

**Hybridisierung**  
**Optische Eigenschaften**  
**Schmelztemperatur**  
**Reaktivität**

# Chemie schwerer Elemente

# Thema Chemie schwerer Elemente

## Chemische Eigenschaften





Einstein 1905

# Massen-Geschwindigkeitskontraktion

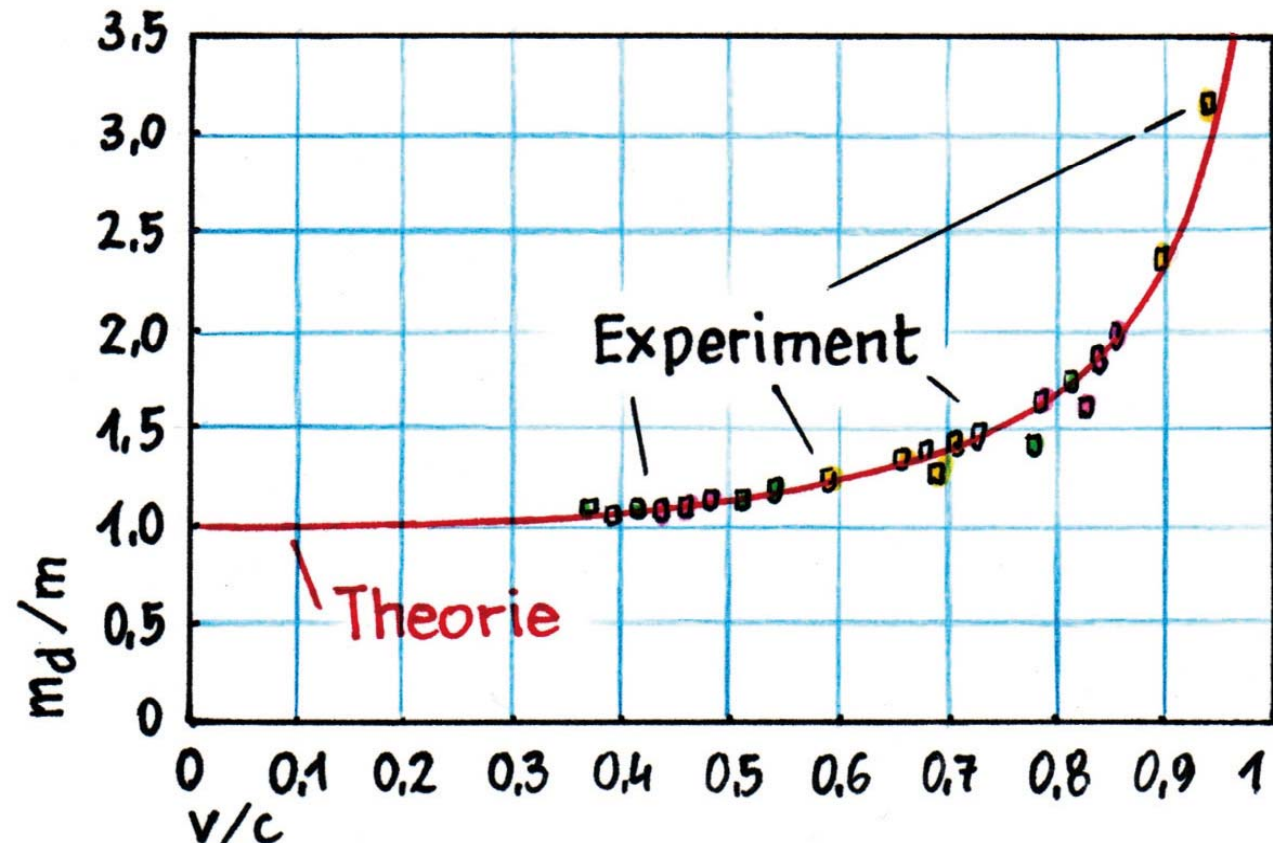
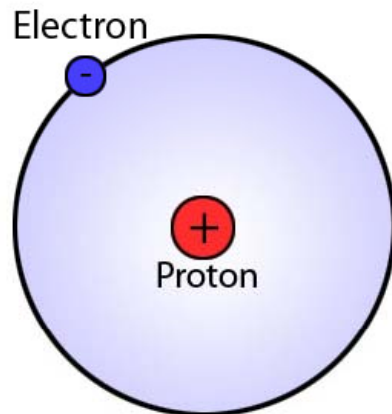
## Symptome

- Masse eines Teilchen erhöht sich mit der Geschwindigkeit des Teilchens
- relativistische Effekte erst bei Geschwindigkeiten größer  $0.05c$  relevant

relativistischer Massenzuwachs

$$m_{SRT} = \frac{m_{rest}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$\gamma_{electron}^{H-Atom} = 0.999973$$



## Diagnose

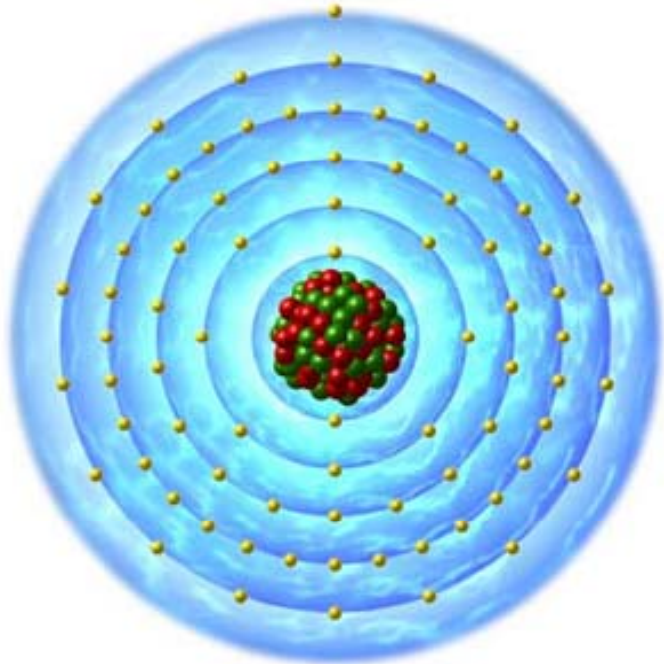
- im Wasserstoffatom ist Geschwindigkeit Elektron um Kern  $1/137$  der Lichtgeschwindigkeit
- Massenzuwachs für Wasserstoff vernachlässigbar, da Größenordnung Effekt ppm-Niveau

# chemisch betrachtet relativistische Effekte

Vorschnelle Diagnose könnte lauten

- chemische Reaktionen erfolgen durch Wechselwirkung mit äußeren Elektronen
- Valenzelektronen nicht in Kernnähe und erreichen deshalb keine hohen Geschwindigkeiten
- relativistische Effekte für Chemie NICHT relevant

**Relativistische Effekte besitzen daher keine Bedeutung bei der Betrachtung der atomaren und molekularen Struktur oder normaler chemischer Reaktionen (Paul Dirac 1929)**



Experimentelle Beobachtungen	Au - 79	Hg - 80
Schmelzpunkt	1064 °C	-39 °C
Dichte	19.32 g/cm <sup>3</sup>	13.53 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzwärme	12.8 kJ/mol	2.3 kJ/mol
Schmelzentropie	9.29 J/K	9.81 J/K
nothing wrong with thermodynamic data of Hg		
Leitfähigkeit	426 000 S/m	10 400 S/m

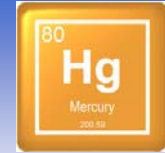


**Wir leben in einer Welt mit endlicher Lichtgeschwindigkeit. Dennoch bezieht sich die existierende Theoretische Chemie auf eine imaginäre Welt, in der die Lichtgeschwindigkeit unendlich ist. Wir definieren im folgenden relativistische Effekte als den Unterschied zwischen diesen beiden Fällen.**

**(P. Pyykkö, J. P. Desclaux Acc. Chem. Res. 1979, 12, 276)**

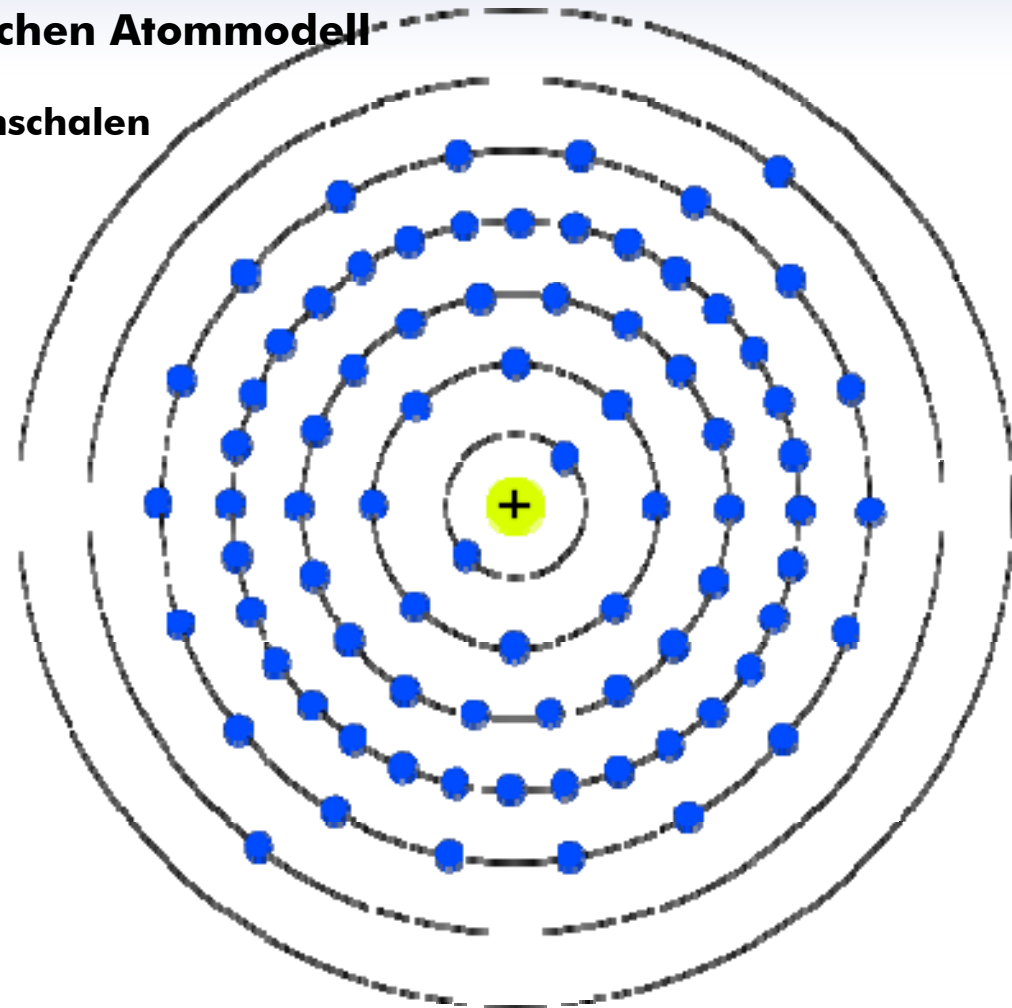


# Quecksilber



## Aufbau Quecksilberatom nach Bohrschen Atommodell

- 80 Protonen im Kern konzentriert
- 80 Elektronen auf 6 diskreten Elektronenschalen



Coulombkraft auf kernnahes Elektron in Quecksilber

$$F_e = k_e \frac{q_{elektron}^- (80 \cdot q_{proton}^+)}{r^2}$$

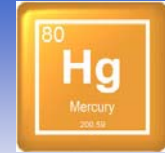
Elektron spürt Anwesenheit der 80 Protonen

### Diagnose

**Innerste Elektronenbahn spürt Coulombkraft von 80 Kernprotonen (Ladung  $q=80e$ )**

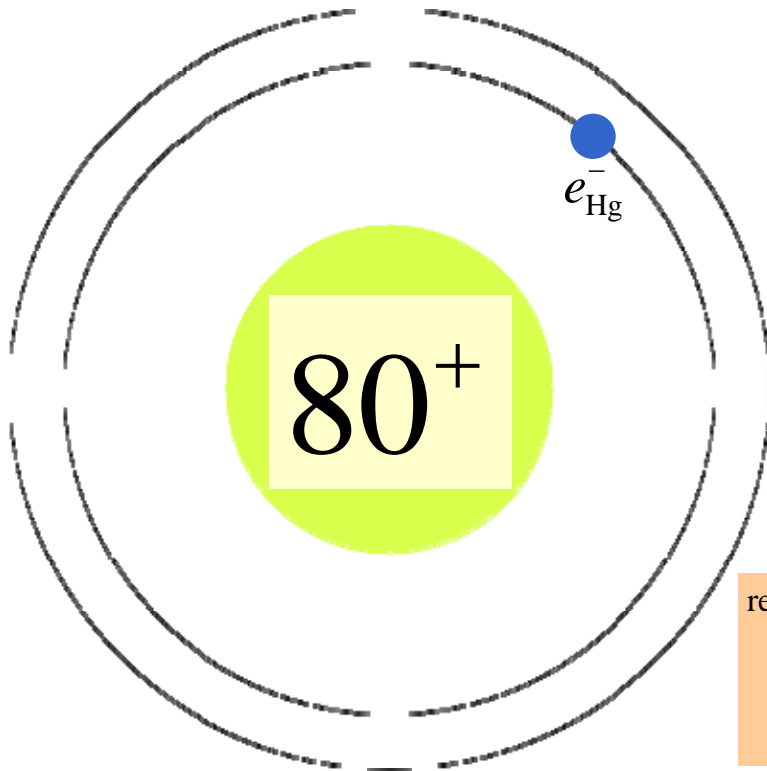


# relativistisch betrachtet Masse



## Symptome

- bei hoher Protonenzahl steigt Coulombwechselwirkung an
- Elektronen bewegen sich auf engeren Bahnen um den Kern
- Bahngeschwindigkeit erreicht relativistische Geschwindigkeiten



Skalierung mit Kernladungszahl

$$r_{1s} \approx \frac{1}{m_e^{SRT} Z_{\text{Kern}}}$$

Skalierung mit Kernladungszahl

$$v_{1s} \approx \frac{Z_{\text{Kern}}}{137} c$$

in atomaren Einheiten (a.u.)  
 $m_e = \hbar = e = a_0 = 1$   
ergibt sich, dass  $c = 137$  a.u.

relativistische Bahngeschwindigkeit

$$v_{\text{Hg}} \approx \frac{80}{137} c$$

$$\beta_{SRT} = 0.58$$

$\Rightarrow$

$$m_{SRT} = 1.23 m_{\text{rest}}$$

relativistischer Massenzuwachs

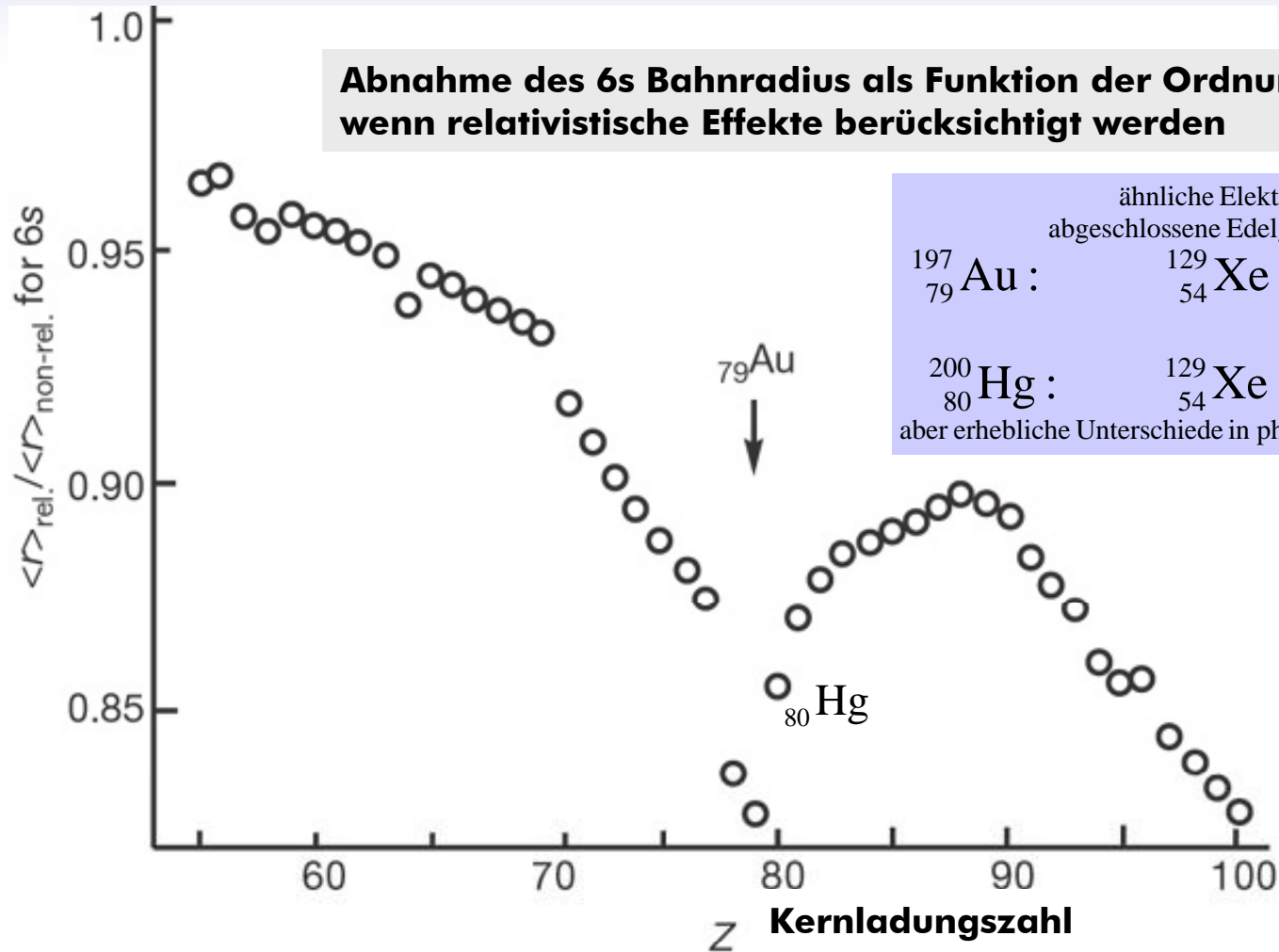
## Diagnose

- relativistischer Massenzuwachs für Hg nicht vernachlässigbar
- Bahnradius schrumpft auf 0.77% des Bohrschen Radius für Wasserstoffatom



# relativistisch betrachtet Schwere Elemente

**Abnahme des 6s Bahnradius als Funktion der Ordnungszahl,  
wenn relativistische Effekte berücksichtigt werden**



ähnliche Elektronenkonfiguration  
abgeschlossene Edelgasschale

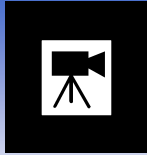
$^{197}_{79}\text{Au} :$        $^{129}_{54}\text{Xe}$        $+ 4f^{14} + 5d^{10} 6s^1$

$^{200}_{80}\text{Hg} :$        $^{129}_{54}\text{Xe}$        $+ 4f^{14} + 5d^{10} 6s^2$

aber erhebliche Unterschiede in physikalisch-chemischen Eigenschaften

## Diagnose

**Insbesondere bei Gold reduziert sich durch relativistische Effekte des Bahnradius erheblich**



# Vorgriff auf Kapitel Atomphysik

## Aufenthalt Atom

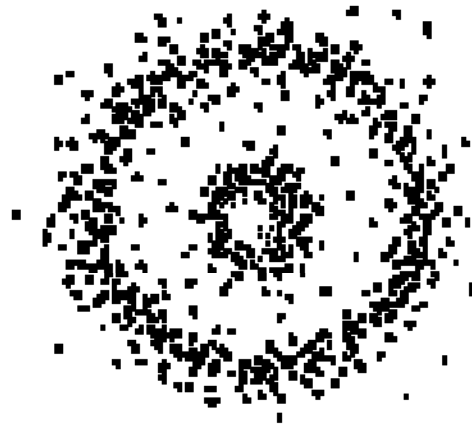
### Symptome

- Elektronen im Atom ordnen sich nach bestimmten Regeln (Quantenzahlen, Pauliprinzip)
- in der Atomphysik spielt der quantisierte Bahndrehimpuls der Elektronen eine wichtige Rolle



Hauptquantenzahl  
 $n = 1$  (Energie)

$\ell = 0$  (s - Zustand)  
Bahndrehimpuls



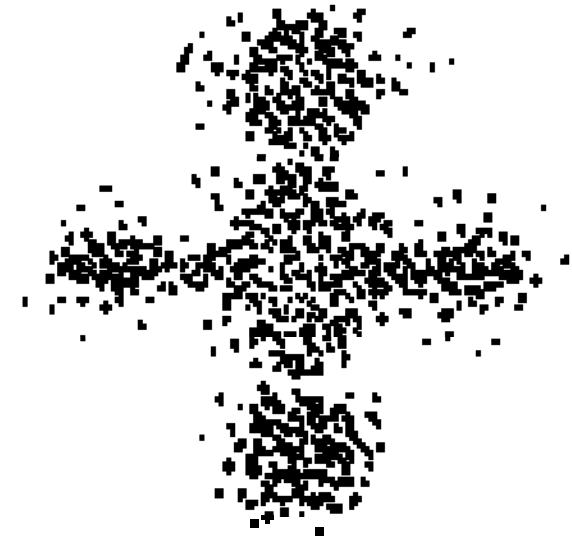
Hauptquantenzahl  
 $n = 2$

$\ell = 0$  (s - Zustand)  
Bahndrehimpuls



Hauptquantenzahl  
 $n = 2$

$\ell = 1$  (p - Zustand)  
Bahndrehimpuls



Hauptquantenzahl  
 $n = 3$

$\ell = 2$  (d - Zustand)  
Bahndrehimpuls

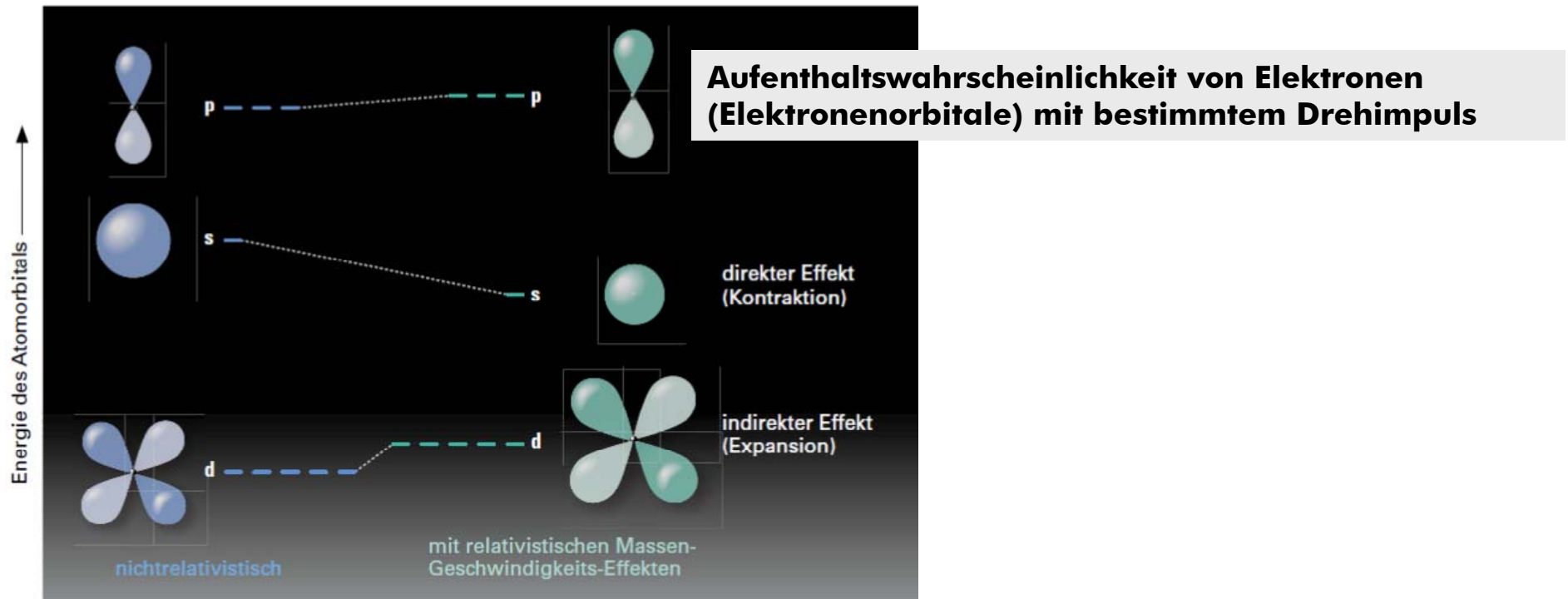
### Diagnose

Macht man Schnappschüsse der Elektronen im Atom, findet man typische Bereiche genannt Orbitale, in denen sich Elektronen mit bestimmtem Bahndrehimpuls aufhalten

# relativistisch-chemisch betrachtet Elektronenorbitale

## Symptome

- kurze Aufenthalte in Kernnähe rufen **DIREKTE** relativistische Effekte hervor
- die sogenannten s-Elektronen halten sich öfter mal in Kernnähe auf
- **INDIREKT** beeinflussen innere Elektronen Verhalten aller anderer Orbitale (p, d, f, ...)
- **INDIREKTER** Einfluss physikalisch-chemischer Eigenschaften oberer Orbitale, Valenzelektronen



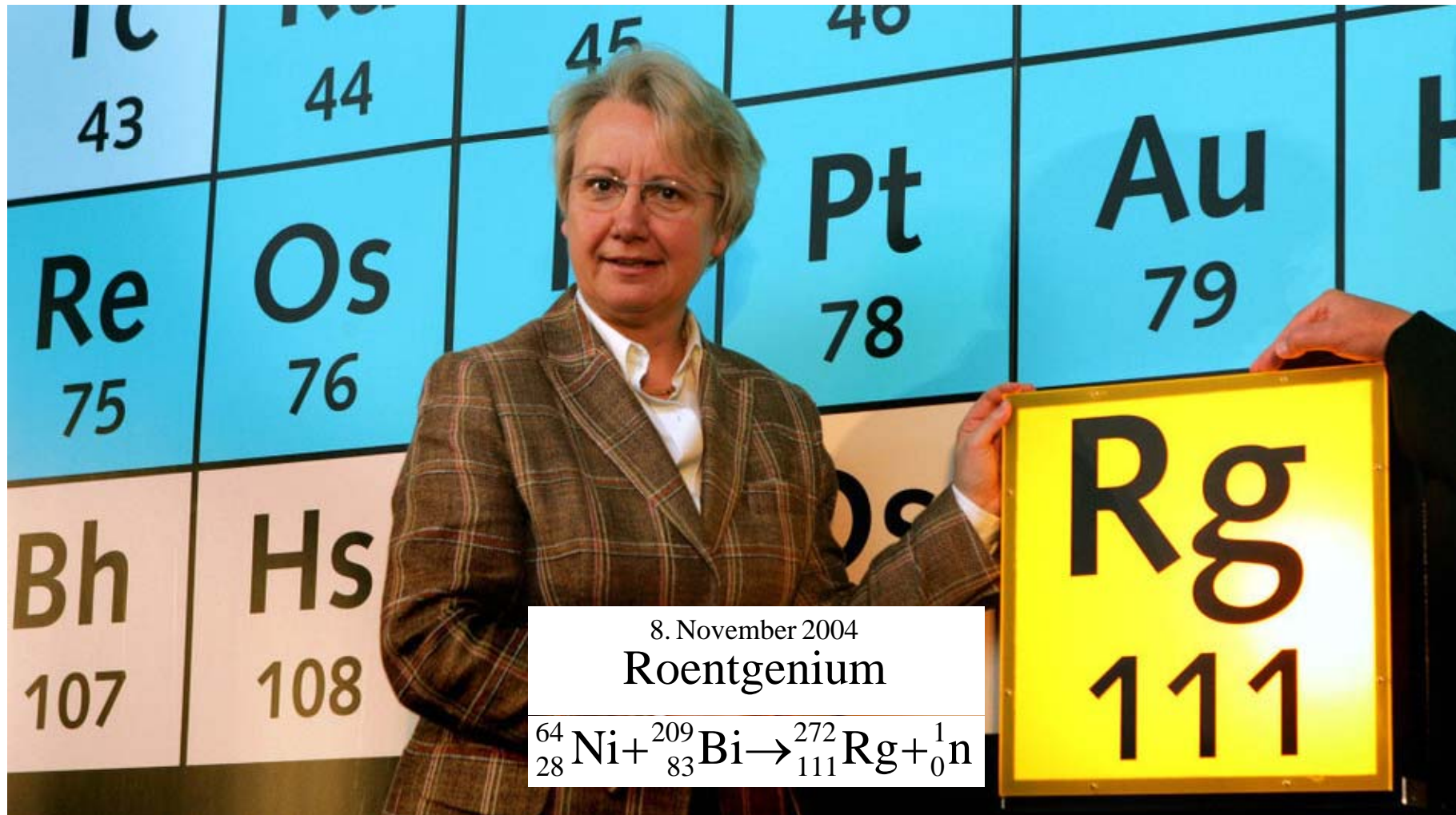
## Diagnose

- s-Elektronen ( $l=0$ ) haben hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe (Radius sinkt)
- kontrahierte s-Orbitale schirmen Kern effektiv ab, während d-Orbital expandiert
- p-Orbitale werden kaum beeinflusst (unterschiedliche Effekte heben sich hier auf)

# relativistisch-chemisch betrachtet Edelmetalle

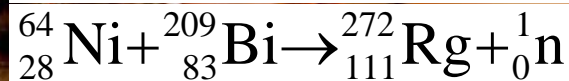
## Symptome

- relativistische Effekte verstärken sich mit der Kernladungszahl
- Rechnungen sagen voraus, dass Durchmesser Röntgenium-Atom geringer als Kupfer-Atom

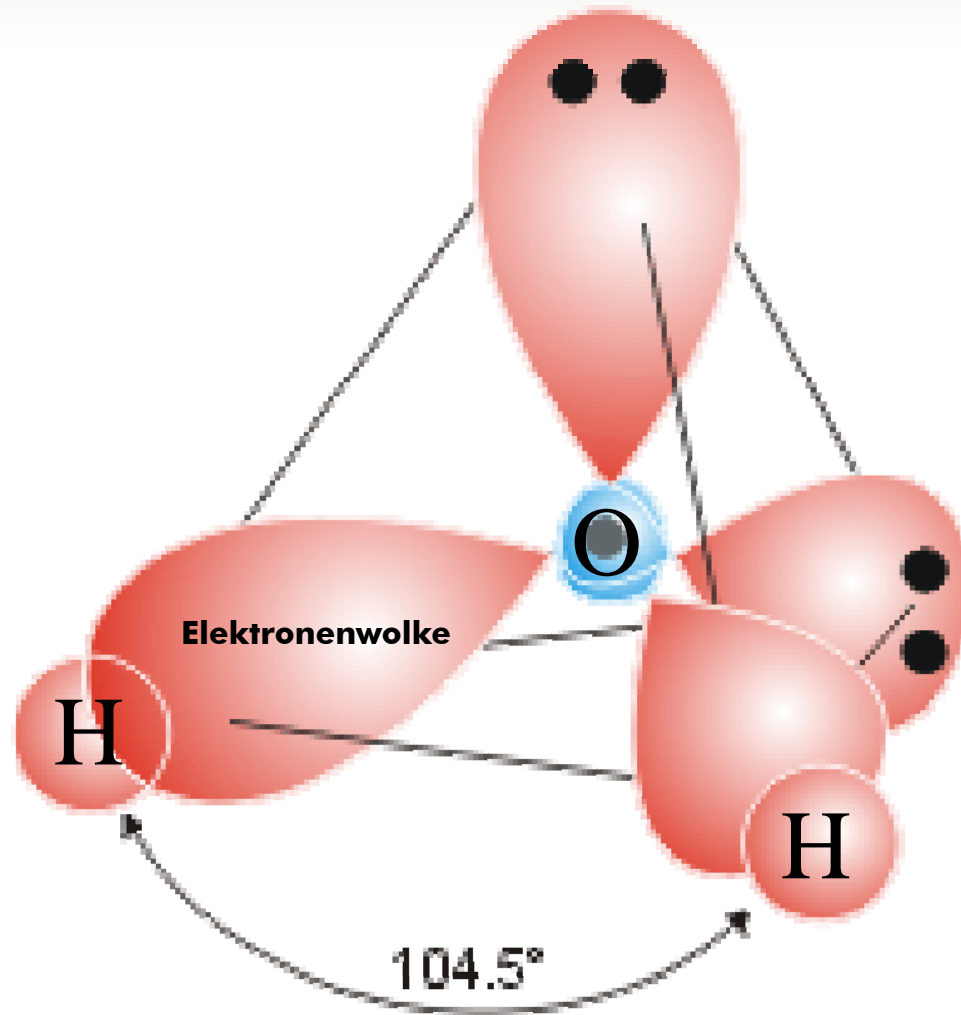


8. November 2004

Roentgenium



Thema Chemie schwerer Elemente  
**Hybridisierung**

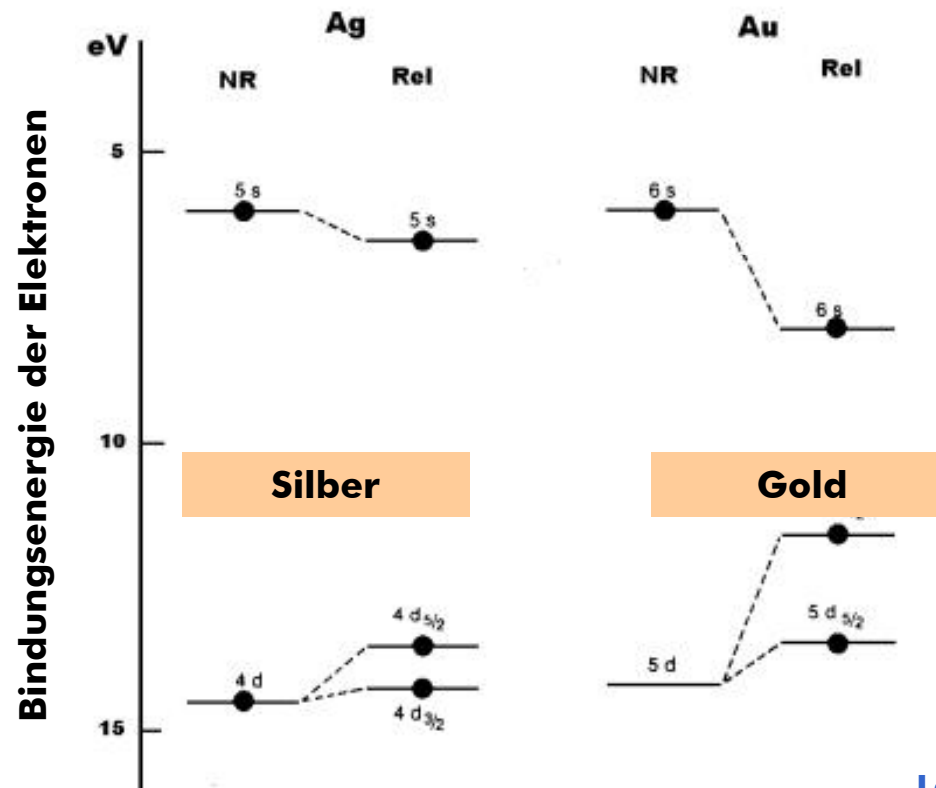




# relativistisch-chemisch betrachtet Optische Eigenschaften

## Symptome

- nichtrelativistische Rechnungen zeigen kaum Unterschiede zwischen Ag und Au
- durch indirekte relativistische Effekte erhöht sich Energie der *locker* gebundenen d-Elektronen
- Valenzband (d-Band) wird energetisch angehoben
- Leitungsband (s-Band) wird energetisch abgesenkt



Lage der Energiezustände im Atom

## Diagnose

- Orbitalenergien werden speziell bei Gold durch relativistische Effekte stark beeinflusst
- s- und d-Orbitale liegen energetisch eng zusammen und merken etwas voneinander

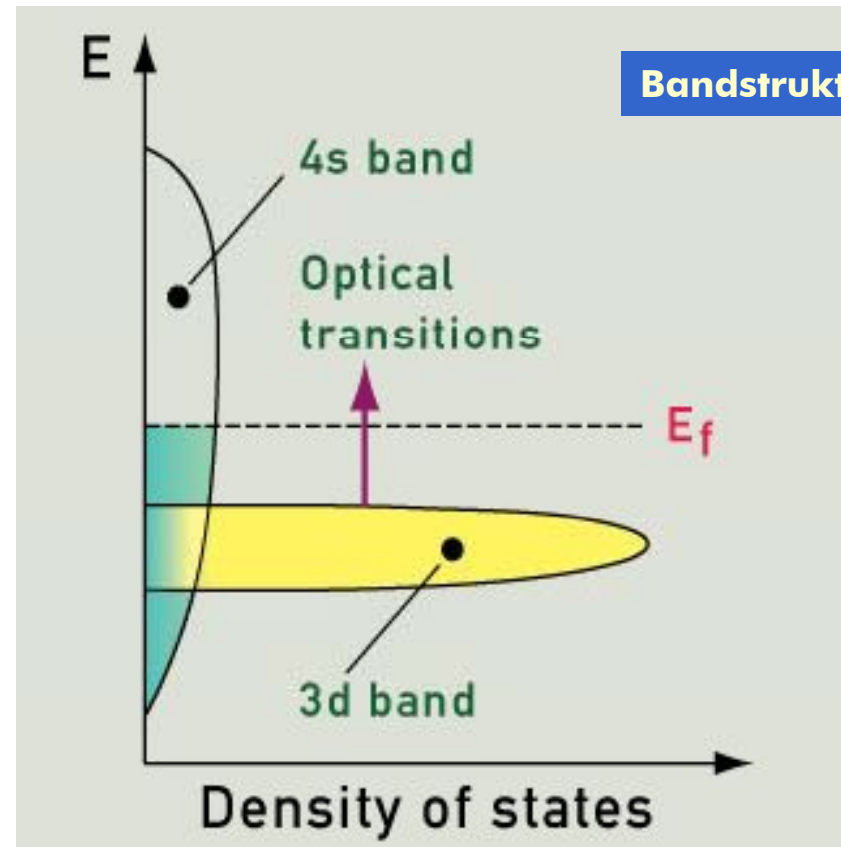


# relativistisch-chemisch betrachtet Bandstruktur



## Symptome

- Energieabstand von s- und d-Band in Bandstruktur verringert
- Elektronen *merken*, dass da andere Elektronen sind



## Diagnose

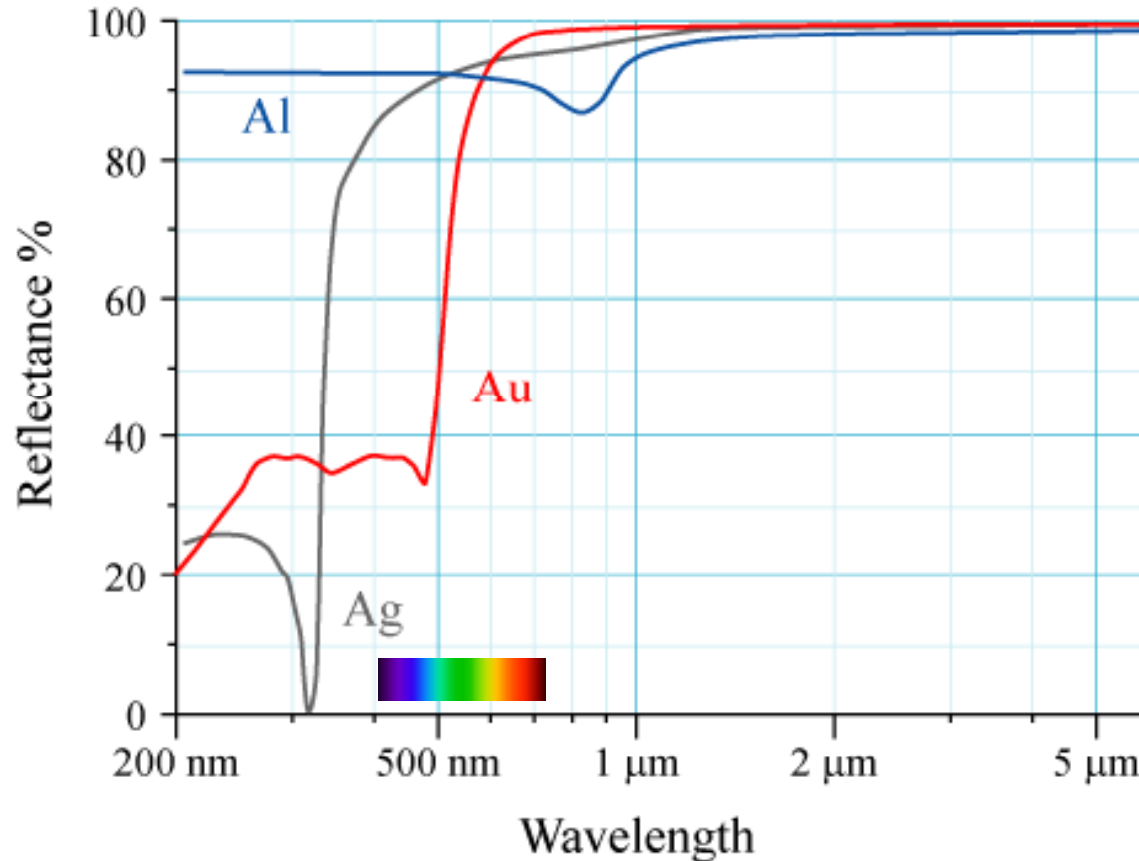
- s- und d-Bänder überlappen und Zustände man sagt *mischen*
- man nennt dieses Verhalten sd-Hybridisierung



# relativistisch-chemisch betrachtet Optische Eigenschaften

## Symptome

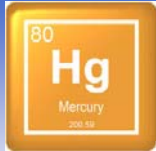
Optische Eigenschaften werden durch die Bandstruktur der Elemente beeinflusst



Komplementärfarben

## Diagnose

- Silber reflektiert Licht im gesamten sichtbaren Spektralbereich
- Gold absorbiert Licht unterhalb 500 nm und erscheint uns deshalb gelb (Komplementärfarbe)
- relativistische Effekte verändern die optischen Eigenschaften der Elemente

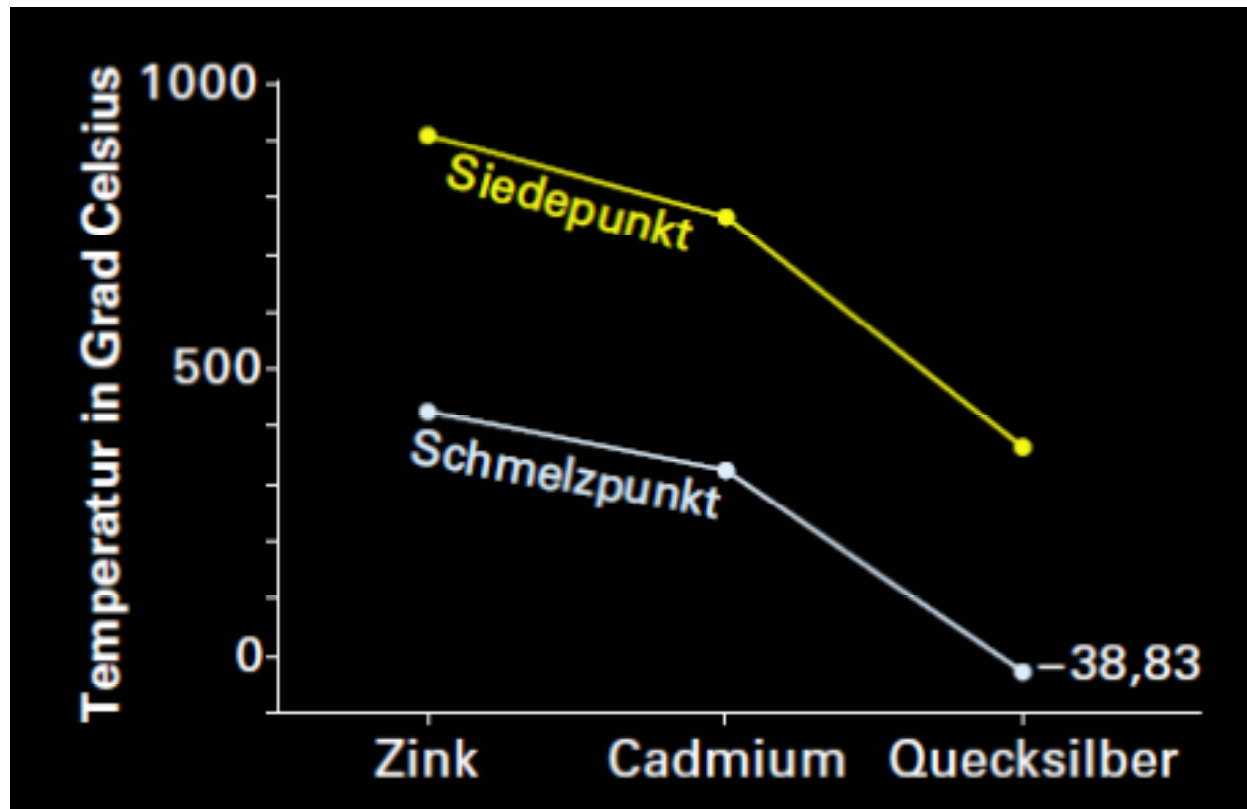


## relativistisch-chemisch betrachtet

# Schmelzpunkt

### Symptome

- Bindungskräfte im Festkörper verantwortlich für Schmelzverhalten
- nicht voll aufgefüllte Schalen wie die das p-Orbital in Pb tragen zur Bindung bei
- bei starker Bindung überlappen s- und p-Orbitale (sogenannte sp-Hybridisierung)



### Diagnose

- das s-Orbital der Valenzelektronen ist in Hg stark **GESCHRUMPFT**
- das p-Orbital der Valenzelektronen ist in Hg **KAUM** beeinflusst
- reduzierte sp-Hybridisierung in Hg verringert die Schmelztemperatur

74

**W**Tungsten  
183.85

# relativistisch-chemisch betrachtet Schmelzpunkt

## Symptome

- Beitrag der d-Elektronen (ebenfalls offene Schalen) steigt für schwere Übergangsmetalle
- verstärkte sd-Hybridisierung erhöht Bindungsenergie

6	C	Kohlenstoff (Carbon)	3550 °C
74	W	Wolfram	3407 °C
75	Re	Rhenium	3180 °C
76	Os	Osmium	3045 °C
73	Ta	Tantal	2996 °C
42	Mo	Molybdän	2617 °C
41	Nb	Niob	2468 °C



## Diagnose

**Relativistische Effekte erhöhen Schmelztemperatur der schweren Übergangselemente**

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

# relativistisch-chemisch betrachtet

## Reaktivität

### Symptome

- Redoxpotenzial ist Bereitschaft von Atomen und Molekülen Elektronen auf- oder abzugeben
- in Kohlenstoff hybridisieren s- und p-Orbitale
- Kohlenstoff ist vierwertig
- geringere Oxidationsstufe bei schweren Elementen (selbe Hauptgruppe)(geringere Hybridisierung)
- Blei als schweres Element ist zweiwertig und damit stark oxidierend

The image shows a periodic table with the element Carbon (C) highlighted in a yellow box. A pop-up window for Carbon is open, displaying the following information:

- Symbol: C
- Name: Kohlenstoff (Carbon)
- Atomic number: 6
- Atomic mass: 12.0107 g/mol
- Oxidation states: +2, -4, +4

The periodic table itself is color-coded by groups, with Carbon in the green group (Group 14).

### Diagnose

- Wolfram nicht so stark oxidierend im Vergleich zu Molybdän
- Molybdän als Bestandteil von Enzymen wirkt bei Oxidationsprozessen mit
- Molybdän Bestandteil der Nitrogenase von Bakterien (Fixierung von Stickstoff zur Nährstoffzufuhr)
- Wolfram nur nachgewiesen unter hyperthermalen Bedingungen (geringe Oxydationsrate)

# Periodensystem der Elemente

1																		18					
1 1,0079 -259,34 -252,87 <b>H</b> 2,2 -1,1 Wasserstoff	2																	2 4,0026 -272,2 -268,937 <b>He</b> Helium					
3 6,941 180,54 1342 <b>Li</b> 1,0 I	4 9,0122 1278 2472 <b>Be</b> 1,6 II	3																13 10,811 2079 2550 <b>B</b> 2,0 III Bor	14 12,011 3367 4827 <b>C</b> 2,5 -IV, II, IV Kohlenstoff	15 14,007 -200,86 -195,8 <b>N</b> 3,0 -III, V Stickstoff	16 15,999 -218,4 -182,96 <b>O</b> 3,5 -II, VI Sauerstoff	17 18,998 -210,97 -188,14 <b>F</b> 4,0 -I Fluor	18 20,18 -248,87 -246,05 <b>Ne</b> Neon
11 22,990 98 883 <b>Na</b> 0,9 I Natrium	12 24,305 645,8 1090 <b>Mg</b> 1,3 II Magnesium	19 39,098 63,25 759,9 <b>K</b> 0,9 I Kalium	20 40,078 839 1484 <b>Ca</b> 1,0 II Calcium	21 44,956 1541 2831 <b>Sc</b> III Scandium	22 47,87 1688 3287 <b>Ti</b> 1,5 II, IV Titan	23 50,942 1890 3380 <b>V</b> 1,6 II, V Vanadium	24 51,996 1890 3380 <b>Cr</b> 1,6 II, IV, VI Chrom	25 54,938 1244 1962 <b>Mn</b> 1,5 II, VII Mangan	26 55,845 1535 2750 <b>Fe</b> 1,8 II, III Eisen	27 58,933 1495 2732 <b>Co</b> 1,8 II, III Kobalt	28 58,693 1453 2732 <b>Ni</b> 1,8 II, III Nickel	29 63,546 1083 2957 <b>Cu</b> 1,9 I, II Kupfer	30 65,39 419,6 907 <b>Zn</b> 1,6 II Zink	31 69,723 29,78 2403 <b>Ga</b> 1,6 III Gallium	32 72,64 937,4 2830 <b>Ge</b> 1,8 IV Germanium	33 74,922 817 613 <b>As</b> 2,0 III, V Arsen	34 78,96 217 684,97 <b>Se</b> 2,4 -II, IV Selen	35 79,904 -7,2 58,78 <b>Br</b> 2,8 -I Brom	36 83,80 -156,6 -182,3 <b>Kr</b> II, IV Krypton				
37 85,468 38,89 1384 <b>Rb</b> 0,8 I Rubidium	38 87,61 769 1484 <b>Sr</b> 1,0 II Strontium	39 88,906 1522 3338 <b>Y</b> 1,3 III Yttrium	40 91,224 1852 4377 <b>Zr</b> 1,4 IV Zirkon	41 92,9054 2468 4742 <b>Nb</b> 1,6 II, V Niob	42 95,906 2617 4612 <b>Mo</b> 1,8 V, VI Molybdän	43 98,906 2172 4877 <b>Tc</b> 1,9 VII Technetium	44 101,07 2310 3900 <b>Ru</b> 2,2 III, IV Ruthenium	45 102,91 1966 3727 <b>Rh</b> 2,2 II, III Rhodium	46 106,42 1552 3140 <b>Pd</b> 2,2 II, III Palladium	47 107,87 961,9 2212 <b>Ag</b> 1,9 I, II Silber	48 112,41 320,9 765 <b>Cd</b> 1,7 II Cadmium	49 114,82 156,6 2080 <b>In</b> 1,7 III Indium	50 118,71 232,0 2270 <b>Sn</b> 1,9 II, IV Zinn	51 121,76 232,0 990 <b>Sb</b> 2,1 III, V Antimon	52 127,60 449,5 990 <b>Te</b> 2,1 -II, IV Tellur	53 126,90 113,5 184,4 <b>I</b> 2,2 -I Jod	54 131,29 -111,9 -107,1 <b>Xe</b> II, IV, VI Xenon						
55 132,91 28,40 669,40 <b>Cs</b> 0,8 I Cäsium	56 137,33 725 1897 <b>Ba</b> 0,9 II Barium	57-71 La-Lu	72 178,49 2227 4602 <b>Hf</b> 1,3 IV Hafnium	73 180,95 2096 5425 <b>Ta</b> 1,5 V Tantal	74 183,84 3410 5660 <b>W</b> 1,7 VI, V Wolfram	75 186,21 3180 5627 <b>Re</b> 1,9 VI Rhenium	76 190,23 3045 5027 <b>Os</b> 2,2 IV, VII Osmium	77 192,22 2410 4130 <b>Ir</b> 2,2 II, IV Iridium	78 195,078 1772 3827 <b>Pt</b> 2,2 II, IV Platin	79 196,97 1064 2807 <b>Au</b> 2,4 I, III Gold	80 200,59 -38,84 356,6 <b>Hg</b> 1,9 II Quecksilber	81 204,38 303,5 1457 <b>Tl</b> 1,8 I, III Thallium	82 207,2 327,5 1740 <b>Pb</b> 1,8 II, IV Blei	83 208,98 271,3 1590 <b>Bi</b> 1,9 III, V Bismut	84 209,98 2544 952 <b>Po</b> 2,0 II, IV Polonium	85 209,98 302 337 <b>At</b> 2,2 -I, III Astat	86 222,02 -71 -61,8 <b>Rn</b> II Radon						
87 223,02 27 677 <b>Fr</b> 0,7 I Francium	88 226,03 700 1140 <b>Ra</b> 0,9 II Radium	89-103 Ac-Lr	104 261,11 <b>Rf</b> III Rutherfordium	105 262,11 <b>Db</b> III Dubnium	106 269,12 <b>Sg</b> III Seaborgium	107 264,12 <b>Bh</b> III Bohrium	108 277 <b>Hs</b> III Hassium	109 268,14 <b>Mt</b> III Meitnerium	110 281,15 <b>Ds</b> III Darmstadtium	111 272,15 <b>Rg</b> III Roentgenium	112 285 <b>Uub</b> III Ununbium	113 <b>Uut</b> III Ununtrium	114 <b>Uuq</b> III Ununquadium	115 <b>Uup</b> III Ununpentium	116 <b>Uuh</b> III Ununhexium	117 <b>Uus</b> III Ununseptium	118 <b>Uuo</b> III Ununoctium						

Ordnungszahl → 1  
 Elementsymbol → H  
 deutscher Name → Wasserstoff  
 \* Radioaktives Element  
 \*\* künstliches Element

Relative Atommasse (g/mol) → 1,0079  
 Schmelzpunkt (°C) → -259,14  
 Siedepunkt (°C) → -252,87  
 Elektronegativität (Pauling) → 2,2  
 Oxidationszahl → -1, 1

fest flüssig gasförmig

- Relativistische Effekte in schweren Elementen beeinflussen**
- Oxidationsstufe (Kohlenstoff vs Blei)
  - Katalyse (Palladium vs Platin)
  - Phosphoreszenz (Spin-Bahn Kopplung)
  - Reaktivität von Sauerstoff (Singulett vs Triplett Grundzustand)

82 <b>Pb</b> Lead 207.2	78 <b>Pt</b> Platinum 195.08	8 <b>O</b> Oxygen 15.999
----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------