



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CAROLO-WILHELMINA
ZU BRAUNSCHWEIG

Die Analyse der Luftzusammensetzung im Kontext wissenschaftlicher und gesellschaftlicher Revolutionen

Prof. Dr. Matthias Tamm

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

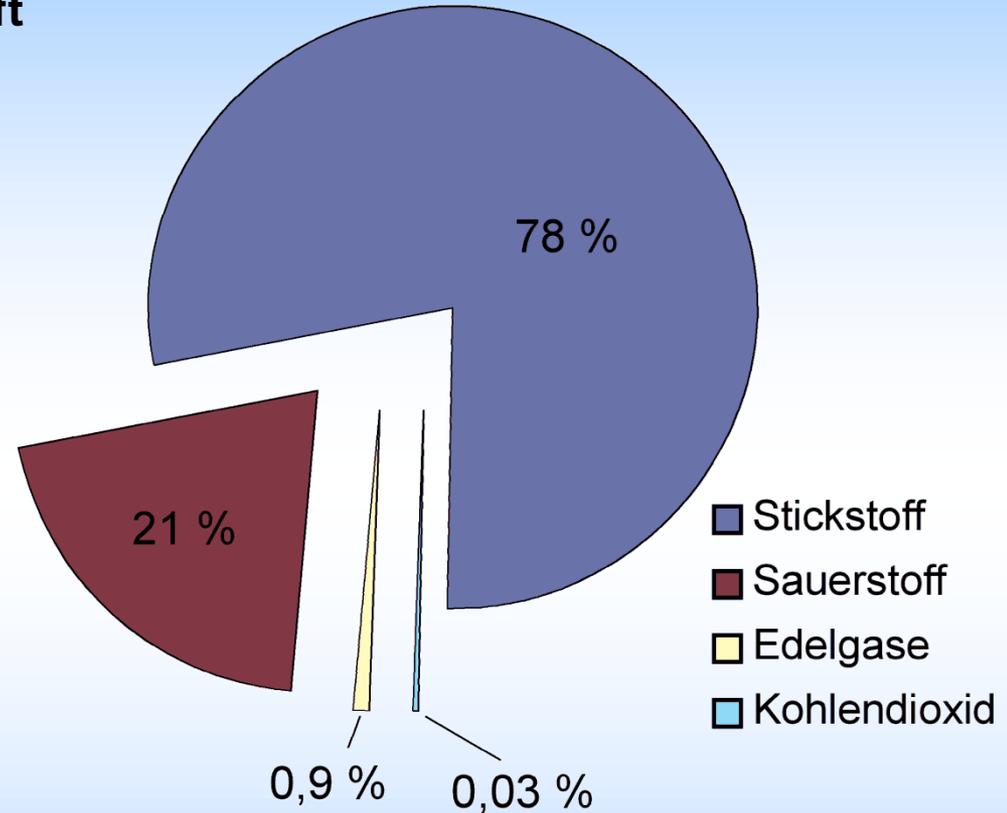
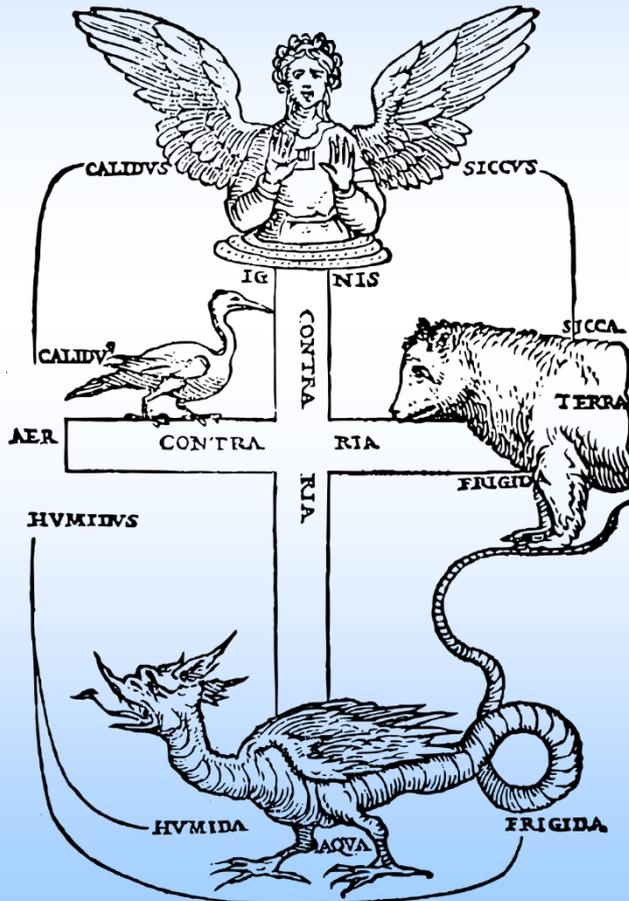
Die Lufthülle – unsere Erdatmosphäre



Die Luft ist mehr als nichts!

Luft – chemische Zusammensetzung

Bis Ende des 18. Jahrhunderts galt **Luft** neben **Feuer**, **Wasser** und **Erde** als eines der vier **Urelemente**!



Abgesehen vom Wasserdampf ist die Luftzusammensetzung bis in 100 km Höhe konstant.

Luft – chemische Zusammensetzung

Bestandteil	Volumenanteil in %	Volumenanteil in 5000 m³
Stickstoff, N ₂	78,08	3904,0 m ³
Sauerstoff, O ₂	20,95	1047,5 m ³
Argon, Ar	0,934	46,5 m ³
Kohlenstoffdioxid, CO ₂	0,036	1,8 m ³
Neon	0,0018	90 l
Helium	0,0005	25 l
Krypton	0,0001	5 l
Xenon	0,000009	0,45 l
Radon	$6 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-10}$ ml

Phlogiston-Theorie nach Georg Ernst Stahl (1659–1731)

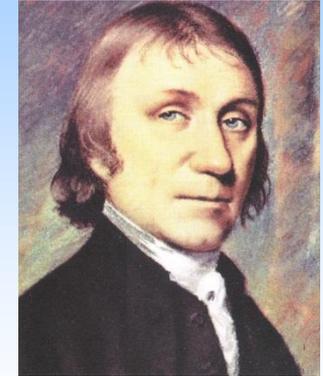


„Phlogiston“ (→ Luft):

„...körperlose Energie, die allen brennbaren Körpern innewohnt und beim Verbrennen entweicht.“



Carl Wilhelm Scheele
(1742–1786)



Joseph Priestley
(1733–1804)



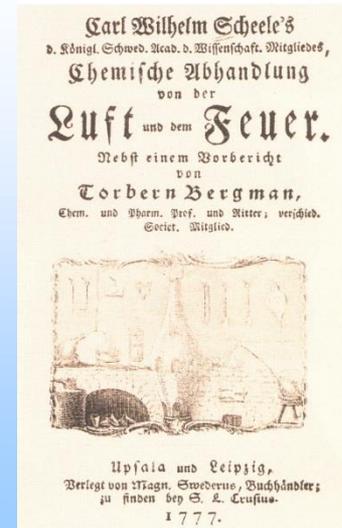
Daniel Rutherford
(1749–1819)

1772 „phlogistische Luft“
1778 „vitale Luft“



Experimente mit einer Maus

1772 „Feuerluft“ und
„verdorbene Luft“



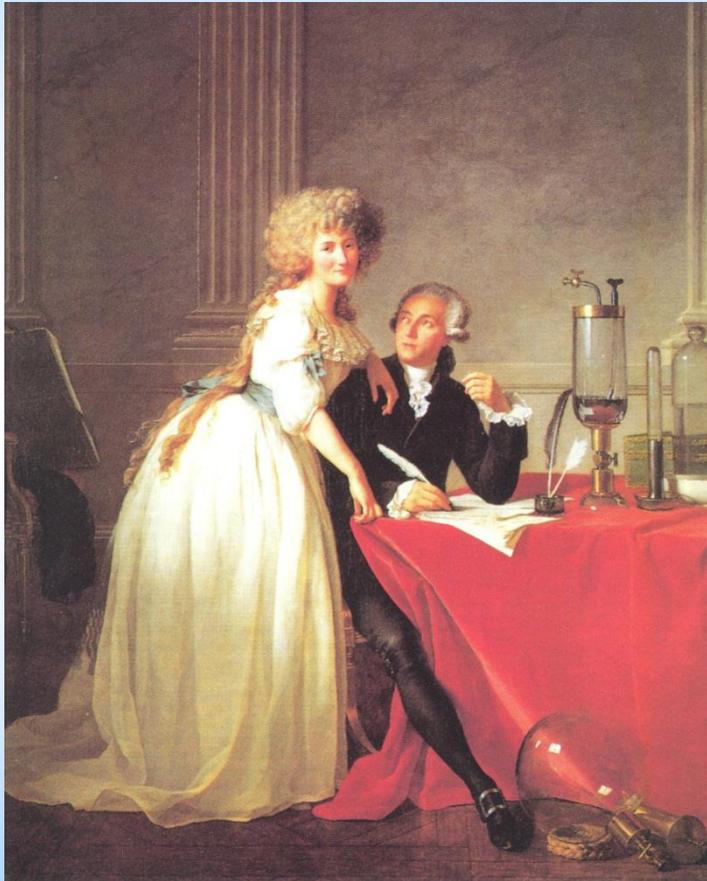
1774
„dephlogisticated air“



spezielles Brennglas

Widerlegung der Phlogistontheorie

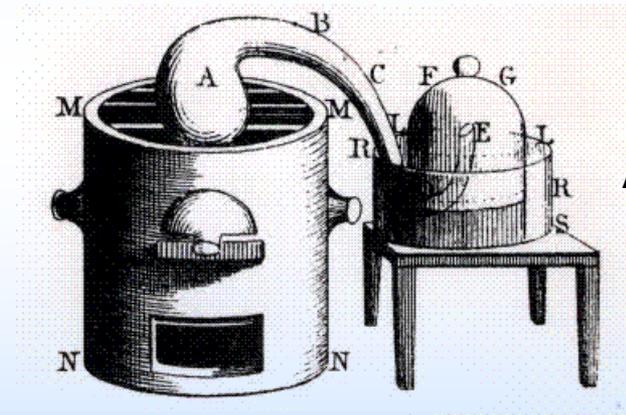
„... in einem Schauprozeß wurde Phlogiston vom Sauerstoff angeklagt und gehängt“



Antoine Laurent de Lavoisier
(1743–1794) mit seiner Frau Marie

1774 Elementcharakter von „oxygenium“

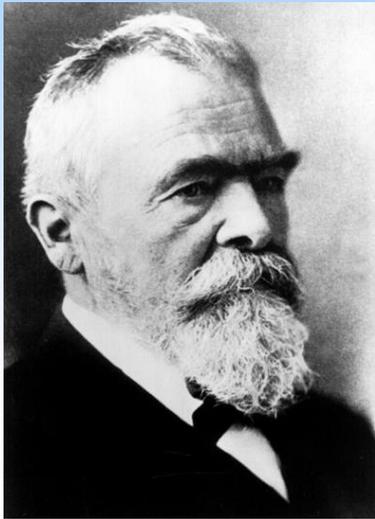
1785 „principe oxygène“ =
Prinzip der Oxidation



Lavoisiers berühmte
Apparatur zur Darstellung
von Sauerstoff

1789 „Traité élémentaire de chimie“
Methoden der chemischen Nomenklatur
Feuerluft oder Lebensluft = Sauerstoff
Stickluft oder verdorbene Luft = Stickstoff

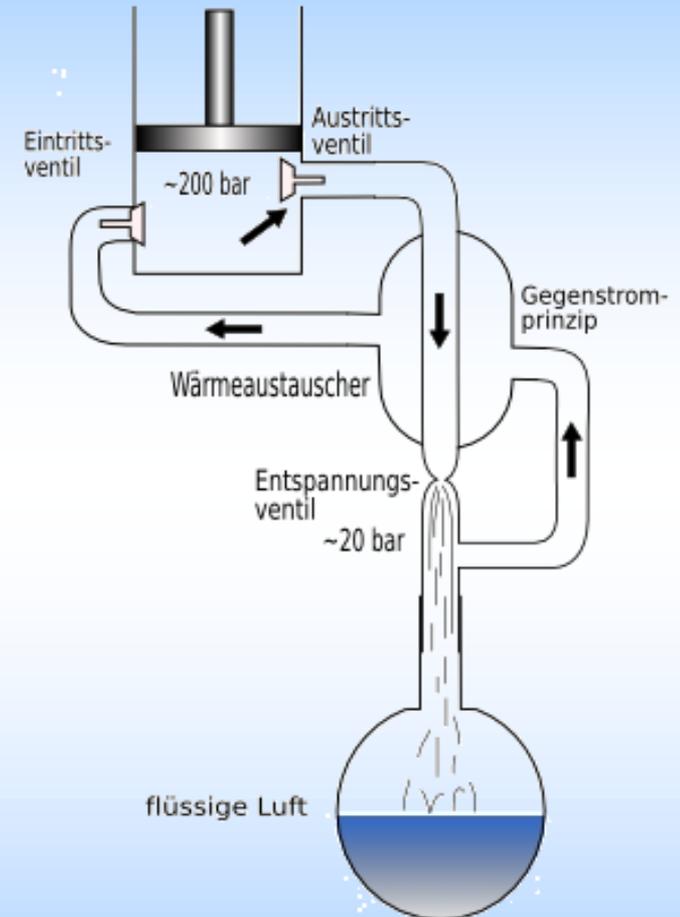
Luftverflüssigung – das Linde-Verfahren (1895)



Carl von Linde
(1842–1934)

Luftzusammensetzung	
	Vol.-%
Stickstoff	78,08
Sauerstoff	20,95
Edelgase	0,93
Kohlendioxid	0,03

Siedepunkt des Stickstoffs (N_2) = -196 °C
 Siedepunkt des Sauerstoffs (O_2) = -183 °C



Fractionen
bei der
Rektifikation

He	Ne	N_2	Ar	O_2	Kr	Xe	°C
-269	-246	-196	-186	-183	-153	-108	

Molekularer Stickstoff (N₂) - Hauptbestandteil der Luft

Vorkommen: 78% Volumenanteil in der Luft

Gewinnung: fraktionierte Destillation von flüssiger Luft (Linde-Verfahren, K_p = -196°C)

Labordarstellung: thermische Zersetzung von Ammoniumnitrit (NH₄NO₂), Zersetzung von Natriumazid (NaN₃)

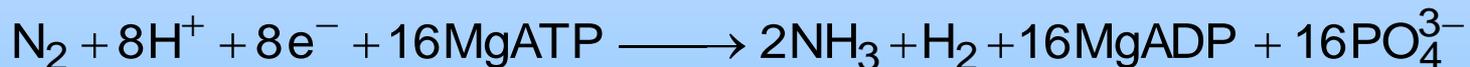
Verwendung: Inert- und Schutzgas, Kryotechnik, Kryotherapie, Kryokonservierung, Kühlmittel in Gasfallen, Ammoniak-Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren



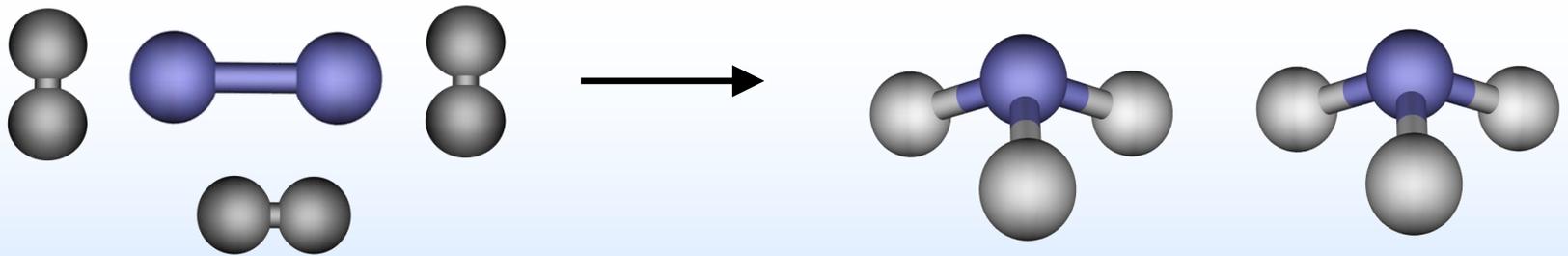
Das N₂-Molekül besitzt eine sehr starke Dreifachbindung ($\Delta H_{\text{Diss}} = 946 \text{ kJ/mol}$); N–N-Bindungslänge = 110 pm.



Dennoch bewerkstelligen einige prokaryotische Mikroorganismen (z.B. Knöllchenbakterien) die biologische Stickstofffixierung:

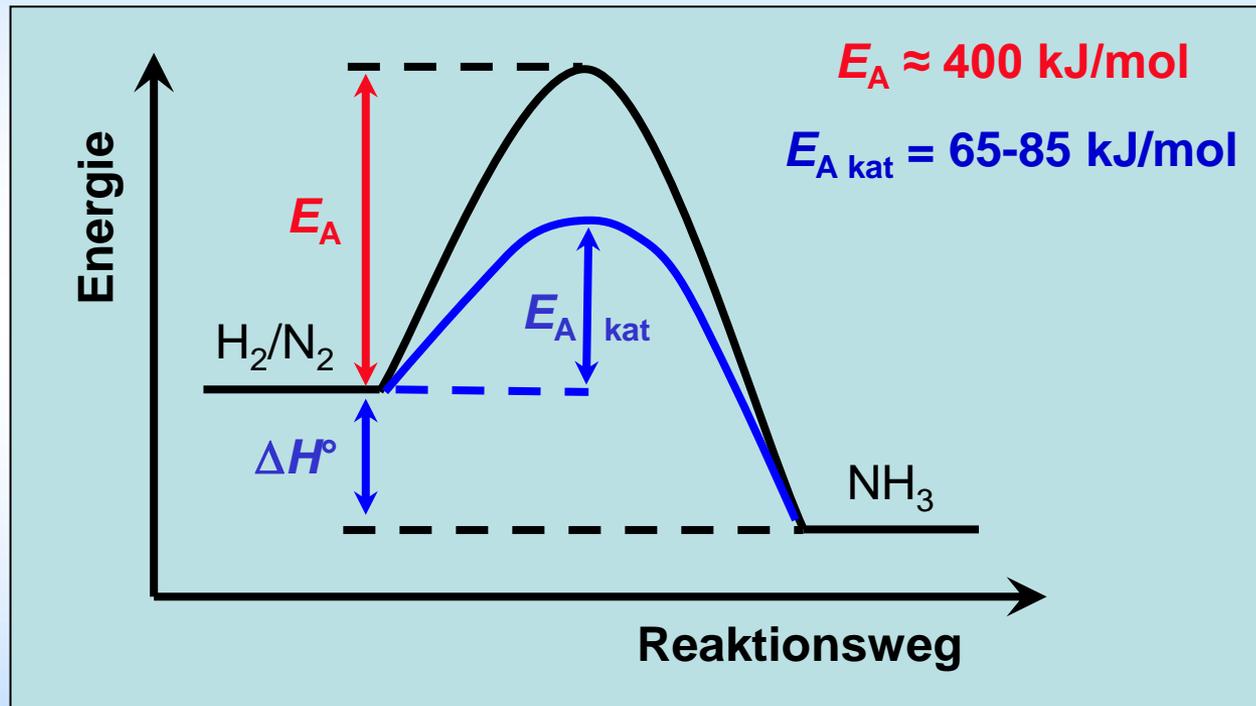


Ammoniaksynthese – das Haber-Bosch-Verfahren



Ammoniak (NH₃) ist eines der wichtigsten und häufigsten Produkte der chemischen Industrie. Heute beträgt die Weltjahresproduktion von NH₃ etwa 150 Millionen Tonnen. Fast 90% des weltweit produzierten Ammoniaks wird zur Herstellung von Düngemitteln verwendet.

Ammoniaksynthese – das Haber-Bosch-Verfahren

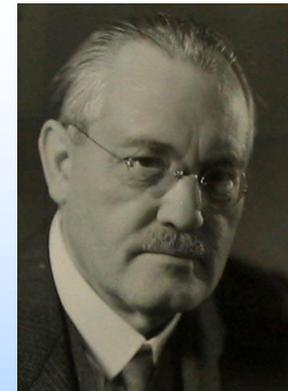


Kat.: α -Fe aus Fe_3O_4 , $T = 400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 250\text{--}350 \text{ bar}$

2 Nobelpreise „...für den Griff in die Luft“



Fritz Haber
(1868-1934)
Nobelpreis 1918



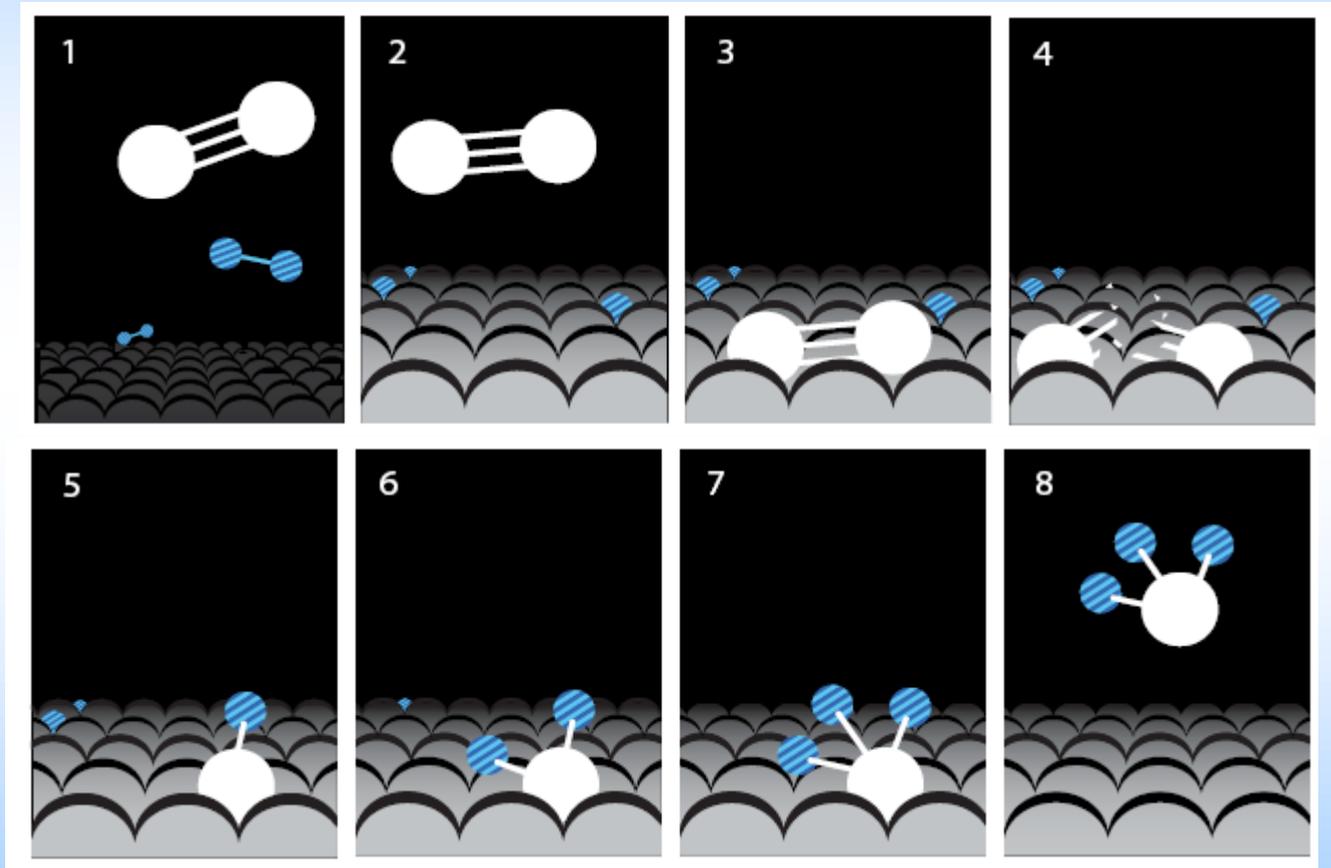
Carl Bosch
(1874-1940)
Nobelpreis 1931

Ammoniaksynthese – das Haber-Bosch-Verfahren

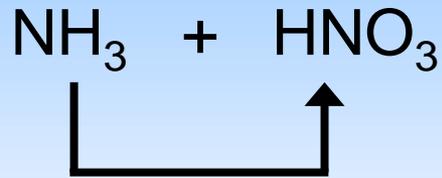
"for his studies of chemical processes on surfaces"



Gerhard Ertl
Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-
Gesellschaft, Berlin



Ammoniumnitrat – Dünger und Sprengstoff



„Ostwald-Verfahren“



2005/06



„... aus Luft Brot machen !“

Ammoniumnitrat – Dünger und Sprengstoff



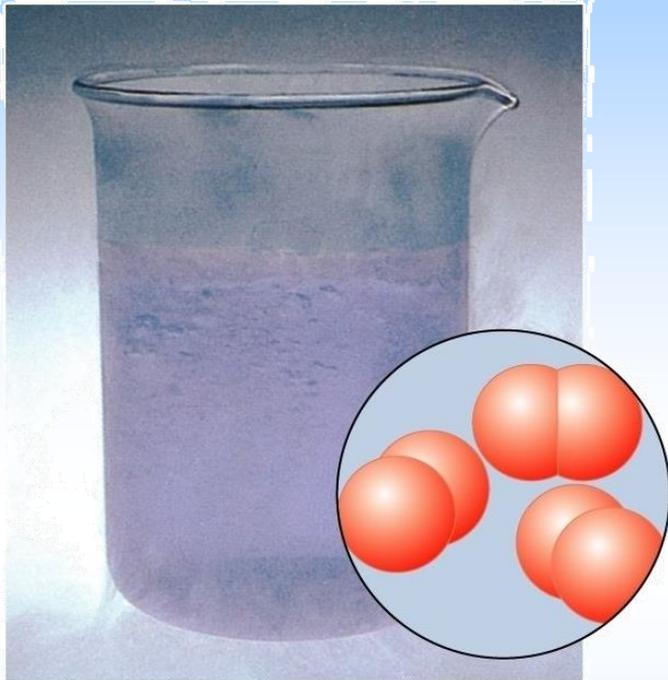
Der Herd der Explosion und der Umfang der Zerstörung im Oppauer Werk der Badischen Anilin- und Sodafabrik (B. A. S. F.). Im Vordergrund der durch die Sprengwirkung entstandene ungeheure Trichter von 125 m Länge, 90 m Breite und 19 m Tiefe, über dem der Silo stand.



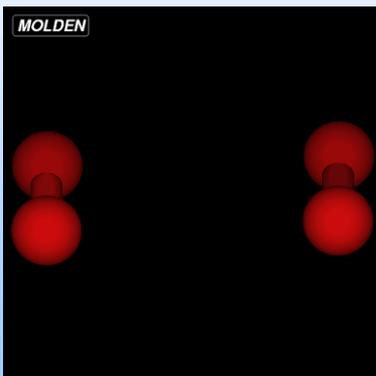
Ausgewählte Katastrophen mit NH_4NO_3

- 1921 Explosion des Oppauer Stickstoffwerkes
- 1995 Bombenanschlag in Oklahoma City
- 2001 Explosion einer Düngemittelfabrik in Toulouse
- 2004 Zugunglück von Ryongchön in Nordkorea

Der Sauerstoff – das häufigste Element auf der Erde!

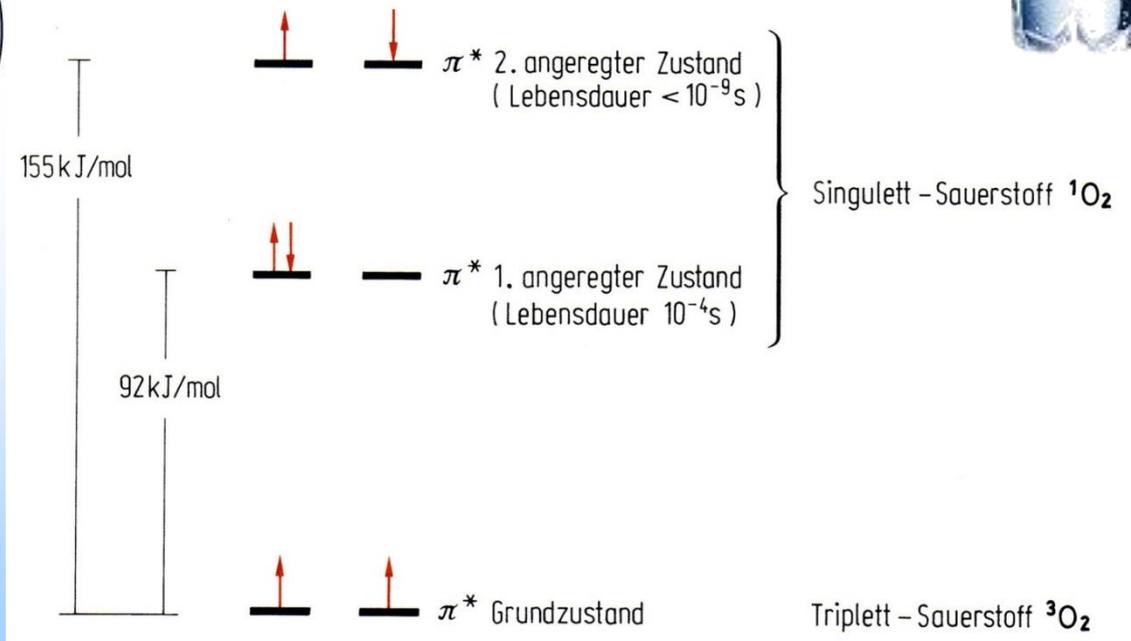


O_2 ($K_p = -183\text{ °C}$)
ist hellblau.



Disauerstoff (O_2):

- zweiatomiges Molekül
- farb- und geruchloses Gas
- in der Luft zu 20,95% enthalten
- wird für chemische Verbrennungsvorgänge und biologische Atmung benötigt
- in Wasser nur wenig löslich

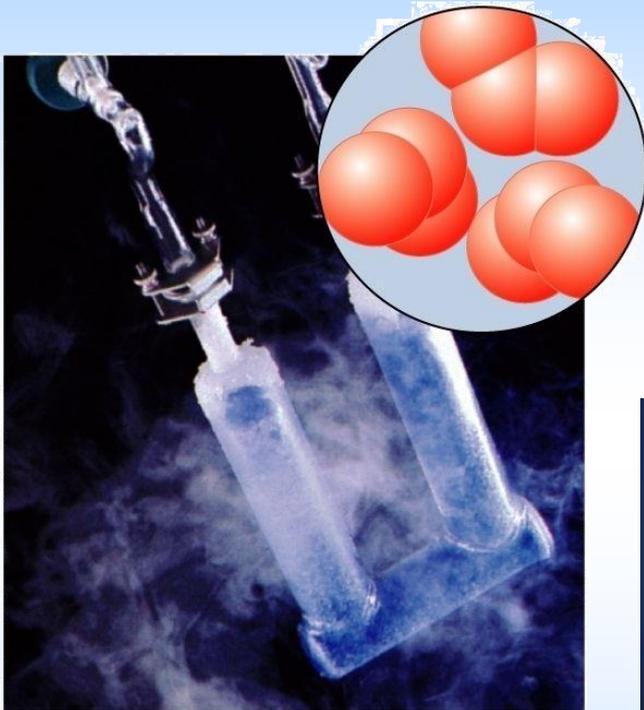


Elektronenanordnungen für Singulett- und Triplett-Sauerstoff

Ozon – bestehend aus drei Sauerstoffatomen

Ozon (O₃):

- blaues, charakteristisch riechendes Gas
- instabiles, chemisch sehr reaktives Molekül
- kommt nur in Spuren (ca. 2×10^{-6} %) vor
- absorbiert in der Stratosphäre (15–50 km Höhe) die gefährliche UV-B-Strahlung
- bodennahes Ozon ist giftig



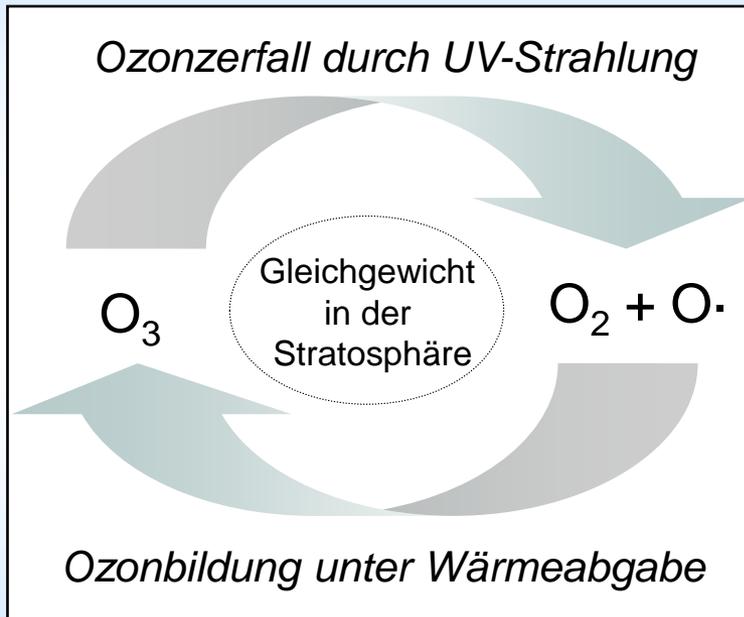
O₃ (Kp = -111 °C)
ist dunkelblau.



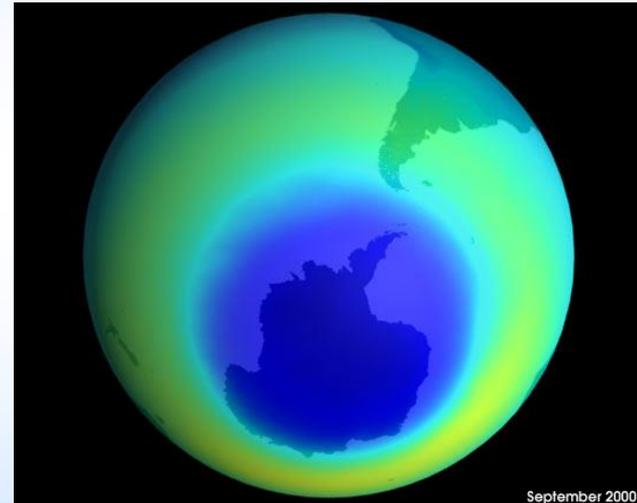
Nachthimmel – „die blaue Stunde, die Stunde des Ozons“

Ozon-Sauerstoff-Zyklus – Ozonschicht

Ozon absorbiert UV-Strahlung zwischen 220 und 280 nm sehr stark und die **Ozonschicht** (max. O_3 -Konzentration in 20 bis 25 km Höhe) ist eine **lebensnotwendige Schutzschicht** für alles Leben auf der Erde.



Freie Radikale z.B. $OH\cdot$, $NO\cdot$, $Cl\cdot$, $Br\cdot$ führen zum Ozonabbau \leftrightarrow Ozonloch.



Ozonloch über der Antarktis

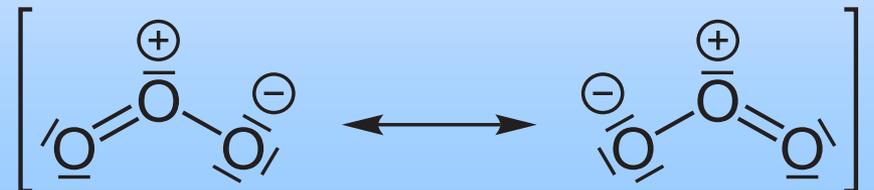
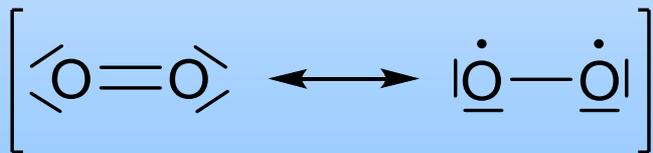
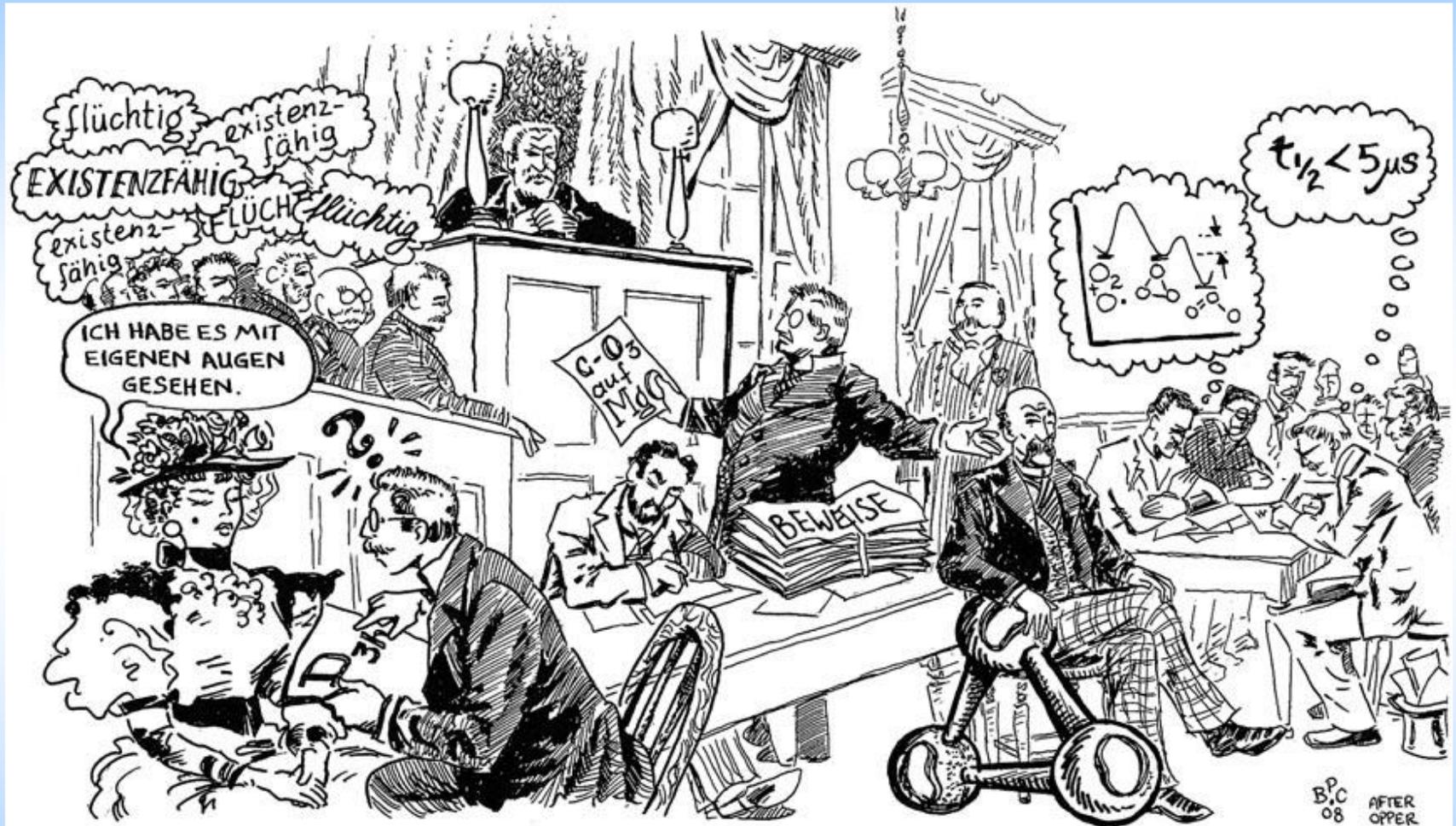


The Nobel Prize in Chemistry 1995

Paul Crutzen, Mario Molina, F.Sherwood Rowland

„...für ihre Arbeiten zur Chemie der Atmosphäre, insbesondere über Bildung und Abbau von Ozon.“

Di- und Trisauerstoff – Moleküle mit Diskussionsbedarf



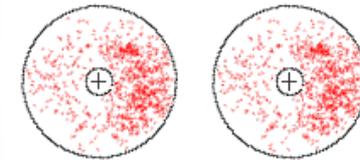
Edelgase – Anteil in trockener Luft



- einatomige Gase
- sehr reaktionsträge (inert)
- farb- und geruchlos, nicht brennbar

Bestandteil	Volumenanteil in %
Stickstoff, N ₂	78,08
Sauerstoff, O ₂	20,95
Argon, Ar	0,934
Kohlenstoffdioxid, CO ₂	0,036
Neon, Ne	0,0018
Helium, He	0,0005
Krypton, Kr	0,0001
Xenon, Xe	0,000009
Radon, Rn	6 • 10⁻¹⁸

Die Edelgase werden durch „Luftverflüssigung“ dargestellt.



Ar ist aufgrund seiner Häufigkeit das preiswerteste Edelgas.

He ist nach **H** das zweithäufigste Element im Universum.

Rn (radioaktiv!) ist das seltenste Gas in der Erdatmosphäre.

Edelgase – brought unexpected and unwelcome, like the cuckoo ...“

1884 **Argon** und 1885 **Helium**



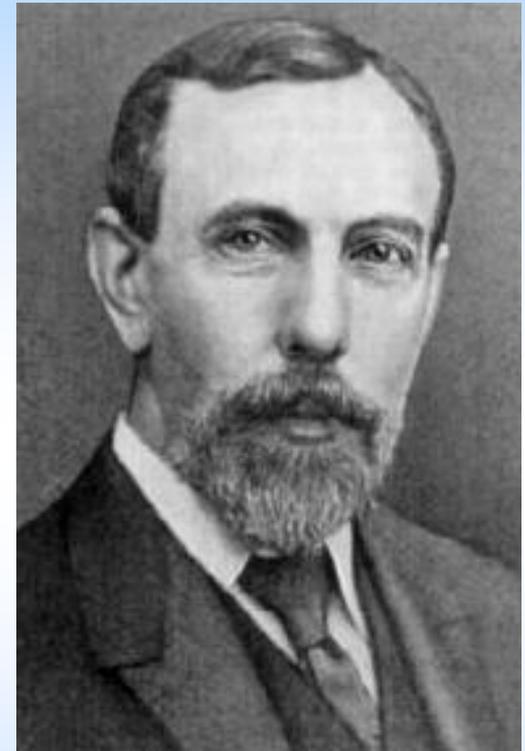
Henry Cavendish
(1731–1810)

„...kleine unreaktive Gasblase“



Lord Raleigh
(1873–1919)

Nobelpreis für Physik 1904



Sir William Ramsay
(1852–1916)

Nobelpreis für Chemie 1904

Morris William Travers (1872–1961): gemeinsam mit W. Ramsay entdeckte er von 1894 bis 1908 **Ne, Kr, Xe**

Entdeckung der Edelgase

- 1786 **Henry Cavendish:**
Arbeiten über die Luftzusammensetzung
- 1868 **Pierre-Jules-César Janssen, Sir Joseph Norman Lockyer:**
Beobachtung einer neuen Linie (587 nm, Emission) im Sonnenspektrum während einer totalen Sonnenfinsternis in Indien; Postulat der Existenz eines neuen Elementes, *Helium*
- 1889 **William Francis Hillebrand:**
Isolierung eines Gases beim Auflösen von Uranerzen
- 1892 **Lord Rayleigh:**
Dichteunterschied zwischen "atmosphärischem" (1,2567 g/l) und "chemischem" (1,2505) Stickstoff
- 1894 **Sir William Ramsey, Lord Raleigh:**
Isolierung von *Argon*; neues, einatomiges Element mit einer relativen Atommasse von 39,9
große Kontroversen über "this kind of a chemical monster brought unexpected and unwelcome, like the cuckoo, into the previously happy family of the elements";
"an unwelcome intrusion upon the periodic table of elements"
- 1895 **Sir William Ramsey, Per Theodor Cleve:**
Isolierung und Identifizierung von *Helium* aus Cleveit (UO_2)
- 1895 **Ferdinand-Frédéric-Henri Moissan:**
Keine Reaktion zwischen *Argon* und Fluor
- 1898 **Sir William Ramsey, Morris William Travers:**
Isolierung von *Krypton*, *Neon* und *Xenon* aus flüssiger Luft
- 1902 **Friedrich Ernst Dorn, Ernest Rutherford, Frederick Soddy:**
Nachweis und Isolierung des radioaktiven *Radons* ("Radium-Emanation")

Edelgasverbindungen

- 1902 **Giuseppe Oddo:**
Zunahme der Valenz innerhalb einer Gruppe des Periodensystems; bereits Krypton sollte zur Verbindungsbildung neigen
- 1924 **W. Kossel, A. von Antropoff:**
Voraussage der Existenz und Versuche zur Synthese von Halogenverbindungen der schweren Edelgase; Einordnung als Gruppe VIIIb in das Periodensystem
- 1933 **Linus Pauling:**
Voraussage von H_4XeO_6 und XeO_6^{4-} -Salzen, sowie von KrF_6 , XeF_6 und XeF_8
- 1932-1933 **Don M. L. Yost, Albert L. Kaye:**
vergebliche Versuche zur Darstellung von XeF_6 aus Xenon und Fluor durch Funkenentladung
- nach 1933 **Linus Pauling:**
"The noble gases are completely unreactive, they do not form any chemical compounds"....."the failure of these inert elements to form chemical compounds is similarly due to the great stability of their electronic structures".
- 1962 **Neil Bartlett:**
Reaktion von Xenon mit Platin(VI)fluorid
- Rudolf Hoppe:**
Darstellung von XeF_2
- Howard Claassen, Henry Selig, John G. Malm:**
Darstellung von XeF_4
- 1963 Unabhängige Darstellung von XeF_6 durch drei Arbeitsgruppen
Synthese von KrF_2

Vorläufer des modernen Periodensystems der Elemente

- **Johann Wolfgang Döbereiner (ab 1817):** Ordnung von ähnlichen Elementen in Dreiergruppen („Triaden“, Li/Na/K, Ca/Sr/Ba, S/Se/Te, Cl/Br/I).
- **John Newlands (1865):** Ordnung der Elemente nach aufsteigender Atommasse führt zur Wiederholung bestimmter chemischer Eigenschaften nach jedem achten Element.
- **Lothar Meyer und Dimitrij Mendeleev (um 1869):** Ordnung der Elemente nach aufsteigender Atommasse derart, dass ähnliche Elemente in senkrechten Spalten übereinander stehen; Vorhersage von bislang unentdeckten Elementen.

Entwurf des Periodensystems nach Mendeleev (1871)

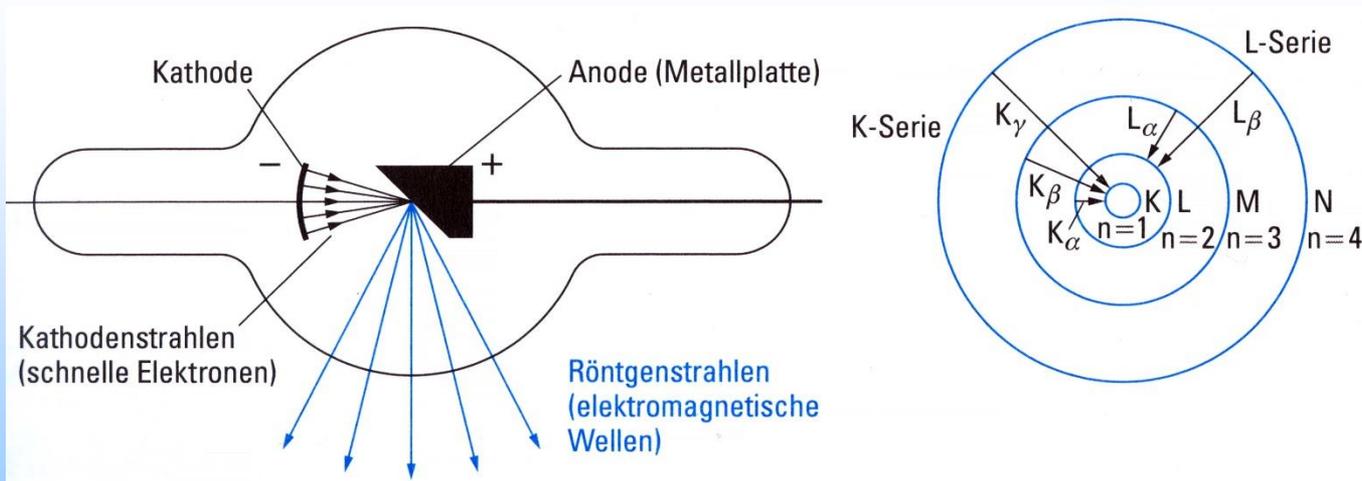
Reihen	Gruppe I. R ₂ O	Gruppe II. RO	Gruppe III. R ₂ O ₃	Gruppe IV. RH ⁴ RO ₂	Gruppe V. RH ³ R ₂ O ₅	Gruppe VI. RH ² RO ₃	Gruppe VII. RH R ₂ O ₇	Gruppe VIII. RO ₄
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

Ordnung der Elemente – die Kernladungszahl Z

- **Molmasseninversionen:** Ordnung nach aufsteigender Atommasse versagt bei den Paaren Argon-Kalium, Cobalt-Nickel sowie Tellur-Iod; es muss eine andere Größe als die Atommasse die Periodizität bestimmen.
- **Henry Moseley (1913):** Elementspezifische Röntgenspektren bei der Bestrahlung von Metallanoden mit Kathodenstrahlen; **Moseleysches Gesetz** für die K_α -Röntgenlinie aller Elemente:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R_\infty \cdot (Z - 1)^2 \quad R_\infty = 109.678 \text{ cm}^{-1} \text{ (Rydberg-Konstante)}$$

Entstehung von Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre



Das Periodensystem der Elemente

Ordnungszahl 1
Symbol H
Vorkommen ○ natürlich
Masse (u) 1.0079
 x fest
 x flüssig
 x gasförmig

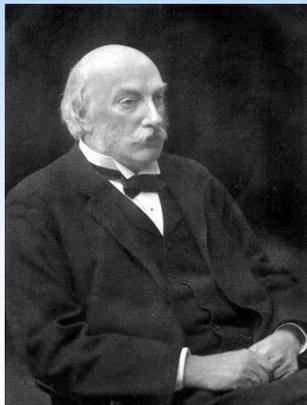
Serie
 Alkalimetall
 Erdalkalimetall
 Lanthanoid
 Actinoid
 Übergangsmetall
 Halbmetall
 Metalloid
 Nichtmetall
 Halogen
 Edelgas

1	2	13	14	15	16	17	18
1 1 H 1.0079	2 3 Li 6.941	13 5 B 10.811	14 6 C 12.011	15 7 N 14.007	16 8 O 15.999	17 9 F 18.998	18 2 He 4.0026
3 11 Na 22.99	4 4 Be 9.0122	13 13 Al 26.982	14 14 Si 28.086	15 15 P 30.974	16 16 S 32.065	17 17 Cl 35.453	18 10 Ne 20.18
4 19 K 39.098	12 12 Mg 24.305	13 13 Al 26.982	14 14 Si 28.086	15 15 P 30.974	16 16 S 32.065	17 17 Cl 35.453	18 18 Ar 39.948
5 37 Rb 85.468	20 20 Ca 40.078	13 31 Ga 69.723	14 32 Ge 72.64	15 33 As 74.922	16 34 Se 78.96	17 35 Br 79.904	18 36 Kr 83.798
6 55 Cs 132.91	38 38 Sr 87.62	13 49 In 114.82	14 50 Sn 118.71	15 51 Sb 121.76	16 52 Te 127.6	17 53 I 126.9	18 54 Xe 131.29
7 87 Fr [223.0]	56 56 Ba 137.33	13 81 Tl 204.38	14 82 Pb 207.2	15 83 Bi 208.98	16 84 Po [208.9]	17 85 At [209.9]	18 86 Rn [222.0]
	57 - 71	13 113 Uut [284]	14 114 Fl [289]	15 115 Uup [288]	16 116 Lv [292]	17 117 Uus [292]	18 118 Uuo [294]

Innere Übergangsmetalle (Lanthanoide und Actinoide)

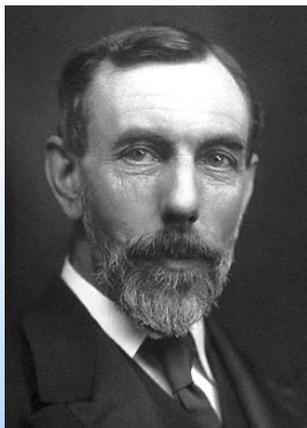
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [144.9]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.5	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac [227.0]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237.0]	94 Pu [244.0]	95 Am [243.0]	96 Cm [247.0]	97 Bk [247.0]	98 Cf [251.0]	99 Es [252.0]	100 Fm [257.0]	101 Md [258.0]	102 No [259.1]	103 Lr [262.1]

Die Entdeckung der Edelgase



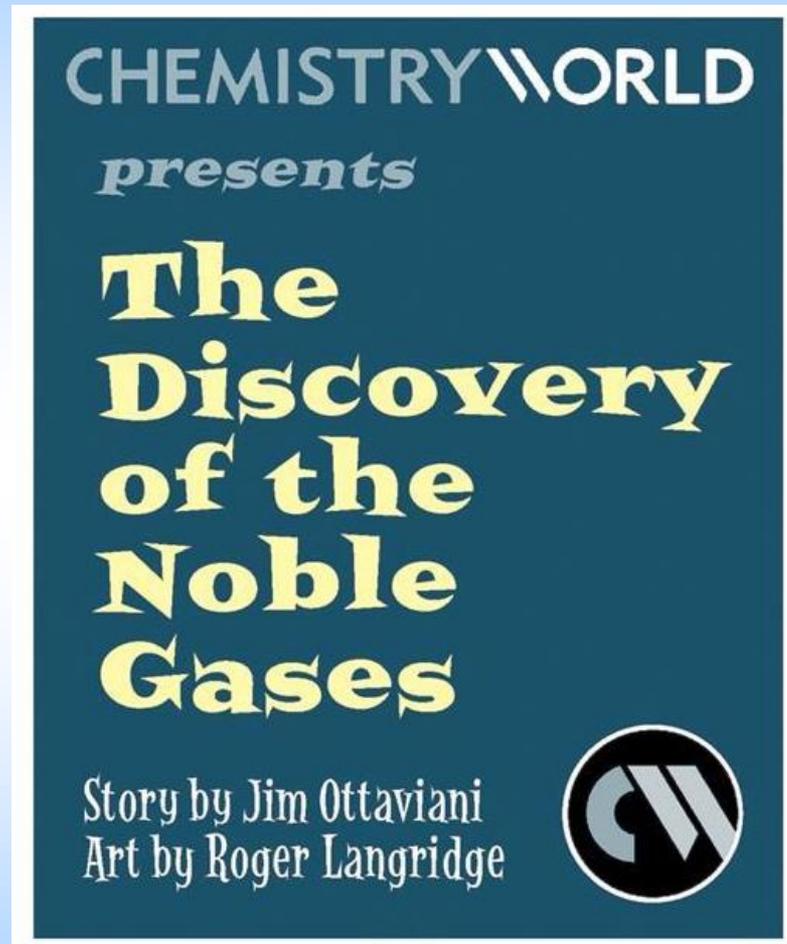
Lord Rayleigh (1873–1919)

Nobelpreis für Physik 1904 „for his investigations of the densities of the most important gases and for his discovery of argon in connection with these studies”



Sir William Ramsey (1852–1916)

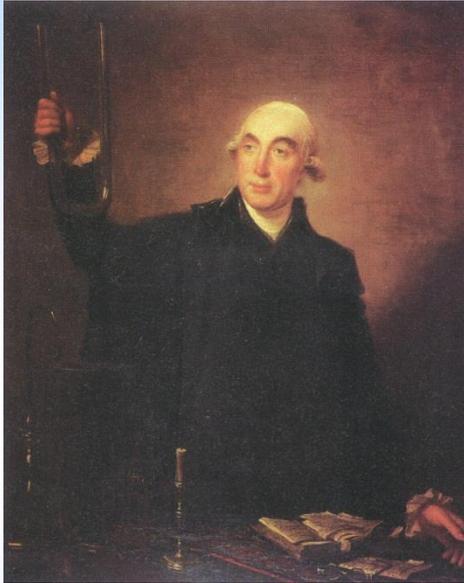
Nobelpreis für Chemie 1904 „in recognition of his services in the discovery of the inert gaseous elements in air, and his determination of their place in the periodic system“



<https://www.chemistryworld.com/iypt/the-discovery-of-the-noble-gases/3010045.article>

Kohlenstoffdioxid (CO₂) – Entdeckung und Bedeutung

CO₂ ist ein farb- und geruchloses Gas und zu 0,04% natürlicher Bestandteil der Luft.



Joseph Black
(1728–1799)

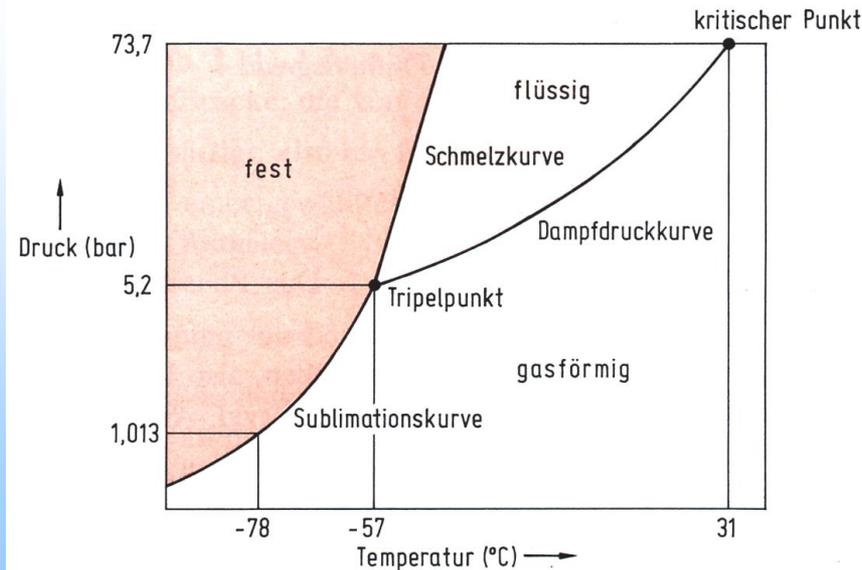
Der Mediziner entdeckte 1754 das CO₂ bei seiner Suche nach einem Mittel gegen Nierensteine.



CO₂ ist schwerer als Luft und verdrängt dadurch O₂ vom Brandherd (→ Feuerlöscher).



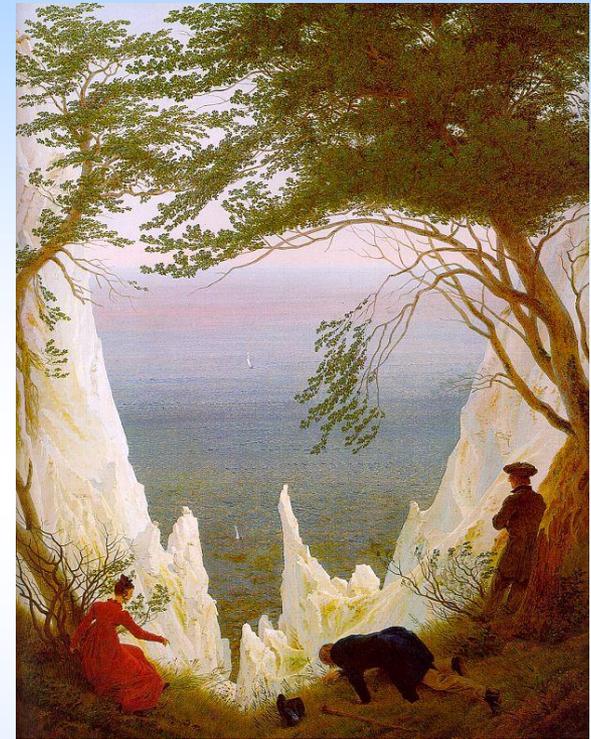
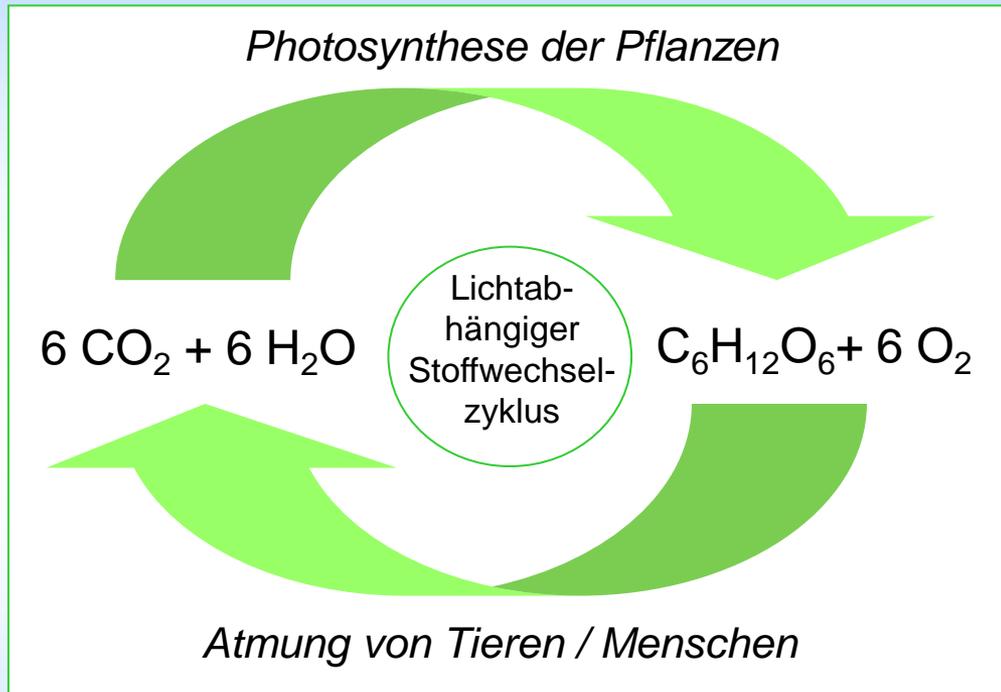
40-mal höhere Löslichkeit in Wasser als Sauerstoff (→ Erfrischungsgetränke).



Festes CO₂ (Trockeneis) schmilzt nicht, sondern sublimiert bei -78 °C.

Kohlenstoffdioxid – Der Kohlenstoffkreislauf

Die biologische Hauptbedeutung des CO₂ liegt in seiner Rolle als Kohlenstoff-Lieferant.



Ein erwachsener Mensch atmet in 24 h rund 1 kg CO₂ aus!

Große Mengen CO₂ liegen fixiert in Form schwerlöslicher Carbonate vor (Kreide, Marmor, etc.)



CO₂ ist in hohem Maße für das lebensfreundliche Klima auf der Erde mitverantwortlich, da es einen Teil der Wärmestrahlung absorbiert. Genau diese Eigenschaft macht Kohlendioxid aber auch zu einem sogenannten **Treibhausgas**.

Der Treibhauseffekt – nicht nur schlecht!



Wärmestrahlung wird durch die Erdatmosphäre „festgehalten“; ohne Treibhauseffekt, verursacht durch die Spurengase Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid, Methan, Ozon etc., betrüge die Temperatur auf der Erde durchschnittlich -18 °C gegenüber einer heutigen Durchschnittstemperatur von $+15\text{ °C}$; der anthropogene Anteil beträgt ca. $0,6\text{ °C}$.

Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

