Salzsäure des

Magens protoniert werden und Ba^{2+} -Ionen freigesetzt werden, wodurch ihre Konzentration die Toxizitätsgrenze weit übersteigen würde.

Schwerlösliche Erdalkalimetallsalze können als Bestandteile von Konkrementen (Harnstein) auftreten, beispielsweise Kalziumoxalat, CaC_2O_4 oder Magnesiumammoniumphosphat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Alkalischer Harn führt gelegentlich zum Auftreten von Kalziumphosphatsteinen.

Beryllium-Verbindungen sind sehr giftig und krebserregend. **Magnesium** und **Kalzium** dagegen spielen in der belebten Natur eine ganz hervorragende Rolle. Magnesium ist das Zentralatom im Chlorophyll der grünen Pflanzen, wo es – ähnlich wie Eisen in Hämoglobin – in Form eines sehr stabilen Chelatkomplexes durch ein dem Häm sehr ähnliches Porphyrinmolekül gebunden wird.

Hierzu ein Einschub zu den Chelatkomplexen:

Es gibt organische Moleküle, die **mehrere** Donor-Atome aufweisen und mit diesen an dasselbe Zentralatom herantreten. Der Ligand ist dann **mehrzählig** und heißt **Chelator** [Gr.: Chele = Krepsschere], das entstehende Teilchen ist ein **Chelatkomplex**. Das allgemeine Bauprinzip wird bei einem Zentralion mit der Koordinationszahl 4 für einen zwei- und einen vierzähligen Chelator gezeigt. Zweizählige Chelatoren sind z.B. Ethylendiamin („en“) oder das Anion (Glycinat) der Aminosäure Glycin. Mit Cu^{2+} bilden sie die folgenden Chelatkomplexe, deren Gesamtladung im ersten Beispiel +2, im zweiten 0 beträgt.

Chelatkomplexe entstehen bevorzugt, wenn der Ring, den das Zentralatom mit dem Chelator bildet, 5- oder 6-gliedrig ist. Solche Ringe sind nicht gespannt und somit energetisch begünstigt. In den Beispielen liegen 5-gliedrige Ringe vor.

Ein guter, auch in der Medizin vielfältig verwendeter Chelator für viele zweiwertige Metallionen in wässriger Lösung ist EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure). EDTA wird als Dinatriumsalz eingesetzt. Bei $\text{pH} = 7$ liegt es als Dianion vor (EDTA^{2-}).

Unter dem Einfluß des Metallions geht EDTA^{2-} unter Abgabe von zwei Protonen in das Tetraanion (EDTA^{4-}), einen sechszähligen Chelator, über. Mit Ca^{2+} z.B. bildet EDTA^{4-} ein Chelatkomplex dessen Gesamtladung -2 ist. Beim Übergang von EDTA^{2-} in EDTA^{4-} werden Protonen frei, die den pH-Wert der Lösung ins saure verschieben und damit der Komplexbildung entgegenwirken. Um die Metallionen vollständig mit EDTA zu komplexieren, verwendet man deshalb zweckmäßigerweise eine schwach alkalische Pufferlösung. Die Blutgerinnung, die nur in Gegenwart von freien Ca^{2+} -Ionen abläuft, kann durch die Zugabe von Citrat oder EDTA unterbunden werden. Das Blut gerinnt nicht. Ca^{2+} -haltige Nierensteine lassen sich in günstigen Fällen durch Verabreichung von EDTA auflösen.

Auch beim Menschen ist eine ausreichende Magnesiumversorgung für das Funktionieren des intrazellulären Stoffwechsels sehr wichtig. So spielt das Mg^{2+} -Ion eine wichtige Rolle bei Phosphatgruppen-Übertragungsreaktionen, bei der Zellatmung in den Mitochondrien, bei der Proteinbiosynthese im Cytosol, bei der Biosynthese von Nucleinsäuren im Zellkern und bei der Übertragung von Nervenreizen. Bei Magnesiummangel kommt es daher auch schnell zu nervösen Störungen, tetonischen Zuständen oder Kribbeln in den Gliedmaßen.

Kalzium ist eines der wichtigsten Ionen im Organismus; seine zentrale Rolle bei der Knochenmineralisierung ist schon bekannt. Darüber hinaus erbrachten die letzten Jahre zahlreiche Forschungsergebnisse, die eine Schlüsselrolle des Ca^{2+} -Ions bei der Blutgerinnung, bei der Signalleitung in Nerven, bei der Stabilisierung von Zellmembranen und generell bei der Aktivierung von Zellen für die Erfüllung ihrer Aufgaben enthalten. Ca^{2+} -Ionen werden heute neben weiteren Substanzen als **second messenger** betrachtet. Diese sind Stoffe, die neben den klassischen Botenstoffen des Organismus, den Hormonen (first messenger), bei der Vermittlung von Kommunikationssignalen zwischen Zellen und Organen eine zentrale

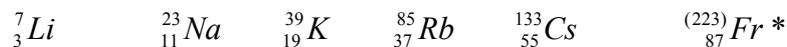
Botenrolle übernehmen, da sie die von den first messengers an die Außenmembran der Zielzelle übermittelten Signale ins Zellinnere weiterleiten.

Es ist somit nicht verwunderlich, dass der Kalziumhaushalt des Körpers einer genauen Regulation unterliegt. Über die Wirkung verschiedener Substanzen, etwa Vitamin D, kann durch gezielten Auf- und Abbau von Knochensubstanz der Kalzium-Spiegel im Blut im erwünschten Konzentrationsbereich (ca. 20 ng in 100 ml) gehalten werden.

Strontium besitzt an sich keine biochemische Bedeutung. Da sich Sr^{2+} aber sehr ähnlich verhält wie Ca^{2+} , stellt radioaktives ^{90}Sr , ein Produkt bei der Kernspaltung von Uran (^{235}U), eine besonders große Gefahr bei Unfällen im Zusammenhang mit Kernspaltungsreaktoren dar. Seine Ione werden anstelle von Kalzium in Knochen eingebaut und schädigen dort die besonders teilungsaktiven Knochenmarkzellen durch ihre Strahlung.

Alkalimetalle, Hauptgruppe I.

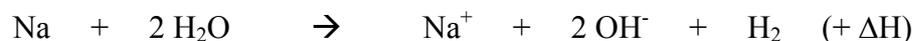
Die Elemente sind: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium.



Valenzelektronenkonfiguration: ns^1

Diese sind die am leichtesten ionisierbaren Metalle. Die Ionen sind einwertig: X^+ (Oxidationsstufe +1).

Es herrscht große Homogenität unter den Elementen, die alle Metalle sind. Wie die Erdalkalimetalle kommen auch die Alkalimetalle als Folge ihrer großen Reaktionsfähigkeit nicht elementar, sondern nur als Ionen der Ladung +1 in der Natur vor. Die Ionisierungsenergie ist so niedrig, dass die Metalle bereits mit der extrem schwachen Säure **Wasser** unter Reduktion des Wasserstoffs stark exotherm reagieren, wobei die in wässriger Lösung sehr stark alkalisch reagierenden Hydroxide entstehen:



Die Reaktion ist bereits bei Natrium sehr heftig; beim noch reaktionsfreudigeren Kalium ist die dabei freigesetzte Reaktionswärme ΔH so groß, dass der entstehende Wasserstoff sich mit Luftsauerstoff spontan entzündet (Knallgas-Explosion).

An der Luft verbindet sich Natrium mit Sauerstoff spontan zu Natriumoxid, Na_2O und zu Natriumperoxid, Na_2O_2 , so dass man das Metall unter Ausschluss von Luft unter Paraffinöl aufbewahren muss.

Die Metalle selbst kann man nur unter relativ großem Energieaufwand durch elektrochemische Reaktionen herstellen.

Die Salze der Alkalimetalle sind fast ohne Ausnahme gut wasserlöslich, weil die Bindungen durchaus reine Ionenbindungen sind. Die Hydroxide sind alle starke Basen, da aufgrund der ausgezeichneten Wasserlöslichkeit eine vollständige Dissoziation in die Alkalimetall-Ionen und die stark basischen Hydroxid-Ionen erfolgt.

Von den zahlreichen Mineral- und Gesteinsbildenden Salzen seien nur einige wenige erwähnt: Natriumchlorid, NaCl kommt als Steinsalz vor, aber auch in relativ hoher Konzentration im Meerwasser.

Eine 0.9% Kochsalzlösung (9g NaCl auf 1 Liter gelöst) weist dieselbe Osmolarität wie Blut auf und wird als physiologische Kochsalzlösung bezeichnet (isotone Lösung); man verwendet sie zur parenteralen Flüssigkeitssubstitution (Volumenersatz) bei Unfallopfern mit großen Blutverlusten.

Natriumcarbonat, Na_2CO_3 ist als Soda bekannt und wird als Waschmittelzusatz eingesetzt, Kaliumcarbonat, K_2CO_3 wird auch als Pottasche bezeichnet. Die Hydrogencarbonate werden auch als Bicarbonate bezeichnet. Natriumbicarbonat, NaHCO_3 wird als „Speisesoda“ zum neutralisieren überschüssiger Magensäure eingesetzt.

Lithiumsalze werden erfolgreich in der Behandlung depressiver Störungen eingesetzt. Natrium- und Kalium-Ionen sind an einer Vielzahl zellulärer Prozesse beteiligt und sind daher essentielle Bestandteile der Nahrung. Wünschenswert wäre ein molares Verhältnis $K : Na$ von $1 : 1$, in der Realität nehmen wir meist zuviel Natrium zu uns. Zu hohe Natriumkonzentrationen sind in vielen Fällen die Ursache von Bluthochdruck-Krankheiten. Ein zentrales Charakteristikum für alle lebenden Zellen ist die unterschiedliche Verteilung dieser beiden Ionenarten zwischen dem Zell-Inneren und dem Extrazellulärraum. In der Zelle ist die K^+ -Ionenkonzentration mit etwa 0.1-M etwa 10 mal höher als die Na^+ -Konzentration mit 0.01-M . In der extrazellulären Flüssigkeit dagegen ist das Verhältnis genau umgekehrt. Diese extrazellulären Konzentrationen sind übrigens sehr ähnlich den Konzentrationen der beiden Ionen im Meerwasser, und die Zusammensetzung der extrazellulären Flüssigkeit dürfte wohl den Ursprung allen Lebens im Meer widerspiegeln. Lebende Zellen halten durch aktive, energieverbrauchende Pumpsysteme (Na^+/K^+ -Carrier) diesen großen Konzentrationsgradienten der beiden Alkalimetall-Ionen aktiv aufrecht; erst wenn die Zelle stirbt, bricht der Gradient zusammen, und die Konzentrationen innen und außen gleichen sich durch passive Diffusion aus. Die Zellen können diesen Konzentrationsgradient auch ausnützen; so wird bei der Leitung von Nervenreizen durch komplizierte Vorgänge die Membran der Nervenzellen für kurze Zeit ionendurchlässig und der Gradient bricht zusammen (Depolarisation), wodurch das elektrische Signal weitergeleitet wird. Anschließend muss die Zelle den Gradient wieder aufbauen (Polarisation); während dieser Zeit kann sie kein Nervensignal weiterleiten (Erholungspause). In ähnlicher Weise spielt der Konzentrationsgradient eine wesentliche Rolle für die Erregbarkeit von Muskelzellen.

ÜBERGANGSMETALLE.

Die zwischen den Elementen der Hauptgruppe II und III anzuordnenden Elemente – die sämtlich den Charakter von Metallen haben – werden als **Übergangselemente** bezeichnet. Hier werden die d- bzw. f-Orbitale mit Elektronen besetzt. Trotzdem diese Auffüllung mit den Elementen 28 (Nickel), 46 (Palladium) und 78 (Platin) abgeschlossen ist, rechnet man gewöhnlich die Elemente der Kupfer- und Zink-Gruppen (Ib und IIb) auch zu den Übergangsmetallen. Die Lanthaniden bzw. Actiniden werden als „innere Übergangsmetalle“ bezeichnet. In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden sich die verschiedenen Übergangsmetalle sehr stark voneinander. Es gibt z.B. unter ihnen relativ unedle Metalle, wie etwa Lanthan ($E^\circ = -2.52\text{ V}$), und auch sehr edle Metalle, wie Platin ($E^\circ = +0.73\text{ V}$), oder Gold ($E^\circ = +1.38\text{ V}$). Wegen ihrer Vielfalt gehören die Übergangsmetalle und ihre Verbindungen zu den meist untersuchten Stoffen der anorganischen Chemie. Mit dem neuen Aufschwung, den die Komplexchemie und die metallorganische Chemie in den letzten Jahrzehnten genommen hat, ist die Chemie der Übergangsmetalle ganz besonders in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Neben ihrer ausgesprochenen Tendenz zur Komplexbildung sind auch andere Eigenschaften, die auf das Vorhandensein nur teilweise besetzter d- (und f-) Niveaus zurückzuführen sind, bemerkenswert, wie etwa die magnetischen und spektralen Eigenschaften der Atome oder Ionen, das Auftreten in relativ sehr vielen Oxidationsstufen, usw. Die Tatsache, dass die d-Orbitale erst nach den p-Orbitalen der nächsthöheren Hauptquantenzahl besetzt werden, zeigt, dass diese bei den Metallatomen energieärmer sind als die d-Orbitale. Bilden sich jedoch aus den Atomen Ionen der Ladung +1 oder +2, so werden zuerst Elektronen aus den s-Orbitalen abgegeben, wie aus den Emissionsspektren der gasförmigen Ionen mit Deutlichkeit hervorgeht. Dies bedeutet aber, dass in den Ionen die d-Niveaus **tief**er liegen als die nächsthöheren p-Niveaus – also im Gegensatz zum Verhältnis in den Atomen; ein unerwartetes und nicht völlig befriedigend erklärtes Verhalten.

Metalleigenschaften: Die Übergangsmetalle sind im Gegensatz zu den Alkali- oder Erdalkalimetallen im allgemeinen ziemlich hart, in manchen Fällen spröde und haben – mit Ausnahme der Metalle der Zinkgruppe – einen relativ hohen Schmelzpunkt.

Sehr viele Übergangsmetalle sind wichtige Werkstoffe (Fe, Ni, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Hg, Au, Mo, W, Pt). Die wenigsten von ihnen kommen in der Natur elementar (gediegen) vor; man gewinnt sie meistens durch **Reduktion** der Oxide mit Kohle oder Kohlenmonoxid, wobei sulfidische Erze zuerst durch Rösten in Oxide übergeführt werden müssen.

Magnetische Eigenschaften: Substanzen, die in ihren Teilchen einzelne **ungepaarte** Elektronen besitzen sind **paramagnetisch**, d.h. werden von einem äußeren Magnetfeld angezogen. Das auf den Elektronenspin zurückzuführende, als Folge der unvollständig besetzten d-Niveaus bei den meisten Übergangsmetallen und auch bei zahlreichen Übergangsmetall-Ionen vorhandene **magnetische Moment**, ist gleich $\{n(n+2)\}^{1/2}$ [in Bohr-Magnetonen], wo n die Zahl der ungepaarten Elektronen bedeutet.

Die Metalle Eisen, Kobalt und Nickel sowie gewisse Metalllegierungen zeigen ein besonderes Verhalten: sie sind **ferromagnetisch**. Ferromagnetismus ist im Prinzip nichts anderes als ein besonders ausgeprägter Paramagnetismus, dessen Stärke vom äußeren Magnetfeld abhängig ist; er kommt dadurch zustande, dass sich die magnetischen Momente der einzelnen Atome als Folge des äußeren Feldes innerhalb größerer Bereiche (10^{-2} - 10^{-5} cm) parallel ausrichten.

Biochemisch und physiologisch wichtige Übergangsmetalle.

Von den Zahlreichen chemisch interessanten Übergangsmetallen sind insbesondere die Elemente Eisen (Fe), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Molybdän (Mo) wichtig. Allen diesen Metallen ist gemeinsam, dass sie die Fähigkeit besitzen, mit geeigneten Liganden koordinative Bindungen einzugehen, wobei als Ligandenatome insbesondere Stickstoff und Schwefel auftreten. Darüber hinaus spielt bei einigen dieser Elemente ihre Fähigkeit, mehrere stabile Oxidationsstufen ausbilden zu können, eine zentrale Rolle für ihre biochemische Funktion.

Die Elemente kommen daher bevorzugt als komplex gebundene Zentralionen in **Proteinen** (Metallproteine) vor; sie sind wegen des leichten Wechsels der Oxidationsstufen besonders gut dafür geeignet, biochemisch wichtige Redoxreaktionen (Elektronentransferreaktionen) zu katalysieren. Außerdem erfüllen sie in verschiedenen Organismen die wichtige Funktion des Sauerstofftransports. In einigen neu entdeckten Proteinen schließlich besitzen die Metallionen strukturelle Aufgaben; sie fixieren Strukturen, die für die korrekte Funktion der betreffenden Enzyme wesentlich sind.

Eisen ist nach Aluminium das viertwichtigste Element der festen Erdrinde und das zweithäufigste Metall. In gediegenem Zustand findet man Eisen **auf** der Erde nur sehr selten (z.B. in Meteoriten, die auf die Erde gefallen sind); es kommt hauptsächlich in oxidischen und sulfidischen Erzen vor. Elementares Eisen findet man dagegen **in** der Erde. Der Erdkern (Radius etwa 3500 km) besteht zu 90% aus Eisen und zu 10% aus Nickel. Erdmagnetfeld !

Die wichtigsten oxidischen und sulfidischen Erze des Eisens sind:

- Magnet Eisenstein (Magnetit) Fe_3O_4 (= $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$) ein Mischoxid aus dreiwertigem und zweiwertigem Eisen; es ist ein besonders hochwertiges Erz (Eisengehalt bis zu 70%).
- Roteisenstein (Hämatit) Fe_2O_3 enthält bis zu 65% Eisen.
- Brauneisenstein, $\text{Fe}_2\text{O}_3, x \text{H}_2\text{O}$ enthält im Gegensatz zu Hämatit variable Anteile an Kristallwasser; es ist das häufigste Eisenerz.
- Eisenkies (Pyrit) FeS_2 dient zur Schwefelsäureproduktion; die anfallenden Abfälle enthalten bis zu 65% Eisen und werden zur Eisengewinnung genutzt.

Eisen ist in seinen Verbindungen, auch in den biochemisch wichtigen, zwei- oder dreiwertig. Es ist ein relativ unedles Metall; an feuchter, Kohlendioxidhaltiger Luft wandelt es sich leicht

in $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Rost) um. Es kann aber durch Zink- oder Zinnüberzüge oder durch Legierung mit Chrom und Nickel (Stahl) vor dem Rosten geschützt werden.

Eisen ist ein technisch extrem wichtiges Metall; es wird aus seinen Erzen durch Reduktion mit Kohlenstoff gewonnen (Hochofen). Durch bestimmte Veredlungsprozesse wird aus dem brüchigen Roheisen geschmeidiger Stahl erzeugt, der mit seinen verschiedenen Eigenschaften als Werkstoff unentbehrlich ist.

Eisen ist das am weitesten verbreitete und wichtigste Übergangsmetall in lebender Materie. Eisenhaltige Proteine beteiligen sich an zwei fundamentalen Prozessen: Sauerstofftransport und an der Elektronenübertragung. Außerdem gibt es Proteine, deren Rolle im Transport und in der Speicherung dieses wichtigen Übergangsmetalls bestehen. Vor allem tritt Eisen in diesen biologischen Systemen als **Porphyrin-Komplex** auf: dem Häm, das an Proteine gebunden ist. Die wichtigsten **Proteide** (Substanzen, die aus einem Protein und einer nicht-eiweißartigen Gruppe bestehen). Die wichtigsten Proteide sind **Myoglobin**, **Hämoglobin** und die **Cytochrome**. Das Myoglobin hat eine Masse von etwa 17000 Dalton und besteht aus einer Polypeptidkette, die je nach Art des betreffenden Organismus aus 150 – 160 Aminosäuren aufgebaut ist, und eine Häm-Gruppe enthält.

Hämoglobin ist ein Tetramer von Myoglobin (Molekülmasse etwa 65000 Dalton); Hämoglobin enthält somit vier Häm-Gruppen. Beide Proteide sind für den Sauerstofftransport bei höheren Tieren (darunter auch Menschen) verantwortlich. Das Hämoglobin transportiert den Sauerstoff im Blut von den Lungen bzw. der Haut zu den Körperzellen sowie das bei der Atmung freiwerdende Kohlendioxid. In den Zellen wird der Sauerstoff zunächst durch Myoglobin gebunden, das ihn so lange bindet, bis er für Stoffwechselprozesse benötigt wird. Myoglobin hat eine größere Affinität zum Sauerstoff als Hämoglobin, so dass es diesen auch bei den geringeren O_2 -Partialdrücken, wie die in der Zelle vorliegen, binden kann.

In beiden Proteiden enthält das Häm Eisen in der Oxidationsstufe +2. Die fünfte Koordinationsstelle des Fe^{2+} -Ions ist an den Imidazolring von Histidin, einer Aminosäure, gebunden. Die sechste Stelle bindet ein Sauerstoffmolekül, kann jedoch auch andere Liganden, insbesondere solche, die π -Bindungen eingehen können, binden, wie CO , CN^- und Schwefel- bzw. Phosphorhaltige Liganden. Deren Bindungen zum Zentralatom sind sehr stark, so dass das Häm dann keinen Sauerstoff mehr übertragen kann (Giftwirkung von CO , HCN , CN^- , HSCN , SCN^- , usw.).

Sind nur 5 Koordinationsstellen des Fe^{2+} -Ions besetzt, so befindet es sich im High-Spin-Zustand. Die Anlagerung eines O_2 -Moleküls ergibt diamagnetisches Oxyhämoglobin (bzw. Oxymyoglobin). Die dabei auftretende Spinänderung ist überraschend, wenn man bedenkt, dass molekularer Sauerstoff sicher kein besonders „starker“ Ligand ist. Möglicherweise bewirken aber die Substituenten am Häm-Molekül eine Erleichterung der Spin-Paarung und damit den Übergang in den Low-Spin-Zustand.

Dazu ein Einschub über High-Spin- und Low-Spin-Komplexe:

Die meisten Komplexe der Übergangsmetalle erhalten mehrere d-Elektronen. Um ihre Verteilung auf die vorhandenen d_ϵ - und d_γ -Niveaus verstehen zu können, muss man sich vor Augen halten, dass zwei einander entgegenwirkende Faktoren die Besetzung der verschiedenen d-Niveaus unter dem Einfluss eines Ligandenfeldes bestimmen:

Einerseits belegen die Elektronen natürlich nach Möglichkeit die energieärmeren (d_ϵ -Niveaus), andererseits haben sie die Tendenz, möglichst AO einzeln (mit parallelem Spin) zu besetzen, wie es der Hundschen Regel entspricht.

Sind nun im Zentralion eines Übergangsmetallkomplexes 1 bis 3 bzw. 8 bis 10 d-Elektronen vorhanden, so ist nur ein einziger Zustand möglich. Im Fall von 1 bis 3 d-Elektronen werden die drei d_ϵ -Niveaus (mit parallelem Spin) belegt, während bei Vorhandensein von 8 bis 10 d-Elektronen die d_ϵ -Niveaus durch 6 Elektronen doppelt besetzt werden und die übrigen d-Elektronen die beiden d_γ -Niveaus belegen. Bei Komplexen, wo das Zentralion aber 4 bis 7 d-Elektronen enthält, sind zwei Zustände

möglich, die als High-Spin- und Low-Spin-Zustand unterschieden werden. Im High-Spin-Zustand enthält das Zentralion die größtmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen, während es im Low-Spin-Zustand die geringstmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen (d.h. die größtmögliche Zahl doppelt-besetzter d-Orbitale) enthält.

Welcher der beiden Zustände in einem konkreten Fall verwirklicht ist, hängt vom Ausmaß der Aufspaltung der d-Niveaus (Δ), aber auch von der zur Paarung der Elektronen aufzuwendenden Energie ab. Beim Wechsel vom High-Spin- zum Low-Spin-Zustand wird zwar durch den Übergang eines Elektrons von einem höheren (d_{γ}) in ein tieferes (d_{ϵ}) Niveau Energie frei, dafür stellt die paarweise Besetzung eines Orbitals gegenüber der einfachen Besetzung einen energiereicheren Zustand dar, so dass Energie nötig ist, um das Elektron in ein bereits einfach besetztes Orbital hineinzubringen.

Das Kohlendioxid wird übrigens nicht durch das Eisen (wie O_2 und CO), sondern durch die Aminosäureseitenketten beim Transport gebunden.

Bemerkenswert ist, dass freies Häm in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser momentan zu Hämatin (das Fe^{3+} enthält) oxidiert wird und dann keinen Sauerstoff mehr binden kann (die sechste Bindungsstelle entfällt). Seiner Stabilität im Hämoglobin bzw. Myoglobin verdankt es dem Proteinanteil. Die α -Helix der Polypeptidkette, das eigentliche Strukturelement der Proteine, ist nämlich derart aufgefaltet, dass eine hydrophobe Umgebung für das Häm geschaffen wird, wodurch sich zwar ein O_2 -Molekül mit dem Fe^{2+} -Ion koordinieren kann, der Zutritt eines H_2O -Moleküls (das offenbar für die Elektronenabgabe notwendig ist) jedoch verhindert wird.

Eine weitere Gruppe von Substanzen, die in allen Zellen von Aerobiern auftritt, die Cytochrome, enthält ebenfalls Häm-Gruppen. Es sind relativ kleine Proteid-Moleküle (Masse etwa 12000 Da). Die Oxidationsstufe von Eisen kann hier von +2 zu +3 wechseln und umgekehrt, so dass die Cytochrome eine wichtige Rolle bei Elektronenübertragungen spielen, wie sie im Verlauf der Photosynthese und der Atmung auftreten.

Im Cytochrom c sind die fünfte und sechste Koordinationsstelle des Eisenions mit dem N-Atom eines Histidin- und dem S-Atom eines Methionin-Moleküls verbunden; es ist somit keine freie Koordinationsstelle mehr vorhanden. Cytochrom c reduziert O_2 und oxidiert andererseits (unter Energieabgabe) oxidierbare Stoffe aus der Nahrung. Umgekehrt wird bei der Photosynthese O^{2-} zu O_2 oxidiert. Es scheint, dass Cytochrom c im Verlauf der Evolution schon sehr früh entstanden ist, denn es lässt sich eine Art Stammbaum konstruieren, woraus ersichtlich wird, wie wenig sich Cytochrom c in verschiedenen Organismen verändert hat. Es gibt Unterschiede, aber trotz dieser Unterschiede ist pflanzliches Cytochrom c auch in tierischen Zellen wirksam und umgekehrt.

Eisen ist das biologisch häufigste Übergangsmetall (der Körper eines Erwachsenen enthält 4 – 6 g Eisen) und tritt außer in Häm in einer ganzen Reihe weiterer Verbindungen auf. Einige Beispiele sollen hier noch erwähnt werden.

Das **Ferritin** dient im Körper als Depot für Eisen, in dem es in für die Zelle ungiftiger Form gespeichert und bei Bedarf mobilisiert werden kann. Es besteht aus einer Protein-Schale, die einen Kern aus Eisen(III)-hydroxyphosphat (in der Hauptsache $FeO(OH)$ und $FePO_4$) umgibt. Eine Ferritin-Einheit hat eine Masse von etwa 900000 Da, von der etwa 420000 Da auf den Eisenkern entfallen. Seine Struktur steht in enger Beziehung zu den Strukturen der Eisenoxide.

Eine weitere Substanz, das **Transferrin**, besorgt den Transport des mit der Nahrung aufgenommenen Eisens von Magen zu den Körperzellen, wo es für Stoffwechselfvorgänge benötigt wird. Während des Übergangs vom Magen zum Blut wird das Eisen zu Eisen(III) oxidiert und anschließend vom Transferrin gebunden. Dieses ist ein Protein, das an zwei Stellen Metalle binden kann, jedoch nur dann, wenn auch gewisse Anionen (CO_3^{2-} , HCO_3^-) vorhanden sind. Wie diese Bindung erfolgt, ist noch nicht geklärt; sicher ist nur, dass sie so stark ist, dass

Eisen-Ionen noch in äußerst geringer Konzentration gebunden werden und auch aus sehr stabilen Komplexen noch entzogen werden können.

Kobalt kommt in der Natur ebenfalls in Form von Erzen vor, meist in Begleitung von Arsen: Speiskobalt CoAs_2 und Kobaltglanz CoAsS .

Die bevorzugte Oxidationsstufe ist Co^{2+} . Die dreiwertige Stufe Co^{3+} bildet sich meist nur, wenn Komplexliganden wie NH_3 zugegen sind, da die Komplexbildung die dreiwertige Stufe stabilisiert. Generell besitzt Kobalt eine außergewöhnlich reiche und umfangreiche Komplexchemie.

Die wichtigste biochemische Rolle von Kobalt ist seine Beteiligung am Aufbau des Coenzym Cobalamin (Vitamin B_{12}). Dieser wichtige und essenzielle Cofaktor, dessen Mangel die **perniziöse Anämie** verursacht, besitzt eine überaus komplexe Struktur, deren Zentrales Element ein Co^{2+} -Zentralion ist, das von einem (dem Porphyrin ähnlichen) Chelatliganden, dem Corrin-Ringsystem, komplexiert ist. Das Vitamin B_{12} ist die Wirkgruppe verschiedener Enzyme, die fast alle eine Wanderung von H-Atomen katalysieren, z.B. bei 1,2-Umlagerungsreaktionen, deren allgemeine Schema hier abgebildet ist. Die Oxidationsstufe von Kobalt wechselt daher von +2 zu +3 und umgekehrt.

Kupfer, ein Metall, das für den Menschen schon lange große technische Bedeutung besitzt, kommt als relativ edles Metall in der Natur gediegen, aber auch in Form verschiedener Erze (Oxide, Sulfide) und Salze (Karbonate und Chloride) vor.

Es ist in reinem Zustand ein zähes, weiches, rötliches Metall mit ausgezeichneter thermischer und elektrischer Leitfähigkeit, weshalb es wichtigster Grundstoff für die Herstellung elektrischer Leitungen ist.

Es wird in vielen Legierungen verwendet: Bronze ist eine Kupfer-Zinn-Legierung, Messing eine Kupfer-Zink-Legierung.

Kupfer kommt in verschiedenen Enzymen sowohl im Pflanzen- wie auch im Tierreich vor. (Der Körper eines Erwachsenen enthält 250 mg Kupfer). Die bekannten Kupferproteine sind vorwiegend **Oxidasen** oder Sauerstoffüberträger. Beispiele sind die Ascorbinsäure-Oxidase von Pflanzen oder die Cytochrom-Oxidase, der letztendliche Elektronenakzeptor in der Atmungskette in Mitochondrien. Bemerkenswerterweise scheint in einigen von den Oxidasen Kupfer in der Oxidationsstufe +3 eine ausschlaggebende Rolle zu spielen.

Viele niedere Lebewesen wie Schnecken, Languster und Krebse enthalten **Cuproproteine** als Sauerstoffträger, analog dem Hämoglobin der Säugetiere. Diese Proteine werden als **Hämo-cyanine** bezeichnet; sie sind aber dem Häm strukturell **nicht** verwandt. Ein O_2 -Molekül wird hier durch zwei Kupfer-Ionen (Cu^{2+}) gebunden.

Zink besitzt die Valenzelektronenkonfiguration $3d^{10}4s^2$; es ist streng genommen eigentlich kein d-Element, da es eine vollbesetzte 3d-Schale aufweist, also als zweiwertiges Zn^{2+} existiert (Elemente mit vollständig leeren oder vollständig besetzten d-Orbitalen sind eigentlich per definitionem Hauptgruppenelemente). Dennoch hat Zink mit den Übergangsmetallen die ausgeprägte Fertigkeit zur Komplexbildung gemeinsam.

Zink ist ein weiches Metall mit niedrigem Schmelzpunkt, das stark unedlen Charakter besitzt und daher praktisch nur in Form ionischer Verbindungen auftritt, wobei Zn immer der elektropositive Partner ist.

Zink wird technisch viel verwendet; eine Verzinkung von Eisen schützt beispielsweise das Eisen gegen Rosten.

Zink ist auch eines der biologisch wichtigsten Metalle (das zweithäufigste Übergangsmetall, das in allen Organismen auftritt. (Der Körper eines Erwachsenen enthält immerhin 2 – 3 g Zink).

In einer Vielzahl von Enzymen (Dehydrogenasen, Aldolasen, Peptidasen, Phosphatasen, Phospholipasen und anderen) ist Zn^{2+} enthalten; es ist somit wichtig für den Stoffwechsel von Kohlenhydraten, Lipiden und Proteinen.

1940 wurde erstmals ein Zinkhaltiges Enzym entdeckt, die Kohlensäure-Anhydrase, die die unter gewöhnlichen Bedingungen ziemlich langsame Reaktionen von CO_2 mit Wasser zu Kohlensäure katalysiert. 1955 entdeckte man ein zweites Zinkhaltiges Enzym, die **Carboxypeptidase**. Sie katalysiert die Abspaltung der Carboxyl-terminalen Aminosäure aus einer Polypeptidkette und ist unterdessen bezüglich ihrer Wirkung sehr gut untersucht.

Heute kennt man bereits über 80 Zinkhaltige Enzyme.

Als Beispiel für den Ablauf einer enzymatisch katalysierten Reaktion sei die Wirkung der Carboxypeptidase skizziert. Im Enzym ist das Zn^{2+} tetraedrisch mit 2 N-Atomen und einem O-Atom von Aminosäuren koordiniert.

Die vierte Koordinationsstelle ist zunächst frei; kann aber ein Elektronenpaar eines Donoratoms binden. Man nimmt an, dass sich das Zn^{2+} -Ion noch mit dem Carbonylsauerstoffatom einer terminalen Aminosäure koordiniert. Die Carbonylgruppe wird dadurch stärker polarisiert, d.h. das Carbonyl-C-Atom wird durch ein nucleophiles Teilchen leichter angegriffen. Die terminale Carboxylgruppe wird durch H-Brücken in ihrer Lage fixiert, und der hydrophobe organische Teil der Aminosäure wird von einer Art „Tasche“ umgeben, die vom Proteinanteil des Enzyms gebildet wird.

Nun wird ein (nucleophiles) Wassermolekül in der Weise vom Carbonyl-C-Atom gebunden, dass ein benachbartes Glutamat-Ion protoniert und mit einer Hydroxylgruppe eines ebenfalls benachbarten Tyrosins eine H-Brücke gebildet wird (b und c in der Abbildung). Nach Verschiebung zweier Protonen (d) trennt sich die C – N-Bindung. Die Produkte lösen sich aus dem Enzym, das für einen weiteren Prozess zur Verfügung steht.

Entscheidend für den Gesamtablauf ist wiederum die Komplexbildung mit dem Metallatom.

Zu den jüngsten Entdeckungen in der Metallprotein-Biochemie gehören die **Zink-Finger**, das sind Zn^{2+} -Ionen-enthaltende Abschnitte (Domänen) von Proteinen, die nucleinsäure-bindende Eigenschaften besitzen. Die Metall-enthaltenden Bereiche scheinen direkt an den Wechselwirkungen mit der DNA beteiligt zu sein und die Ablesung der DNA (die Expression von Genen) zu regulieren. Die Metallionen besitzen in diesem Fall strukturstabilisierende Effekte.

Molybdän, ein Element der 6. Nebengruppe, ist das einzige essentielle Element der zweiten Übergangsreihe. Es kommt hauptsächlich als sulfidischer Molybdänglanz MoS_2 vor. Es ist ein typisches Metall mit extrem hohem Schmelzpunkt (2610 °C). Gegenüber Oxidationsmitteln und Säuren ist es weitgehend inert. Technisch wird es insbesondere als Zusatz zu hochwertigen Stählen legiert.

Trotz der hohen Beständigkeit des reinen Metalls sind hohe Oxidationsstufen bei Molybdänverbindungen stabiler als niedrige. So ist etwa das Molybdat(VI)-Ion MoO_4^{2-} , ein strukturelles Gegenstück des Sulfat-Ions SO_4^{2-} , viel stabiler als das kaum bekannte Mo^{2+} -Ion mit der Oxidationsstufe +2.

Molybdän ist schließlich auch Bestandteil vieler Enzyme, die Reaktionen mit Stickstoff oder Stickstoffhaltigen Verbindungen katalysieren. Es handelt sich meist um Proteine von ziemlich hoher Molekülmasse und unbekannter Struktur. Nur die **Nitrogenase**, ein Enzym, das in Blaualgen, gewissen freilebenden Bakterien und den Bakterien in den Wurzelknöllchen der Leguminosen auftritt, ist besser bekannt; sie katalysiert die Reduktion von N_2 zu NH_3 bzw. zu Aminogruppen, $\text{R} - \text{NH}_2$. Das Enzym besteht aus zwei verschiedenen, sauerstoffempfindlichen Proteinen, von denen das eine 32 Fe- und das andere 28 S(ulfid)-Atome sowie zwei Mo-Atome enthält und offenbar den Stickstoff bindet. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Nitrogenase auch Acetylen (Ethin) binden und reduzieren kann. Die sehr komplexe Struktur dieses Schwefelenthaltenden Molybdän-Eisen-Clusters ist seit einigen Jahren aus Röntgen-Kristallanalysen bekannt.

Eine weitere Klasse von Enzymen, die **Sauerstoff-Atomübertragungen** katalysieren (verschiedene Oxidasen und Reduktasen) enthalten einen anderen Molybdänhaltigen Cofaktor. Die genauen Strukturen dieser Cofaktoren scheinen – ähnlich wie bei verschiedenen Häm-Proteinen – sehr variabel zu sein.

Seit ganz wenigen Jahren ist auch **Wolfram** in verschiedenen Enzymen festgestellt worden.

Übergangsmetalle spielen also auch in der Biochemie und Physiologie eine außerordentlich wichtige Rolle, indem sie als aktive Zentren von Enzymen Stoffwechselprozesse steuern. Ihre Wirkung beruht wohl stets auf der Komplexbildung mit bestimmten Liganden. Aber auch die für viele Organismen giftige Wirkung vieler Schwermetalle (eigentlich Schwermetall-Ionen), wie Hg^{2+} , Cd^{2+} u.a. beruht auf der Bildung von Komplexen: Entweder werden Liganden verdrängt (wie durch CO oder CN^- beim Häm) oder stärker komplexiert und dadurch gebunden, wie z.B. im Fall von Hg^{2+} , das als weiche Säure sehr stabile Bindungen mit S-Atomen eingeht und diese dadurch blockiert. Es zeigt sich also, dass die Chemie der Übergangsmetallkomplexe auch für die Biochemie von allergrößter Bedeutung ist.

Metalle in der Medizin.

Medizinische Verwendungen von Eisen und Kupfer können bis zu den alten Griechen und Hebräern zurück nachgewiesen werden.

Seit Jahrhunderten werden Hg^{2+} -Ionen zur Behandlung von Syphilis, Mg^+ -Ionen bei Darmbeschwerden und Fe^{2+} -Ionen bei Anämie eingesetzt.

Beispiele für moderne Medikamente aus dem Bereich der Metallorganischen Verbindungen sind:

- Cytostatika zur Behandlung schnell wachsender maligner Tumoren der Hoden oder Ovarien sowie des Kopf- und Hals-Bereiches. Ein Vertreter ist Cisplatin, ein Komplex des Platins. Bei rechtzeitiger Diagnose kann mit Hilfe von Cisplatin bei etwa 90% von Patienten mit Hodenkrebs eine Heilung erzielt werden.
- Bei rheumatoider Arthritis, eine Autoimmunkrankheit, hilft **Auranofin**, ein Goldkomplex mit organischen Liganden, der oral verabreicht werden kann.

Die Zukunft wird mit einiger Sicherheit neue und heute unerwartete medizinische Möglichkeiten erschließen, da die Kenntnis von den strukturellen und funktionellen Fähigkeiten insbesondere metallorganischer Verbindungen bei weitem noch nicht ausgereift ist.