



Rekorde in der Chemie

Yvonne Weigel, WS 98/99; Alexander Sporn, WS 09/10;
Samanta Jänsch, WS 15/16; Nadine Tuchscherer, WS 18/19

Gliederung

1	Kohlenstoff: das weichste und das härteste Element	2
1.1	Härte-Prüfung	2
1.2	Graphit	3
1.3	Diamant	4
2	Silicium: das reinste Element und der perfektste Kristall	5
2.1	Herstellung von Reinst-Silicium	5
2.2	Tiegel-Ziehen nach Czochralski	6
2.3	Zonen-Ziehen	6
3	Der aktivste Katalysator	6
4	Das reaktivste Element: Fluor	7
4.1	Chemischer Hintergrund	7
4.2	Bedeutung im Alltag	7
5	Wolfram: das Metall mit dem höchsten Schmelzpunkt	7
5.1	Chemischer Hintergrund	7
5.2	Bedeutung im Alltag	8
6	Quecksilber: das Metall mit dem niedrigsten Schmelzpunkt	8
6.1	Chemischer Hintergrund	8
6.2	Bedeutung im Alltag	8
7	Cobalt: ein Spuren-Element, das uns überleben lässt	8
7.1	Chemischer Hintergrund	8
7.2	Bedeutung für das alltägliche Leben	9
8	Supersäuren: die stärksten aller Säuren	9
8.1	Grenzen des pH-Wertes	9
8.2	Quantifizierung von Supersäuren	10
8.3	Beispiele für Supersäuren	11
8.4	Rekordhalter der Säuren: Fluorantimonsäure	11
9	Supraleitung	12
9.1	Chemischer Hintergrund	12
9.2	Anwendungsbeispiele: Magnet-Resonanz-Tomographie	13

10	Schwefelhexafluorid.....	13
10.1	Chemischer Hintergrund	13
10.2	Anwendungsbeispiel: Kontrastmittel – Sonographie	13

Einstieg 1: (Kohlenstoff, Silicium, aktivster Katalysator, Fluor, Wolfram, Quecksilber, Cobalt)

"Alles, was sie schon immer über Chemie wissen wollten und nicht in Lehrbüchern, Kompendien oder gar im Internet auf Anhieb finden konnten ... haben auch wir nicht zusammentragen können. Aber sie werden vieles finden, was wichtig, bemerkenswert oder interessant ist."

Quadbeck-Seeger

Im Folgenden sollen einige Rekorde der Chemie vorgestellt werden, die zwar nicht so spektakulär sind wie z. B. die am meisten gespannten Moleküle (Buckminster-Fullerene), die intensivsten Düfte (1-p-Menthen-8-thiol; ein Aroma-Bestandteil der Grapefruit) oder der leistungsfähigste Sprengstoff (Tetramethylentetranitramin), jedoch auf ihre Art durchaus interessant sind.

Einstieg 2: (Supersäuren) *Wie löst man am schnellsten eine Leiche auf? John Haigh, ein Mann der 40er Jahre in London, hoch verschuldet und spielsüchtig, entschied sich für ein Bad aus Schwefelsäure, um seine Opfer verschwinden zu lassen. Jedoch wurde die Polizei misstrauisch und durchsuchte seine Wohnung. Dort fand sie die grausamen Überreste einer Frau, die aus teilweise zersetzten Knochen und menschlichen Fleisches bestanden. John Haigh wurde zum Tode verurteilt, weil er es nicht schaffte, seine Opfer schnell genug verschwinden zu lassen. Mit der Kenntnis über noch stärkere Säuren als der Schwefelsäure, den sogenannten Supersäuren, wäre ihm dies vermutlich besser gelungen.*

Einstieg 3: (Supraleiter, Schwefelhexafluorid) *In der heutigen Zeit spielen Rekorde der Chemie in vielen Bereichen unseres Lebens eine Rolle. Früher als unsere Großeltern noch jung waren wusste man noch nicht, welche Einsatz-Möglichkeiten es für einige Rekord-Halter der Chemie gibt. Warum nicht? Weil die Technologien noch nicht entdeckt waren und die benötigten Materialien nicht zur Verfügung standen. In der Medizin werden heutzutage besonders zwei spannende Rekorde der anorganischen Chemie genutzt. Mit Hilfe der Supraleitung und Schwefelhexafluorid können Organe genauer untersucht werden.*

1 Kohlenstoff: das weichste und das härteste Element

Die Härte eines Körpers ist ein Maß für den Widerstand, den dieser dem Eindringen eines anderen Körpers entgegensetzt.

1.1 Härte-Prüfung

Mohs'sche Härteskala: Während sich ein Calcit-Kristall leicht mit dem Messer ritzen lässt, hinterlässt die Messer-Spitze auf einem Quarz-Kristall keine Spuren - die beiden Mineralien sind also von unterschiedlicher Härte. Man spricht hier bei Mineralien von Ritz-Härte. Der Begriff Ritz-Härte wurde von dem Wiener Mineralogen Friedrich Mohs (1773 - 1839) eingeführt, der anhand von zehn verschiedenen harten Mineralien eine Vergleichsskala (s.Tab. 1) erstellte, wobei jedes Mineral vom in der Reihe nächst höheren geritzt werden kann.

Härte	Beispiel
1	Talk ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$)
2	Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
3	Calcit (CaCO_3)
4	Fluorit (CaF_2)
5	Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$)
6	Orthoklas (KAlSi_3O_8)
7	Quarz (SiO_2)
8	Topas ($\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$)
9	Korund (Al_2O_3)
10	Diamant

Tab. 1: Mohs'sche Härte-Skala

Knoop'sche Härte: Die Messung erfolgt, indem eine Diamant-Pyramide mit genau festgelegter Geometrie mit Gewichten belastet wird. Die Knoop'sche Härte ist also die Last bezogen auf die Oberfläche des Eindrucks.

1.2 Graphit

Diese Modifikation des Kohlenstoffs hat eine Knoop-Härte von 0,12 GPa und eine Mohs-härte von 1 - 2 und ist somit das weichste feste Element. Wenn man Graphit über normales Papier zieht, kann man bereits einen Abrieb erkennen. Diese geringe Härte liegt begründet in seiner Kristall-Struktur. Graphit kristallisiert in Schicht-Strukturen. Die C-Atome bilden innerhalb der Schichten regelmäßige Sechsecke (Abb. 1). Die Atome sind sp^2 -hybridisiert und bilden mit jedem Nachbarn eine σ -Bindung.

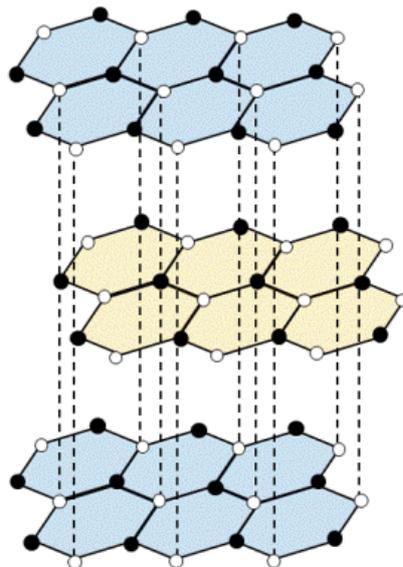


Abb. 1: Kristall-Struktur des Graphit

Das vierte Elektron befindet sich in einem p-Orbital, das senkrecht zur Schicht-Ebene steht (Abb. 2). Diese p-Orbitale bilden delokalisierte (p-p)- π -Bindungen aus, die sich über die gesamte Schicht erstrecken.

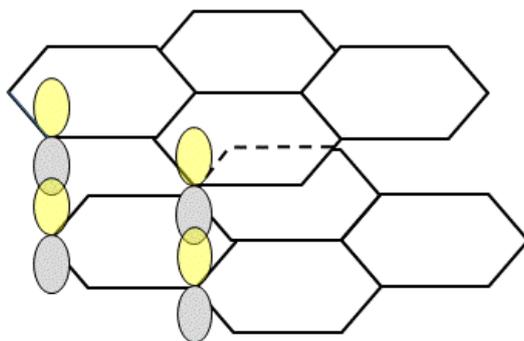


Abb. 2: Lage der p-Orbitale in Graphit

Der C-C-Abstand innerhalb der Schichten beträgt 142 pm. Die schwachen van-der-Waals-Kräfte zwischen den Schichten verursachen hier einen Abstand von 335 pm, was die leichte Verschiebbarkeit der Schichten gegeneinander erklärt.

Verwendung findet Graphit als Schmiermittel und aufgrund seiner guten elektrischen Leitfähigkeit als Elektroden-Material.

1.3 Diamant

Bereits von den alten Griechen wurde der Diamant als adamas (unbezwingbar) bezeichnet. Einkristalliner Diamant erreicht auf der Härte-Skala nach Knoop den absoluten Höchstwert von 90 GPa. Auch hier liegt die Härte in der Kristall-Struktur begründet. Im Kristall ist jedes C-Atom tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben (Abb. 3). Die Bindung entsteht durch eine Überlappung der sp^3 -Hybridorbitale der C-Atome. Alle Valenz-Elektronen sind in den sp^3 -Hybrid-Orbitalen lokalisiert.

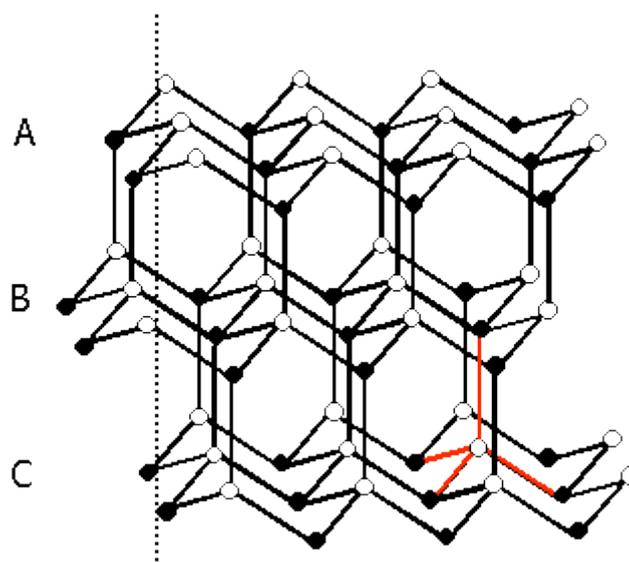


Abb. 3: Kristall-Struktur des Diamant [Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.]

Diamant ist metastabil und wandelt sich bei 800 - 900°C zu Graphit um. Wegen der hohen Bindungsenergie von 348 kJ/mol ist Diamant sehr hart, außerdem das teuerste der kommerziell zugänglichen natürlichen Elemente. 1 g (1ct= 0,2g) kostet mehr als 50.000 Euro.

Heute werden Diamanten auch synthetisch hergestellt. Eine gezielte und relativ hohe Ausbeute wurde jedoch erst 1953 mit der Entwicklung der Hochdruck-Pressen möglich. In diesen werden mit Hilfe von Nickel-Katalysatoren unter einem Druck von 70.000 – 100.000 atm und einer Temperatur zwischen 15.000 - 18.000°C Diamanten hergestellt. Wegen dieses enormen Aufwandes galt der Diamant lange Zeit als der einzige Edelstein, dessen synthetische Version teurer ist, als die natürliche. Heute jedoch

werden 90% der in der Industrie benötigten Diamanten synthetisch hergestellt. Damit diese Industrie-Diamanten aber nicht als Schmucksteine Verwendung finden, werden sie durch Verunreinigungen tiefgelb eingefärbt, da farblose Diamanten (top wesselton) als die wertvollsten Schmucksteine angesehen werden.

2 Silicium: das reinste Element und der perfektste Kristall

Da die Abtrennung letzter Spuren von Verunreinigungen ausgesprochen schwierig ist, ist sie nur in besonderen Fällen gerechtfertigt. Ein solcher Fall ist das Silicium, da es in reiner Form in großen Mengen in der Halbleiter-Technologie benötigt wird. Man kann es als *das reinste kommerziell hergestellte Element* bezeichnen.

Einkristallines Reinst-Silicium enthält weniger als 10^{-9} Atom% metallische Verunreinigungen. Zum Vergleich: Löst man 1 Stück Würfelzucker (2,7 g) in 2,7 Mio. Liter Wasser (etwa das Volumen eines kleinen Tank-Schiffes), dann liegt die Zucker-Konzentration etwa in diesem Bereich. Dieses Reinst-Silicium hat eine beinahe unglaubliche Kristall-Perfektion. 1 cm^3 einkristallines Silicium enthält ca. $5 \cdot 10^{22}$ Atome, von denen jedoch nur jedes 10^{18} te falsch eingebaut ist.

Dementsprechend aufwendig ist auch die Herstellung von reinstem Silicium.

2.1 Herstellung von Reinst-Silicium

1. **Stufe:** elektrothermische Reduktion von Siliciumdioxid mit Koks und Kohle im Niederschachtofen



$$T = 2.100 \text{ K} \quad \Delta H_{2100} = +696 \text{ kJ}$$

Der Verbrauch an elektrischer Energie ist bei diesem Vorgang sehr hoch (14 kWh/kg Si), weshalb sich die Standorte zur Herstellung von Roh-Silicium stark nach der Verfügbarkeit preisgünstiger Energie richten.

2. **Stufe:** Umwandlung in Trichlorsilan und Reinigung durch Destillation



$$T = 600 \text{ K} \quad \Delta H_{298} = -218 \text{ kJ}$$

Das Trichlorsilan wird kondensiert und durch Destillation (Siedepunkt $_{\text{SiHCl}_3} = 30^\circ\text{C}$) von Verunreinigungen befreit.

3. **Stufe:** Stufe: Erzeugung des polykristallinen Reinst-Silicium durch thermische Zersetzung



$$T = 1.400 \text{ K} \quad \Delta H_{1400} = +964 \text{ kJ}$$

Das Rein-Silicium scheidet sich in Gegenwart von Wasserstoff polykristallin an den Dünnstäben (Reinst-Silicium-Stäbe, die durch direkten Stromdurchfluss auf eine Oberflächen-Temperatur von 1.100°C erhitzt werden) ab.

4. **Stufe:** Schmelzen des polykristallinen Siliciums und nachfolgendes Erstarren als Einkristall.

2.2 Tiegel-Ziehen nach Czochralski

Schmelzen des Siliciums in einem Quarz-Tiegel (Schmelz-Temperatur ca. 1.415°C), einbringen eines Impf-Kristalls mit bestimmter Kristall-Orientierung. Durch langsames Herausziehen des Impf-Kristalls unter Rotation erstarrt an ihm die Schmelze zu einem Einkristall. (Mit diesem Verfahren werden heute Einkristalle mit einem Durchmesser bis zu 200 mm und einem Gewicht bis zu 100 kg hergestellt.)

2.3 Zonen-Ziehen

Am unteren Ende eines polykristallinen Si-Stabes wird durch induktive Erwärmung mittels einer Hochfrequenz-Spule ein Schmelztropfen erzeugt, der mit dem Impf-Kristall in Kontakt gebracht wird. Nach dem Anschmelzen des Impf-Kristalls wird durch langsames Senken des Stabes die Schmelz-Zone vom Impf-Kristall weg über die Länge des Si-Stabes verschoben. Der untere Teil des Stabes erstarrt dann entsprechend der Impflings-Orientierung als Einkristall. (Mit diesem Verfahren werden heute Einkristalle mit einem Durchmesser bis zu 150 mm hergestellt.)

Diese Reinst-Silicium-Einkristalle werden nun wie eine Salami in Scheiben, so genannte Wafer geschnitten, zwischen Stahlscheiben mit Schleifmitteln wie Korund oder SiC geschliffen und mit Hilfe von Laugen und mechanischen Polituren poliert. Auf einem Wafer finden bis zu 100 Chips Platz. Die handelsüblichen Wafer haben einen Durchmesser von 10, 15 oder 20 cm. Eine 20 cm Scheibe kostet ca. 180 \$.

3 Der aktivste Katalysator

Als aktivster Katalysator bei der Polymerisation von Ethen wird mit Methylaluminoxan (MAO) aktiviertes (Abb. 4) beschrieben. Dieser Katalysator besteht aus zwei Fluorenyl-Systemen, die über C_2H_4 -Einheiten verbrückt, sind. Das Zirconium koordiniert über das π -System der 5 C-Atome. Durch Zugabe des MAO werden die beiden Cl gegen CH_3 -Gruppen ausgetauscht, von denen eine sofort durch das MAO wieder abstrahiert wird. Hierdurch entsteht eine freie Koordinationsstelle. Es liegt nun das katalytisch aktive Metallocenmethyl-Kation vor.

An dieser freien Koordinationsstelle kann nun das Olefin koordinieren und in die CH_3 -Bindung insertieren. Es kommt also durch eine „Alkyl-Wanderung“ zu einer Ketten-Verlängerung. Es liegt nun wieder eine freie Koordinationsstelle vor und ein neues Olefin kann koordinieren, insertieren,... . Dieser Ablauf findet 10.000-mal in einer Sekunde statt. Es entstehen also 60 kg Polyethylen pro Milligramm Zirconium und Stunde.

Ein weiterer Vorzug ist die hohe thermische Beständigkeit der Katalysator-Lösungen: die violett gefärbten Lösungen können bei Raum-Temperatur wochenlang und selbst bei 100°C stundenlang aufbewahrt werden, ohne etwas von ihrer Aktivität einzubüßen.

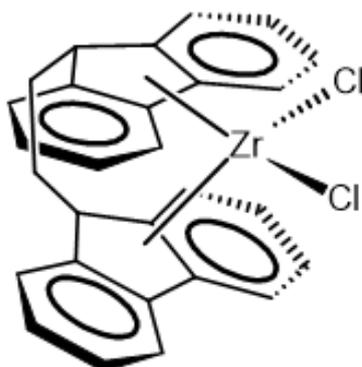


Abb. 4: Katalysator

4 Das reaktivste Element: Fluor

Fluor gehört zu den Halogenen und ist ein Element der 7. Haupt-Gruppe. Es ist ein schwach grünlich-gelb gefärbtes Gas mit durchdringendem, äußerst angreifendem Geruch. Das Element liegt unter Normal-Bedingungen als F_2 vor und hat die Oxidationsstufe 0 oder -1. In der Natur kommt es als Fluss-Spat CaF_2 , Kryolith Na_3AlF_6 , Apatit $Ca_5(PO_4)_3F$, Topas $(Al_2F_2)[SiO_4]$ vor. Fluor ist sehr giftig, denn es verbrennt und verätzt die Haut. In Form von Fluss-Säure (HF) diffundiert es sogar durch die Haut und zersetzt die Knochen.

4.1 Chemischer Hintergrund

Fluor ist das reaktionsfähigste aller Elemente es reagiert mit allen anderen Elementen außer Helium und Argon. Die Reaktionen dabei verlaufen meist sehr heftig. Der Grund für die hohe Reaktivität ist die schwache Bindung der Fluor-Atome im Fluor-Molekül. Im Fluor-Molekül herrschen Bindungslängen von 144 pm das ist relativ kurz (C-C Bindung= 154 pm). Trotz der relativ kurzen Bindungen ist die Dissoziationsenergie mit 158 kJ/mol relativ gering (Dies entspricht in etwa der Energie des Iod-Moleküls mit 266 pm). Der Grund dafür liegt darin, dass sich die freien Elektronen-Paare so stark annähern, dass daraus eine Abstoßung dieser resultiert.

4.2 Bedeutung im Alltag

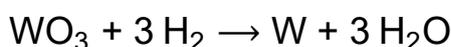
- Herstellung von UF_6 (Uranhexafluorid)
- Oberflächen-Fluorierung in der Automobil-Industrie
- Trocken-Schmiermittel und Elektroden-Material
- Polytetrafluorethylen (PTFE) „Gore Tex“

5 Wolfram: das Metall mit dem höchsten Schmelzpunkt

Wolfram ist ein weiß glänzendes und in reinem Zustand sprödes Schwer-Metall aus der 6. Neben-Gruppe. In elementarer Form kommt es nicht vor, sondern lediglich in Form von Mineralen wie Wolframit. Wolfram hat den höchsten Schmelzpunkt aller Metalle und den zweithöchsten aller Elemente (nach Kohlenstoff).

5.1 Chemischer Hintergrund

Herstellung: Wolfram wird durch die Reduktion von Wolfram(IV)-oxid mit Wasserstoff bei 1.200°C hergestellt.



Man erhält das Wolfram dabei in Form eines schwarz-grauen Pulvers. Das Pulver wird dann in Stücke gepresst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre gesintert.

Struktur und chemische Besonderheiten: Es gibt 2 mögliche Strukturen des Wolframs:

- die α -Form, die kubisch raumzentriert ist und auch W-Typ genannt wird
- die metastabile β -Form wie beispielsweise bei Kupfer als Cu-Typ

Wolfram ist das kubisch-dichtest-gepackte Metall und von enormer mechanischer Festigkeit.

5.2 Bedeutung im Alltag

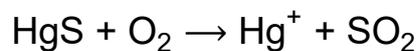
- Glüh-Wendel in Glüh-Lampen
- panzerbrechende Munition
- Mikro-Elektroden
- Schmuck-Industrie

6 Quecksilber: das Metall mit dem niedrigsten Schmelzpunkt

Quecksilber ist ein silbrig weißes, gering leitfähiges, umwelt-gefährdendes Metall der 12. Neben-Gruppe.

6.1 Chemischer Hintergrund

Herstellung: Man gewinnt es hauptsächlich aus der Verbrennung von Zinnober HgS in Schutt-Röst-Öfen.



Die entstehenden Quecksilber-Dämpfe werden dann kondensiert.

Struktur und chemische Besonderheiten: Die Besonderheit an Quecksilber ist, dass es das einzige Metall und neben Brom das einzige Element ist, das bei Standard-Bedingungen flüssig ist. Die Metall-Bindung elementarer Metalle kommt durch Bänder zustande. Bei Metallen springen Elektronen vom Valenzband in die Leitungsbander und wieder zurück. Durch das „Elektronen-Gas“ werden die Metall-Atome zusammengehalten. Quecksilber hat mit 14 Valenz-Elektronen ein voll besetztes 4f-Orbital. Aufgrund der Lanthanoiden-Kontraktion und des relativistischen Effekts kommt es zu einem Masse-Zuwachs und die Kern-Ladung wird weniger effizient abgeschirmt. Daraus resultiert, dass besetzte Orbitale näher an den Kern gezogen werden. Aus diesem Grund entfernt sich auch das Valenzband vom Leitungsband, wodurch weniger Elektronen das Valenzband verlassen können. Daraus resultiert die schwache Metall-Bindung, die so schwach ist, dass das Metall flüssig ist.

6.2 Bedeutung im Alltag

- Verwendung in Thermometern
- Zahn-Füllmittel in Form von Legierungen (Amalgam)
- Chloralkali-Elektrolyse

7 Cobalt: ein Spuren-Element, das uns überleben lässt

Cobalt ist ein stahl-graues, glänzendes, ferromagnetisches und bei 1.495°C schmelzendes hartes Schwer-Metall der 9. Neben-Gruppe.

7.1 Chemischer Hintergrund

In der Natur kommt Cobalt elementar nur im Erd-Kern vor ansonsten ist es Bestandteil sogenannter Cobalt-Erze, wie beispielsweise Speiscobalt („Smaltit“), Cobaltglanz („Cobaltit“) und Cobaltkies („Linneit“). Es macht dabei gerade mal 0,0003% des Anteils an der Erd-Kruste aus und ist somit sehr selten dennoch aber enorm wichtig.

7.2 Bedeutung für das alltägliche Leben

Cobalt ist das Zentral-Atom des essentiellen Vitamins B12 (Abb. 5). Das Vitamin B12 gehört zur biochemischen Stoffgruppe der Cobalamine. Der wichtigste Vertreter ist das Coenzym B12. Dieses ist wichtig für die Zell-Teilung, Blut-Bildung und für die Funktion des Nerven-Systems. Ein erwachsener Mensch benötigt ca. 3 µg pro Tag sprich 10^{-6} g. Ein Mangel entwickelt sich sehr langsam, da es eine relativ hohe Halbwertszeit von ca. 450 – 700 Tagen hat. Mangel-Erscheinungen wären Erkrankung des Blut-Bildes, multiple Sklerose, Erschöpfung, Konzentrationsstörungen und teilweise Psychosen.

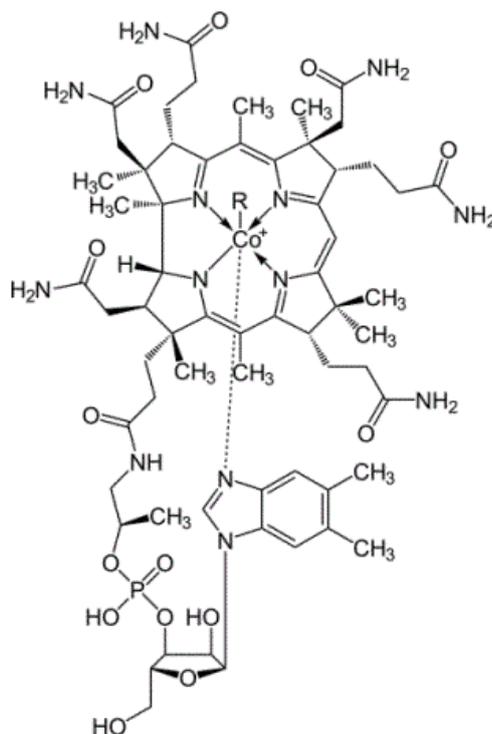


Abb. 5: Cobalamin-Komplex [9]

8 Supersäuren: die stärksten aller Säuren

8.1 Grenzen des pH-Wertes

Um die Acidität einer Säure feststellen zu können, wird im Allgemeinen der pH-Wert verwendet. Dieser ist als der negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration der Oxonium-Ionen beschrieben. Diese Beziehung gilt allerdings nur in sehr verdünnten bzw. wässrigen Lösungen.

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Allerdings befinden sich die Moleküle in verdünnten Lösungen weit auseinander, weshalb zwischen ihnen keine Wechselwirkungen gelten. Für konzentriertere Lösungen müssen diese Wechselwirkungen allerdings beachtet werden, weshalb die wirksame Konzentration gleich der Aktivität zu setzen ist.

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Das „a“ steht hierbei für Aktivität. Diese ergibt sich, wenn die tatsächlich vorhandene Konzentration mit einem Korrektur-Faktor (Aktivitätsfaktor) multipliziert wird. Somit entstehen aus den Konzentrationen wirksame Aktivitäten.

$$a = f \cdot c$$

Wird die Säure-Konzentration in einer wässrigen Lösung gesteigert, nimmt der Wasser-Gehalt gleichzeitig ab. Daraufhin folgen zwei Sachen: Die Bildung der Oxonium-Ionen nimmt ab, da weniger Wasser vorhanden ist, das protoniert werden kann. Und die Konzentration der Oxonium-Ionen nimmt ab. Wenn alle vorhandenen Wasser-Moleküle zu Oxonium-Ionen reagieren und weiter Säure hinzugegeben wird, bleibt die Stoffmenge der Oxonium-Ionen gleich, während das Volumen zunimmt. Somit sinkt die Konzentration. Dies wird auch als **nivellierender Effekt** bezeichnet, der besagt, dass in einer Lösung keine Säure in größeren Konzentrationen existieren kann, die saurer ist als das Lösemittel-Kation.

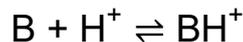
Die Acidität einer Säure kann demzufolge nicht auf die Aktivität der Oxonium-Ionen zurückgehen, da ab einer bestimmten Konzentration keine Oxonium-Ionen mehr gebildet werden. Würde der pH-Wert dieser Säuren mit den oben genannten Formeln beschreiben, würde dieser ein Maximum durchschreiten und wieder abfallen. In Wirklichkeit nimmt die Aktivität der Oxonium-Ionen aber stetig zu, weshalb in stark konzentrierten Systemen die Aktivität der Protonen betrachten muss, um vom Lösemittel unabhängig zu werden.

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

Der pH-Wert reicht in wässrigen Systemen von pH= 0 bis pH= 14, da das Ionen-Produkt von Wasser $K_W = 10^{-14}$ beträgt.

8.2 Quantifizierung von Supersäuren

Um eine stärkere Konzentration als pH= 0 messen zu können, wird eine andere, lösemittelunabhängige Skala benötigt. Diese wurde von einem amerikanischen Physikochemiker namens Louis Plack Hammett beschrieben. Die Acidität sehr starker Säuren wird mittels einer schwachen Indikatorbase gemessen, die teilweise protoniert wird.



Wird auf diese Gleichung das Massenwirkungsgesetz angewendet ergibt sich:

$$\frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{B})}{a(\text{BH}^+)} = K_{\text{BH}^+}$$

Da die Aktivität das Produkt des Korrektur-Faktors und der Konzentration ist, ergibt sich:

$$\frac{a(\text{H}^+) \cdot f(\text{B}) \cdot c(\text{B})}{f(\text{BH}^+) \cdot c(\text{BH}^+)} = K_{\text{BH}^+}$$

Der Protonierungsgrad, also das Verhältnis der Konzentrationen der Base und der protonierten Base, gilt hierbei als Maß für die Stärke der Supersäure. Dieser Zusammenhang wird auf die Seite der Konstanten durch Multiplikation mit dem Kehrwert gebracht.

$$a(\text{H}^+) \cdot \frac{f(\text{B})}{f(\text{BH}^+)} = K_{\text{BH}^+} \cdot \frac{c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})}$$

Da der pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität der Protonen definiert ist, wird auf die Gleichung nun ebenfalls der Logarithmus angewendet.

$$-\log \left[a(\text{H}^+) * \frac{f(\text{B})}{f(\text{BH}^+)} \right] = \text{pK}_{\text{BH}^+} - \log \frac{c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})}$$

Analog zur pH-Skala definierte Hammett nun folgendes:

$$\text{H}_0 = -\log \left[a(\text{H}^+) * \frac{f(\text{B})}{f(\text{BH}^+)} \right]$$

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$$

In einem wässrigen System nähern sich die Aktivitätskoeffizienten an den Wert 1 an. Somit geht der H_0 -Wert in wässrigen Systemen direkt in den pH-Wert über und kann damit als Extrapolation des pH-Wertes ins Negative angesehen werden.

$$\text{H}_0 = -\log a(\text{H}^+) = \text{pH}$$

Somit wird H_0 folgendermaßen definiert und erlaubt die Quantifizierung der Supersäuren über die **Hammett'sche Aciditätsskala**:

$$\text{H}_0 = \text{pK}_{\text{BH}^+} - \log \frac{c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})}$$

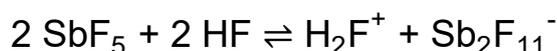
8.3 Beispiele für Supersäuren

Als Supersäuren gelten alle Säuren, deren H_0 -Wert kleiner ist als der der 100%igen Schwefelsäure. Diese besitzt einen H_0 -Wert von -12. Ein Beispiel hierfür ist wasserfreier Fluorwasserstoff mit $\text{H}_0 = -15,1$.

Name der Säure	Molekülformel der Säure	H_0
Perchlorsäure	ClHO_4	-13
Chlorsulfonsäure	ClHSO_3	-13,8
Trifluormethansulfonsäure	CF_3HSO_3	-14,1
Fluorsulfonsäure	FHSO_3	-15,1
Fluorwasserstoff	FH	-15,1

8.4 Rekordhalter der Säuren: Fluorantimonsäure

Den Rekord des momentan absolut niedrigsten empirisch gefundenen H_0 -Wert von -31 hält die Mischung aus wasserfreiem Fluorwasserstoff und Antimon(V)-fluorid - die Fluorantimonsäure. Sie ist eine Mischung aus einer starken Brønsted-Säure und einer starken Lewis-Säure.



Durch die Auto-Ionisierung von Fluorwasserstoff entsteht ein F^- , das mit dem Antimonpentafluorid zu dem Addukt SbF_6^- (Antimonhexafluorid) reagiert. Man könnte auch vermuten, dass von Fluorwasserstoff das F^- auf Antimonpentafluorid übergeht und H^+ freigesetzt wird. Aber die freien Protonen sind immer an Fluorwasserstoff gebunden und

formen Fluoronium-Ionen (ähnlich wie Oxonium-Ionen im Wasser). Dieses ist auch für die extreme Säurestärke der Fluorantimonsäure verantwortlich.

9 Supraleitung

9.1 Chemischer Hintergrund

Supraleiter leiten den Strom bei sehr niedrigen Temperaturen völlig widerstandslos. In einem normalen Metall-Gitter nach dem Elektronengas-Modell, stoßen die Elektronen bei der Leitung von Strom hin und wieder an die Atom-Rümpfe. Bewegen sich die Atom-Rümpfe stärker, beispielsweise durch eine erhöhte Temperatur, so stoßen die Elektronen häufiger an die Atom-Rümpfe und werden stärker reflektiert. Ein Widerstand entsteht. Supraleiter hingegen besitzen eine Sprung-Temperatur, bei der der Widerstand auf null abfällt, da es keine Reflexion bzw. Streuung der Elektronen an den Atom-Rümpfen des Metall-Gitters mehr gibt.

Eine Erklärung dafür liefert die Barton-Cooper-Schrieffer-Theorie (BCS- Theorie).

BCS-Theorie

Laut der BCS-Theorie, hinterlässt ein Elektron bei seiner Bewegung durch ein Metall-Gitter eine negative Ladung. Das Metall-Gitter wird dadurch polarisiert und es entsteht eine Anhäufung positiver Atom-Rümpfe (Phononen) in der Nähe des Elektrons. Ein zweites Elektron wird von dieser Polarität aufgrund schwach anziehender Wechselwirkungen angezogen. Es bildet sich somit ein Cooper-Paar (Bosonen). Der Zustand des Cooper-Paares ist energetisch günstiger für die beiden Elektronen. Beide Elektronen besitzen einen unterschiedlichen Spin, wodurch keine Wechselwirkung mit der Umgebung entsteht. Ein Cooper-Paar leitet daher den Strom ohne, dass ein Widerstand entsteht.

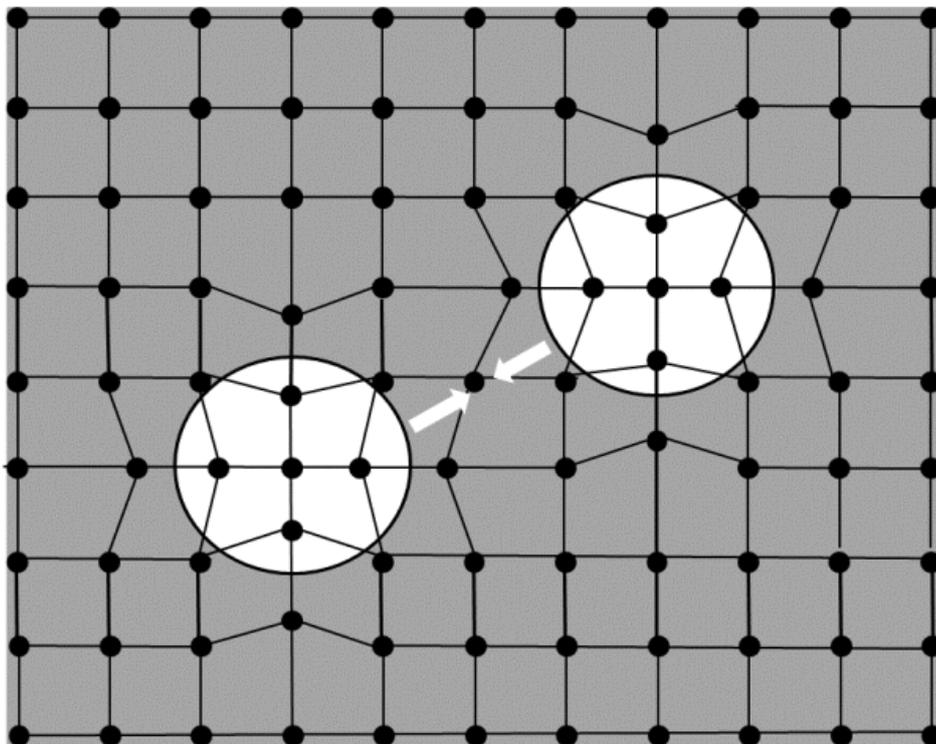


Abb. 6: Veranschaulichung Bildung eines Cooper-Paares nach der BCS-Theorie

Diesen Effekt findet man z. B. bei Blei oder Niob. Die Rekordhalter der Supraleiter sind $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (bei 135 – 164 K) und Nb_3Ge (bei 23,2 K). Sie können aufgrund ihrer relativ hohen Sprung-Temperatur gut in der Technik genutzt werden.

9.2 Anwendungsbeispiele: Magnet-Resonanz-Tomographie

Mithilfe der Magnet-Resonanz-Tomografie können Gewebe und Organe dreidimensional dargestellt und einzelne Schnitt-Bilder erzeugt werden. Bei diesem Verfahren nutzt man supraleitende Spulen, die wie bei einer normalen Induktion in elektrischen Spulen ein Magnet-Feld erzeugen. Dabei entsteht ein starker Magnet. Die Protonen der Wasserstoff-Atome unseres Körpers besitzen einen Kern-Spin (Eigendreh-Impuls) und erzeugen daher selbst ein Magnet-Feld. Befinden sie sich aber Gegenwart eines starken Magnet-Feldes, richten sie sich parallel an den Feld-Linien dieses Magneten aus. Um beim MRT ein nützliches Signal zu erhalten werden kurze Impulse von Radio-Frequenzen in das starke Magnet-Feld eingestrahlt. Durch die Radio-Frequenzen kann die gerichtete Magnetisierung der Protonen unseres Körpers kurzzeitig gestört werden. Nach Beenden dieser Impulsgebung, richten sich die Atom-Kerne wieder parallel zum Magnet-Feld aus. Die dabei aufgenommene Energie in Form von Radiowellen, wird von den Protonen je nach Umgebung unterschiedlich schnell abgegeben. Das heißt je nach chemischen Verbindung oder molekularer Umgebung besitzen die Atom-Kerne eine unterschiedliche Abklingzeit (Relaxation). Das erzeugt unterschiedliche Signale, die für die Bildgebung und den Bild-Kontrast entscheidend sind.

10 Schwefelhexafluorid

10.1 Chemischer Hintergrund

Schwefelhexafluorid ist ein chemisch stabiles und ungiftiges Gas, welches 5-mal schwerer als Luft ist. Das Gas verhält sich ebenfalls inert. Unter normalen Reaktionsbedingungen würde es daher keine Reaktion eingehen, es ist also reaktionsträge. Das hat mehrere chemische Gründe:

- es besitzt eine hohe negative Standard-Bildungsenthalpie
- Schwefelhexafluorid hat einen regelmäßigen Bau und verhält sich damit unpolar
- Das Schwefel-Atom besitzt keine freien Elektronen-Paare, weil es koordinativ gesättigt ist (Oktaeder)

Diese Eigenschaften machen es für Reaktionspartner schwer mit SF₆ zu reagieren, sind aber umso nützlicher es technisch einzusetzen.

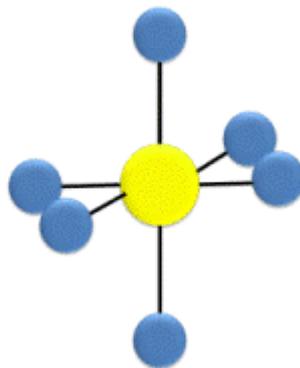


Abb. 7: Schwefelhexafluorid

10.2 Anwendungsbeispiel: Kontrastmittel – Sonographie

Schwefelhexafluorid wird bei dieser speziellen Sonographie als Kontrastmittel in Mikro-Bläschen verwendet, um Blut-Gefäße und Organ-Durchblutungen genauer darstellen zu können. Die Mikro-Bläschen werden in das Blut injiziert und schwingen dann durch die Anregung mit Ultraschall-Wellen während der Behandlung. Je nach Umgebung senden

sie charakteristische Ultraschall-Wellen zurück, welche von einem Schallkopf-Dämpfer aufgenommen werden. Durch diese Unterschiede entstehen Kontraste im Ultraschall-Bild. Das Gas wird nach dem Platzen der Mikro-Bläschen über die Lunge ausgeatmet.

Abschluss 2 (Supersäuren): John Haigh, der habgierige Verbrecher, lag mit seiner Wahl der Säure also gar nicht so falsch. Schwefelsäure $w= 100\%$ gilt als Abgrenzung normaler Säuren zu Supersäuren. Deren Acidität liegt in wasserfreiem Zustand um mehrere Zehner-Potenzen über denen in wässrigen Lösungen. Die Zugabe geringer Mengen Lewis-Säure verstärkt die Acidität der Brønsted-Säuren drastisch. Für diese reicht jedoch der pH-Wert als Messgröße nicht mehr aus, weswegen man sich der Hammett'schen Aciditätsskala bedient, die als Extrapolation der pH-Skala ins Negative angesehen werden kann.

Supersäuren werden im Alltag natürlich nicht dazu benutzt, um Leichen aufzulösen. Aufgrund ihrer Säurestärke sind sie in der Lage, reaktionsträge Stoffe wie Alkane zu protonieren und so Carbo-Kationen zu erzeugen. Sie können sie nicht nur erzeugen, sondern schaffen eine Umgebung, in der sie stabil sind und charakterisiert werden können. Das ist nützlich, da Carbo-Kationen Zwischen-Produkte beispielsweise bei der Bildung von Kunststoffen sind, oder zur Herstellung von Benzin mit hohen Oktan-Zahlen verwendet werden können.

Abschluss 3: (Supraleitung, Schwefelhexafluorid) Wie wir jetzt wissen gibt es sehr nützliche Rekorde der anorganischen Chemie. Dank der Supraleiter ist es für die zukünftige Forschung möglich, mittels NMR-Spektroskopen beispielsweise Strukturen von Proteinen genauer zu betrachten. Genau das ist auch hier in Bayreuth möglich. Es gibt ein NMR-Zentrum, in dem einige Lehrstühle der Universität mithilfe des 1 GHz-Spektroskops arbeiten. Das kann man durchaus als Rekord bezeichnen denn weltweit gibt es bisher nur drei Spektroskope dieser Art. Sie sind ca. 12 – 15 Mio. Euro wert und eines davon befindet sich hier bei uns in Bayreuth.

Quellen:

1. Quadbeck-Seeger H. J., Faust R. et al.; *Rekorde in der Chemie*; Wiley-VCH Verlag GmbH; Weinheim; 1997
2. Riedel E.; *Anorganische Chemie*; Walter de Gruyter & Co.; Berlin; 1990
3. Mortimer C. E.; *Chemie*; Georg Thieme Verlag; 1987
4. Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie; *Chemie - Grundlagen der Mikroelektronik*; 1994
5. Alt H.G., Milius W., Palackal S. J.; *Verbrückte Bis(fluorenyl)komplexe des Zirconiums und Hafniums als hochreaktive Katalysatoren bei der homogenen Olefinpolymerisation*; *J. Organomet. Chem.*; 472; 1994; 113-118
6. Alt H.G.; *Metallocene complexes as homogeneous catalysts in olefin polymerisation*; *Russ. Chem. Rev.*; Vol. 44; 1995; 1-8
7. www.chids.de/dachs/expvotr/771HalogeneAlltag_Strauch.ppt; Stand: 26.07.2019
8. <http://www.welt.de/wissenschaft/article3570876/Ein-Material-haerter-als-Diamant.html>; Stand: 26.07.2019
9. <http://de.wikipedia.org/wiki/Cobalamin>; Stand: 26.07.2019
10. <http://www.seilnacht.com/Lexikon/27Cobalt.htm>; Stand: 26.07.2019
11. <http://www.seilnacht.com/Lexikon/94Pluton.html>; Stand: 26.07.2019
12. https://de.wikipedia.org/wiki/John_George_Haigh; Stand: 26.07.2019
13. C. Janiak; *Allgemeine und Anorganische Chemie*; 9. Auflage; de Gruyter; Berlin; 2008
14. Olah, G. A; *Superacid Chemistry*; 2. Auflage; Wiley-VCH Verlag GmbH; Weinheim; 2009
15. Wiberg, P. D.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter; Berlin; 2007
16. <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Supraleitung>; Stand: 26.07.2019 (Quelle verschollen, 01.12.2020)
17. http://www.cumschmidt.de/sm_sf6.htm; Stand: 26.07.2019
18. <https://www.apotheken-umschau.de/diagnose/mrt>; Stand: 26.07.2019
19. <http://www.radiologie.uk-erlangen.de/patienten/untersuchungsverfahren/ultraschall/kontrastmittelverstaerkter-ultraschall/>; Stand: 26.07.2019
20. https://www.physik.uni-muenchen.de/lehre/vorlesungen/sose_06/plvi/downloads/10_supraleitung.pdf; Stand: 26.07.2019
21. <https://www.nbnc.uni-bayreuth.de/de/index.html> Stand: 26.07.2019 (Quelle verschollen, 01.12.2020)