

Riedel · Janiak

Anorganische Chemie

8. Auflage

Gewidmet
Frau Prof. Dr. Brigitte Sarry
anlässlich ihres 90. Geburtstages

Erwin Riedel · Christoph Janiak

Anorganische Chemie

8. Auflage

DE GRUYTER

Autoren

Prof. em. Dr. Erwin Riedel
Institut für Anorganische und
Analytische Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135
10632 Berlin
dr.e.riedel@t-online.de

Prof. Dr. Christoph Janiak
Institut für Anorganische Chemie und
Strukturchemie
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstr. 1
40225 Düsseldorf
janiak@uni-duesseldorf.de

Das Buch enthält 419 nummerierte zweifarbige Abbildungen,
106 nummerierte Tabellen sowie Schemata und Formeln.

ISBN 978-3-11-022566-2
e-ISBN 978-3-11-022567-9

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

Riedel, Erwin.
Anorganische Chemie / by Erwin Riedel, Christoph Janiak. —
8. Aufl.
p. cm.
ISBN 978-3-11-022566-2
1. Chemistry, Inorganic — Textbooks. I. Janiak, Christoph.
II. Title.
QD151.3.R54 2011
546—dc22

2010047326

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet
über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Copyright 2011 by Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/New York

Zeichenarbeiten: Andreas Hoffmann, Berlin
Satz: Meta Systems GmbH, Wustermark
Druck und Bindung: Hubert & Co., Göttingen

Printed in Germany

www.degruyter.com

Vorwort zur 8. Auflage

Benutzer von früheren Auflagen des „Riedel – Anorganische Chemie“ werden so gleich die neue blaue statt der bisherigen roten Farbe für Hervorhebungen, Unterlegungen im Text und in den Abbildungen bemerken. Drucktechnisch und optisch bietet Cyan-Blau viele Vorteile, so dass wir uns zur Umstellung entschlossen haben.

Alle Abbildungen und Textskizzen wurden neu gezeichnet, was sich vor allem in einer verbesserten Auflösung der Online-Version bemerkbar macht.

Wichtige inhaltliche Ergänzungen betreffen den Abschnitt 2.2 – Atombindung und auch das Kapitel 4 – Elemente der Hauptgruppen mit der Betonung der Oktettregel, dem Vergleich von Valenzbindungs- und Molekülorbital-(MO-)Theorie für die Bindungsbeschreibung in ausgewählten Molekülen, der Hervorhebung von Mehrzentrenbindungen im MO-Modell und der neuen MO-Beschreibung für die Moleküle CO und CH₄. Wir danken Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers für wertvolle Anregungen und Diskussionen zu diesem Themenkomplex. Herrn Dr. Sebastian Riedel danken wir für die neue Darstellung der CO-Orbitale.

Im Abschnitt 4.11 Umweltprobleme wurden neue Veröffentlichungen des Umweltbundesamtes und des IPCC berücksichtigt. Dies betrifft hauptsächlich Probleme der Klimaveränderung sowie CO₂-Emissionen und erneuerbare Energien.

Außerdem wurden viele Daten aktualisiert und ergänzt.

Wir danken allen, die uns auf Fehler in der 7. Auflage hingewiesen und damit geholfen haben, dieses Buch für nachfolgende Studierende weiter zu verbessern. Namentlich bekannt sind uns die Hinweise von (in alphabetischer Reihenfolge) Dieter Eis, Mehdi Hamzé, Christoph Hasenöhl, Prof. Wolfgang Kläui, Florian Mulks, Markus Ritter, J. Rösner, Martin Scheuble, Kai-Benjamin Schütt, Phillip Steiniger und Prof. Claudia Wickleder.

Die Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern des Verlags gestaltete sich auch bei dieser Auflage sehr konstruktiv und erfreulich, worauf wir dankbar hinweisen.

Wir möchten alle Leser und Leserinnen ermuntern, uns auch in Zukunft sachliche und Tippfehler zur Kenntnis zu geben. Wir freuen uns sehr über diese Hinweise und die damit für uns ersichtliche Identifikation mit diesem Buch. Bitte schreiben Sie uns auch, wenn Sie bestimmte Inhalte vermissen, die Ihrer Meinung nach in einem Lehrbuch der Allgemeinen und Anorganischen Chemie erwähnt werden sollten (E-Mail: chemistry@degruyter.com). Wir werden allen Anregungen nachgehen.

Berlin und Düsseldorf, Januar 2011

*Erwin Riedel
Christoph Janiak*

Inhalt

1 Atombau

1.1 Der atomare Aufbau der Materie	1
1.1.1 Der Elementbegriff	1
1.1.2 Daltons Atomtheorie	2
1.2 Der Atomaufbau	4
1.2.1 Elementarteilchen, Atomkern, Atomhülle	4
1.2.2 Chemische Elemente, Isotope, Atommassen	6
1.2.3 Massendefekt, Äquivalenz von Masse und Energie	9
1.3 Kernreaktionen	11
1.3.1 Radioaktivität	12
1.3.2 Künstliche Nuklide	19
1.3.3 Kernspaltung, Kernfusion	20
1.3.4 Kosmische Elementhäufigkeit, Elemententstehung	25
1.4 Die Struktur der Elektronenhülle	27
1.4.1 Bohr'sches Modell des Wasserstoffatoms	27
1.4.2 Die Deutung des Spektrums der Wasserstoffatome mit der Bohr'schen Theorie	31
1.4.3 Die Unbestimmtheitsbeziehung	36
1.4.4 Der Wellencharakter von Elektronen	38
1.4.5 Atomorbitale und Quantenzahlen des Wasserstoffatoms	39
1.4.6 Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms	45
1.4.7 Aufbau und Elektronenkonfiguration von Mehrelektronen-Atomen	53
1.4.8 Das Periodensystem (PSE)	58
1.4.9 Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität, Röntgenspektren	63

2 Die chemische Bindung

2.1 Die Ionenbindung	69
2.1.1 Allgemeines, Ionenkristalle	69
2.1.2 Ionenradien	73
2.1.3 Wichtige ionische Strukturen, Radienquotientenregel	76
2.1.4 Gitterenergie von Ionenkristallen	85
2.1.5 Born-Haber-Kreisprozess	91
2.2 Die Atombindung	93
2.2.1 Allgemeines, Lewis-Formeln	93
2.2.2 Bindigkeit, angeregter Zustand	95
2.2.3 Dative Bindung, formale Ladung	98
2.2.4 Das Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell	99
2.2.5 Valenzbindungstheorie	104
2.2.6 Hybridisierung	111
2.2.7 π -Bindung	119
2.2.8 Mesomerie	125
2.2.9 Polare Atombindung, Dipole	127

2.2.10 Die Elektronegativität	129
2.2.11 Atomkristalle, Molekulkristalle	135
2.2.12 Molekülorbitaltheorie	139
2.3 Van-der-Waals-Kräfte	164
2.4 Der metallische Zustand	167
2.4.1 Eigenschaften von Metallen, Stellung im Periodensystem	167
2.4.2 Kristallstrukturen der Metalle	170
2.4.3 Atomradien von Metallen	176
2.4.4 Die metallische Bindung	177
2.4.4.1 Elektronengas	177
2.4.4.2 Energiebändermodell	179
2.4.4.3 Metalle, Isolatoren, Eigenhalbleiter	183
2.4.4.4 Dotierte Halbleiter (Störstellenhalbleiter)	185
2.4.5 Metallcluster, Clustermetalle	187
2.4.6 Intermetallische Systeme	189
2.4.6.1 Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen	189
2.4.6.2 Häufige intermetallische Phasen	197
2.5 Vergleich der Bindungsarten	207
2.6 Die Wasserstoffbindung	207
2.7 Methoden zur Strukturaufklärung	213
2.7.1 Symmetrie	213
2.7.1.1 Molekülsymmetrie	213
2.7.1.2 Kristallsymmetrie	216
2.7.2 Röntgenbeugung	221
2.7.3 Schwingungsspektroskopie	228
2.7.4 Kernresonanzspektroskopie	237
2.7.5 Photoelektronenspektroskopie	241

3 Die chemische Reaktion

3.1 Stoffmenge, Konzentration, Anteil, Äquivalent	247
3.2 Ideale Gase	251
3.3 Zustandsdiagramme	256
3.4 Reaktionsenthalpie, Standardbildungsenthalpie	264
3.5 Das chemische Gleichgewicht	272
3.5.1 Allgemeines	272
3.5.2 Das Massenwirkungsgesetz (MWG)	274
3.5.3 Verschiebung der Gleichgewichtslage, Prinzip von Le Chatelier	278
3.5.4 Berechnung von Gleichgewichtskonstanten	283
3.6 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	297
3.6.1 Allgemeines	297
3.6.2 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	297
3.6.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	301
3.6.4 Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht	304
3.6.5 Metastabile Systeme	306
3.6.6 Katalyse	308
3.7 Gleichgewichte von Salzen, Säuren und Basen	312
3.7.1 Lösungen, Elektrolyte	312
3.7.2 Leitfähigkeit, Aktivität	314
3.7.3 Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt, Nernst'sches Verteilungsgesetz	317
3.7.4 Säuren und Basen	321
3.7.5 pH-Wert, Ionenprodukt des Wassers	323

3.7.6	Säurestärke, pK_s -Wert, Berechnung des pH-Wertes von Säuren	324
3.7.7	Protolysegrad, Ostwald'sches Verdünnungsgesetz	328
3.7.8	pH-Wert-Berechnung von Basen	330
3.7.9	Reaktion von Säuren mit Basen	332
3.7.10	pH-Wert-Berechnung von Salzlösungen	333
3.7.11	Pufferlösungen	336
3.7.12	Säure-Base-Indikatoren	338
3.7.13	Säure-Base-Reaktionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln	340
3.7.14	Der Säure-Base-Begriff von Lewis	341
3.8	Redoxvorgänge	343
3.8.1	Oxidationszahl	343
3.8.2	Oxidation, Reduktion	346
3.8.3	Aufstellen von Redoxgleichungen	348
3.8.4	Galvanische Elemente	349
3.8.5	Berechnung von Redoxpotenzialen: Nernst'sche Gleichung	351
3.8.6	Konzentrationsketten, Elektroden zweiter Art	353
3.8.7	Die Standardwasserstoffelektrode	355
3.8.8	Die elektrochemische Spannungsreihe	357
3.8.9	Gleichgewichtslage bei Redoxprozessen	363
3.8.10	Die Elektrolyse	364
3.8.11	Elektrochemische Stromquellen	372

4 Die Elemente der Hauptgruppen

4.1	Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste	379
4.2	Wasserstoff	380
4.2.1	Allgemeine Eigenschaften	380
4.2.2	Vorkommen und Darstellung	380
4.2.3	Physikalische und chemische Eigenschaften	383
4.2.4	Wasserstoffisotope	385
4.2.5	Ortho- und Parawasserstoff	386
4.2.6	Wasserstoffverbindungen	387
4.3	Gruppe 18 (Edelgase)	391
4.3.1	Gruppeneigenschaften	391
4.3.2	Vorkommen, Gewinnung, Verwendung	392
4.3.3	Edelgasverbindungen	394
4.3.3.1	Edelgashalogenide	394
4.3.3.2	Oxide, Oxidfluoride und Oxosalze des Xenons	396
4.3.3.3	Verbindungen mit Xe—O-, Xe—N-, Xe—C-, Xe—S-, Xe—Au-, Kr—O-, Kr—N- und Kr—C-Bindungen	397
4.3.3.4	Struktur und Bindung	398
4.4	Gruppe 17 (Halogene)	401
4.4.1	Gruppeneigenschaften	401
4.4.2	Vorkommen	402
4.4.3	Die Elemente	402
4.4.3.1	Physikalische Eigenschaften, Struktur	402
4.4.3.2	Chemisches Verhalten	404
4.4.3.3	Darstellung, Verwendung	406
4.4.4	Interhalogenverbindungen	408
4.4.5	Polyhalogenidionen	410
4.4.6	Halogenide	411
4.4.7	Sauerstoffsäuren der Halogene	414

4.4.8	Oxide der Halogene	420
4.4.9	Sauerstofffluoride	423
4.4.10	Pseudohalogene	424
4.5	Gruppe 16 (Chalkogene)	425
4.5.1	Gruppeneigenschaften	425
4.5.2	Vorkommen	426
4.5.3	Die Elemente	426
4.5.3.1	Sauerstoff	426
4.5.3.2	Schwefel	432
4.5.3.3	Selen, Tellur, Polonium	436
4.5.3.4	Positive Chalkogenionen	437
4.5.4	Sauerstoffverbindungen	437
4.5.5	Wasserstoffverbindungen von Schwefel, Selen und Tellur	444
4.5.6	Oxide des Schwefels	446
4.5.7	Sauerstoffsäuren des Schwefels	450
4.5.8	Oxide und Sauerstoffsäuren von Selen und Tellur	457
4.5.9	Halogenverbindungen	459
4.6	Gruppe 15	462
4.6.1	Gruppeneigenschaften	462
4.6.2	Vorkommen	463
4.6.3	Die Elemente	464
4.6.3.1	Stickstoff	464
4.6.3.2	Phosphor	465
4.6.3.3	Arsen	468
4.6.3.4	Antimon	470
4.6.3.5	Bismut	471
4.6.4	Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs	471
4.6.5	Hydride des Phosphors, Arsens, Antimons und Bismuts	478
4.6.6	Oxide des Stickstoffs	479
4.6.7	Sauerstoffsäuren des Stickstoffs	484
4.6.8	Halogenverbindungen des Stickstoffs	489
4.6.9	Schwefelverbindungen des Stickstoffs	491
4.6.10	Oxide des Phosphors	492
4.6.11	Sauerstoffsäuren des Phosphors	494
4.6.12	Halogenverbindungen des Phosphors	502
4.6.13	Schwefel-Phosphor-Verbindungen	504
4.6.14	Phosphor-Stickstoff-Verbindungen	504
4.6.15	Verbindungen des Arsens	506
4.6.15.1	Sauerstoffverbindungen des Arsens	506
4.6.15.2	Schwefelverbindungen des Arsens	507
4.6.15.3	Halogenverbindungen von Arsen	508
4.6.16	Verbindungen des Antimons	509
4.6.16.1	Sauerstoffverbindungen des Antimons	509
4.6.16.2	Schwefelverbindungen des Antimons	509
4.6.16.3	Halogenverbindungen des Antimons	510
4.6.17	Verbindungen des Bismuts	510
4.6.17.1	Sauerstoffverbindungen des Bismuts	510
4.6.17.2	Halogenverbindungen des Bismuts	511
4.6.17.3	Bismutsulfide	511

4.7 Gruppe 14	512
4.7.1 Gruppeneigenschaften	512
4.7.2 Vorkommen	513
4.7.3 Die Elemente	514
4.7.3.1 Kohlenstoff	514
4.7.3.2 Silicium, Germanium, Zinn, Blei	520
4.7.4 Graphitverbindungen, Fullerenverbindungen	523
4.7.5 Carbide	526
4.7.6 Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs	528
4.7.6.1 Oxide des Kohlenstoffs	528
4.7.6.2 Kohlensäure und Carbonate	531
4.7.7 Stickstoffverbindungen des Kohlenstoffs	533
4.7.8 Halogen- und Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs	534
4.7.9 Wasserstoffverbindungen des Siliciums	534
4.7.10 Sauerstoffverbindungen von Silicium	535
4.7.10.1 Oxide des Siliciums	535
4.7.10.2 Kieselsäuren, Silicate	537
4.7.10.3 Technische Produkte	545
4.7.11 Halogenverbindungen und Schwefelverbindungen des Siliciums	549
4.7.12 Germaniumverbindungen	551
4.7.13 Zinnverbindungen	552
4.7.13.1 Zinn(IV)-Verbindungen	552
4.7.13.2 Zinn(II)-Verbindungen	553
4.7.14 Bleiverbindungen	554
4.7.14.1 Blei(II)-Verbindungen	554
4.7.14.2 Blei(IV)-Verbindungen	555
4.8 Gruppe 13	557
4.8.1 Gruppeneigenschaften	557
4.8.2 Vorkommen	559
4.8.3 Die Elemente	559
4.8.3.1 Modifikationen, chemisches Verhalten	560
4.8.3.2 Darstellung und Verwendung	565
4.8.4 Verbindungen des Bors	568
4.8.4.1 Metallboride, Borcarbide	570
4.8.4.2 Wasserstoffverbindungen des Bors (Borane)	574
4.8.4.3 Carbaborane (Carborane)	580
4.8.4.4 Sauerstoffverbindungen des Bors	581
4.8.4.5 Halogenverbindungen des Bors	585
4.8.4.6 Stickstoffverbindungen des Bors	587
4.8.5 Aluminiumverbindungen	589
4.8.5.1 Wasserstoffverbindungen des Aluminiums	590
4.8.5.2 Sauerstoffverbindungen des Aluminiums	591
4.8.5.3 Halogenverbindungen des Aluminiums	593
4.8.5.4 Aluminiumsalze	595
4.8.6 Galliumverbindungen	596
4.8.7 Indiumverbindungen	597
4.8.8 Thalliumverbindungen	597
4.9 Gruppe 2 (Erdalkalimetalle)	598
4.9.1 Gruppeneigenschaften	598
4.9.2 Vorkommen	599

XII Inhalt

4.9.3 Die Elemente	600
4.9.3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften	600
4.9.3.2 Darstellung und Verwendung	601
4.9.4 Berylliumverbindungen	603
4.9.5 Magnesiumverbindungen	605
4.9.6 Calciumverbindungen	608
4.9.7 Bariumverbindungen	613
4.10 Gruppe 1 (Alkalimetalle)	614
4.10.1 Gruppeneigenschaften	614
4.10.2 Vorkommen	615
4.10.3 Die Elemente	616
4.10.3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften	616
4.10.3.2 Darstellung und Verwendung	617
4.10.4 Verbindungen der Alkalimetalle	619
4.10.4.1 Hydride	619
4.10.4.2 Sauerstoffverbindungen	620
4.10.4.3 Hydroxide	623
4.10.4.4 Halogenide	623
4.10.4.5 Salze von Oxosäuren	625
4.11 Umweltprobleme	629
4.11.1 Globale Umweltprobleme	631
4.11.1.1 Die Ozonschicht	631
4.11.1.2 Der Treibhauseffekt	638
4.11.1.3 Rohstoffe	646
4.11.2 Regionale Umweltprobleme	647
4.11.2.1 Luft	647
4.11.2.2 Wasser	655
4.11.2.3 Wald	657
4.11.2.4 Baudenkmäler	659

5 Die Elemente der Nebengruppen

5.1 Magnetochemie	661
5.1.1 Materie im Magnetfeld	661
5.1.2 Magnetisches Moment, Bohr'sches Magneton	663
5.1.3 Elektronenzustände in freien Atomen und Ionen, Russel-Saunders-Terme	664
5.1.4 Diamagnetismus	667
5.1.5 Paramagnetismus	667
5.1.6 Spinordnung, spontane Magnetisierung	671
5.2 Mößbauer-Spektroskopie	676
5.3 Neutronenbeugung	680
5.4 Komplexverbindungen	682
5.4.1 Aufbau und Eigenschaften von Komplexen	682
5.4.2 Nomenklatur von Komplexverbindungen	684
5.4.3 Räumlicher Bau von Komplexen, Isomerie	685
5.4.4 Stabilität und Reaktivität von Komplexen	689
5.4.5 Die Valenzbindungstheorie von Komplexen	691
5.4.6 Die Ligandenfeldtheorie	692
5.4.6.1 Oktaedrische Komplexe	692
5.4.6.2 Tetraedrische Komplexe	702
5.4.6.3 Quadratisch-planare Komplexe	704
5.4.6.4 Termdiagramme, Elektronenspektren	705

5.4.7 Molekülorbitaltheorie von Komplexen	710
5.4.8 Charge-Transfer-Spektren	714
5.5 Metallcarbonyle	715
5.5.1 Bindung	716
5.5.2 Strukturen	717
5.5.3 Darstellung	719
5.5.4 Carbonylmetallat-Anionen, Metallcarbonylhydride	721
5.5.5 Metallcarbonylhalogenide	722
5.5.6 Nitrosylcarbonyle	723
5.6 π -Komplexe mit organischen Liganden	723
5.6.1 Aromatenkomplexe	724
5.6.2 Alkenkomplexe, Alkinkomplexe	724
5.7 Fehlordnung	725
5.7.1 Korngrenzen	726
5.7.2 Versetzungen	726
5.7.3 Punktfehlordnung	727
5.7.3.1 Eigenfehlordnung in stöchiometrischen binären Ionenkristallen . .	728
5.7.3.2 Fehlordnung in nichtstöchiometrischen Verbindungen	730
5.7.4 Spezifische Defektstrukturen	731
5.7.5 Elektrische Eigenschaften von Defektstrukturen	734
5.7.5.1 Ionenleiter	734
5.7.5.2 Hopping-Halbleiter	737
5.7.5.3 Hochtemperatursupraleiter	739
5.7.6 Nanotechnologie	739
5.8 Gruppe 11	745
5.8.1 Gruppeneigenschaften	745
5.8.2 Die Elemente	746
5.8.3 Vorkommen	747
5.8.4 Darstellung	747
5.8.5 Verwendung	749
5.8.6 Kupferverbindungen	750
5.8.6.1 Kupfer(I)-Verbindungen (d^{10})	750
5.8.6.2 Kupfer(II)-Verbindungen (d^9)	752
5.8.6.3 Kupfer(III)-Verbindungen (d^8), Kupfer(IV)-Verbindungen (d^7) . .	754
5.8.7 Silberverbindungen	754
5.8.7.1 Silber(I)-Verbindungen (d^{10})	754
5.8.7.2 Silber(II)-Verbindungen (d^9)	756
5.8.7.3 Silber(III)-Verbindungen (d^8)	757
5.8.8 Goldverbindungen	757
5.8.8.1 Gold(I)-Verbindungen (d^{10})	758
5.8.8.2 Gold(III)-Verbindungen (d^8)	759
5.8.8.3 Gold(V)-Verbindungen (d^6)	760
5.9 Gruppe 12	760
5.9.1 Gruppeneigenschaften	760
5.9.2 Die Elemente	761
5.9.3 Vorkommen	762
5.9.4 Darstellung	763
5.9.5 Verwendung	763
5.9.6 Zinkverbindungen (d^{10})	764
5.9.7 Cadmiumverbindungen (d^{10})	766

5.9.8	Quecksilberverbindungen	766
5.9.8.1	Quecksilber(I)-Verbindungen	766
5.9.8.2	Quecksilber(II)-Verbindungen	768
5.10	Gruppe 3	771
5.10.1	Gruppeneigenschaften	771
5.10.2	Die Elemente	772
5.10.3	Vorkommen	772
5.10.4	Darstellung und Verwendung	772
5.10.5	Scandiumverbindungen	773
5.10.6	Yttriumverbindungen	773
5.10.7	Lanthanverbindungen	773
5.11	Die Lanthanoide	774
5.11.1	Gruppeneigenschaften	774
5.11.2	Verbindungen mit der Oxidationszahl +3	778
5.11.3	Verbindungen mit den Oxidationszahlen +2 und +4	779
5.11.4	Vorkommen	782
5.11.5	Darstellung, Verwendung	783
5.11.6	Elektrische Lichtquellen, Leuchtstoffe	784
5.12	Gruppe 4	786
5.12.1	Gruppeneigenschaften	786
5.12.2	Die Elemente	787
5.12.3	Vorkommen	788
5.12.4	Darstellung	788
5.12.5	Verwendung	790
5.12.6	Verbindungen des Titans	790
5.12.6.1	Sauerstoffverbindungen des Titans	790
5.12.6.2	Halogenverbindungen des Titans	793
5.12.6.3	Schwefelverbindungen des Titans	794
5.12.6.4	Titannitrid TiN	794
5.12.6.5	Titancarbid TiC	794
5.12.7	Verbindungen des Zirconiums und Hafniums	795
5.13	Gruppe 5	796
5.13.1	Gruppeneigenschaften	796
5.13.2	Die Elemente	797
5.13.3	Vorkommen	797
5.13.4	Darstellung	797
5.13.5	Verwendung	798
5.13.6	Verbindungen des Vanadiums	799
5.13.6.1	Sauerstoffverbindungen	799
5.13.6.2	Halogenide	801
5.13.7	Verbindungen des Niobs und Tantals	802
5.13.7.1	Sauerstoffverbindungen	802
5.13.7.2	Halogenverbindungen	804
5.14	Gruppe 6	806
5.14.1	Gruppeneigenschaften	806
5.14.2	Die Elemente	807
5.14.3	Vorkommen	807
5.14.4	Darstellung, Verwendung	807
5.14.5	Verbindungen des Chroms	809
5.14.5.1	Chrom(VI)-Verbindungen (d^0)	809
5.14.5.2	Chrom(V)-Verbindungen (d^1)	812

5.14.5.3	Chrom(IV)-Verbindungen (d^2)	812
5.14.5.4	Chrom(III)-Verbindungen (d^3)	812
5.14.5.5	Chrom(II)-Verbindungen (d^4)	814
5.14.5.6	Laser	817
5.14.6	Verbindungen des Molybdäns und Wolframs	819
5.14.6.1	Oxide	819
5.14.6.2	Isopolymolybdate, Isopolywolframate	819
5.14.6.3	Heteropolyanionen	823
5.14.6.4	Bronzen	823
5.14.6.5	Halogenide	824
5.15	Gruppe 7	827
5.15.1	Gruppeneigenschaften	827
5.15.2	Die Elemente	828
5.15.3	Vorkommen	828
5.15.4	Darstellung, Verwendung	828
5.15.5	Verbindungen des Mangans	829
5.15.5.1	Mangan(II)-Verbindungen (d^5)	829
5.15.5.2	Mangan(III)-Verbindungen (d^4)	831
5.15.5.3	Mangan(IV)-Verbindungen (d^3)	832
5.15.5.4	Mangan(V)-Verbindungen (d^2)	832
5.15.5.5	Mangan(VI)-Verbindungen (d^1)	833
5.15.5.6	Mangan(VII)-Verbindungen (d^0)	833
5.15.6	Verbindungen des Rheniums	834
5.15.6.1	Sauerstoffverbindungen	834
5.15.6.2	Sulfide	835
5.15.6.3	Halogenverbindungen	835
5.15.6.4	Hydride	837
5.16	Gruppe 8–10 Die Eisengruppe	838
5.16.1	Gruppeneigenschaften	838
5.16.2	Die Elemente	839
5.16.3	Vorkommen	840
5.16.4	Darstellung, Verwendung	841
5.16.4.1	Darstellung von metallischem Eisen	841
5.16.4.2	Herstellung von Nickel und Cobalt	847
5.16.5	Verbindungen des Eisens	850
5.16.5.1	Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen (d^6 , d^5)	850
5.16.5.2	Eisen(IV)-, Eisen(V) und Eisen(VI)-Verbindungen (d^4 , d^3 , d^2)	858
5.16.6	Verbindungen des Cobalts	859
5.16.6.1	Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Verbindungen (d^7 , d^6)	859
5.16.6.2	Cobalt(IV)- und Cobalt(V)-Verbindungen (d^5 , d^4)	863
5.16.7	Verbindungen des Nickels	863
5.16.7.1	Nickel(II)-Verbindungen (d^8)	863
5.16.7.2	Nickel(III)- und Nickel(IV)-Verbindungen (d^7 , d^6)	867
5.17	Gruppe 8–10 Die Gruppe der Platinmetalle	869
5.17.1	Gruppeneigenschaften	869
5.17.2	Die Elemente	870
5.17.3	Vorkommen	871
5.17.4	Darstellung, Verwendung	871
5.17.5	Verbindungen der Metalle der Osmiumgruppe	872
5.17.6	Verbindungen der Metalle der Iridiumgruppe	875

XVI Inhalt

5.17.7 Verbindungen der Metalle der Platingruppe	878
5.18 Die Actinoide	883
5.18.1 Gruppeneigenschaften	884
5.18.2 Verbindungen des Urans	887
Anhang 1	
Einheiten · Konstanten · Umrechnungsfaktoren	889
Anhang 2	
Relative Atommassen · Elektronenkonfigurationen · Schema zur Ermittlung der Punktgruppen von Molekülen	894
Anhang 3	
Herkunft der Elementnamen · Nobelpreise	901
Sachregister	909
Formelregister	953

1 Atombau

1.1 Der atomare Aufbau der Materie

1.1.1 Der Elementbegriff

Die Frage nach dem Wesen und dem Aufbau der Materie beschäftigte bereits die griechischen Philosophen im 6. Jh. v. Chr. (Thales, Anaximander, Anaximenes, Heraklit). Sie vermuteten, dass die Materie aus unveränderlichen, einfachsten Grundstoffen, Elementen, bestehe. Empedokles (490–430 v. Chr.) nahm an, dass die materielle Welt aus den vier Elementen Erde, Wasser, Luft und Feuer zusammengesetzt sei. Für die Alchimisten des Mittelalters galten außerdem Schwefel, Quecksilber und Salz als Elemente. Allmählich führten die experimentellen Erfahrungen zu dem von Jungius (1642) und Boyle (1661) definierten naturwissenschaftlichen Elementbegriff.

Elemente sind Substanzen, die sich nicht in andere Stoffe zerlegen lassen (Abb. 1.1).

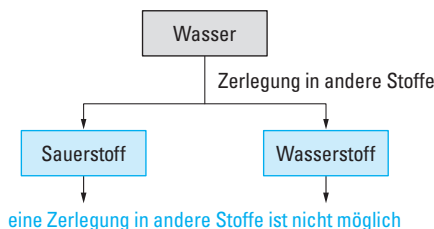


Abbildung 1.1 Wasser kann in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden. Diese beiden Stoffe besitzen völlig andere Eigenschaften als Wasser. Wasserstoff und Sauerstoff lassen sich nicht weiter in andere Stoffe zerlegen. Sie sind daher Grundstoffe, Elemente.

Die 1789 von Lavoisier veröffentlichte Elementtabelle enthielt 21 Elemente. Als Mendelejew 1869 das Periodensystem der Elemente aufstellte, waren ihm 63 Elemente bekannt. Heute kennen wir 117 Elemente (siehe dazu Legende der Abb. 1.39), 88 davon kommen in fassbarer Menge in der Natur vor.

Die Idee der Philosophen bestätigte sich also: die vielen mannigfaltigen Stoffe sind aus relativ wenigen Grundstoffen aufgebaut.

Für die Elemente wurden von Berzelius (1813) **Elementsymbole** eingeführt.

Beispiele:

Element	Elementsymbol
Sauerstoff (Oxygenium)	O
Wasserstoff (Hydrogenium)	H
Schwefel (Sulfur)	S
Eisen (Ferrum)	Fe
Kohlenstoff (Carboneum)	C

Die Elemente und Elementsymbole sind in der Tabelle 1 des Anhangs 2 enthalten.

1.1.2 Daltons Atomtheorie

Schon der griechische Philosoph Demokrit (460–371 v. Chr.) nahm an, dass die Materie aus Atomen, kleinen nicht weiter teilbaren Teilchen, aufgebaut sei. Demokrits Lehre übte einen großen Einfluss aus. So war z. B. auch der große Physiker Newton davon überzeugt, dass Atome die Grundbausteine aller Stoffe seien. Aber erst 1808 stellte Dalton eine Atomtheorie aufgrund exakter naturwissenschaftlicher Überlegungen auf. Daltons Atomtheorie verbindet den Element- und den Atombegriff wie folgt:

Chemische Elemente bestehen aus kleinsten, nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den Atomen. Alle Atome eines Elements sind einander gleich, besitzen also gleiche Masse und gleiche Gestalt. Atome verschiedener Elemente haben unterschiedliche Eigenschaften. Jedes Element besteht also aus nur einer für das Element typischen Atomsorte (Abb. 1.2).



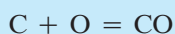
Abbildung 1.2 Eisen besteht aus untereinander gleichen Eisenatomen, Schwefel aus untereinander gleichen Schwefelatomen. Eisenatome und Schwefelatome haben verschiedene Eigenschaften, die in der Abbildung durch verschiedene Farben angedeutet sind. 1 cm^3 Materie enthält etwa 10^{23} Atome.

Chemische Verbindungen entstehen durch chemische Reaktion von Atomen verschiedener Elemente. Die Atome verbinden sich in einfachen Zahlenverhältnissen.

Chemische Reaktionen werden durch chemische Gleichungen beschrieben. Man benutzt dabei die Elementsymbole als Symbole für ein einzelnes Atom eines Elements. In Kap. 3 werden wir sehen, dass eine chemische Gleichung auch beschreibt, welche Stoffe in welchen Stoffmengenverhältnissen miteinander reagieren.

Beispiele:

Ein Kohlenstoffatom verbindet sich mit einem Sauerstoffatom zur Verbindung Kohlenstoffmonooxid:



Ein Kohlenstoffatom verbindet sich mit zwei Sauerstoffatomen zur Verbindung Kohlenstoffdioxid:



Bei jeder chemischen Reaktion erfolgt nur eine Umgruppierung der Atome, die Gesamtzahl der Atome jeder Atomsorte bleibt konstant. In einer chemischen Gleichung muss daher die Zahl der Atome jeder Sorte auf beiden Seiten der Gleichung gleich groß sein. CO und CO₂ sind die **Summenformeln** der chemischen Verbindungen Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid. Aus den Summenformeln ist das Atomverhältnis C : O der Verbindungen ersichtlich, sie liefern aber keine Information über die Struktur der Verbindungen. Strukturformeln werden in Kap. 2 behandelt.

Die Atomtheorie erklärte schlagartig einige grundlegende Gesetze chemischer Reaktionen, die bis dahin unverständlich waren.

Gesetz der Erhaltung der Masse (Lavoisier 1785). **Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Gesamtmasse der an der Reaktion beteiligten Stoffe konstant.** Nach der Atomtheorie erfolgt bei chemischen Reaktionen nur eine Umgruppierung von Atomen, bei der keine Masse verloren gehen kann.

Stöchiometrische Gesetze

Gesetz der konstanten Proportionen (Proust 1799). **Eine chemische Verbindung bildet sich immer aus konstanten Massenverhältnissen der Elemente.**

Beispiel:

1 g Kohlenstoff verbindet sich immer mit 1,333 g Sauerstoff zu Kohlenstoffmonooxid, aber nicht mit davon abweichenden Mengen, z. B. 1,5 g oder 2,3 g Sauerstoff.

Gesetz der multiplen Proportionen (Dalton 1803). **Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander, dann stehen die Massen desselben Elements zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.**

Beispiel:

1 g Kohlenstoff reagiert mit 1 · 1,333 g Sauerstoff zu Kohlenstoffmonooxid
1 g Kohlenstoff reagiert mit 2 · 1,333 g = 2,666 g Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid

Die Massen von Kohlenstoff stehen im Verhältnis 1:1, die Massen von Sauerstoff im Verhältnis 1:2. Nach der Atomtheorie bildet sich Kohlenstoffmonooxid nach

der Gleichung $C + O = CO$. Da alle Kohlenstoffatome untereinander und alle Sauerstoffatome untereinander die gleiche Masse haben, erklärt die Reaktionsgleichung das Gesetz der konstanten Proportionen. Kohlenstoffdioxid entsteht nach der Reaktionsgleichung $C + 2O = CO_2$. Aus den beiden Reaktionsgleichungen folgt für Sauerstoff das Atomverhältnis 1 : 2 und damit auch das Massenverhältnis 1 : 2.

1.2 Der Atomaufbau

1.2.1 Elementarteilchen, Atomkern, Atomhülle

Die Existenz von Atomen ist heute ein gesicherter Tatbestand. Zu Beginn des Jahrhunderts erkannte man aber, dass Atome nicht die kleinsten Bausteine der Materie sind, sondern dass sie aus noch kleineren Teilchen, den sogenannten Elementarteilchen, aufgebaut sind. Erste Modelle über den Atomaufbau stammen von Rutherford (1911) und Bohr (1913).

Man nahm zunächst an: **Elementarteilchen sind kleinste Bausteine der Materie, die nicht aus noch kleineren Einheiten zusammengesetzt sind. Sie sind aber ineinander umwandelbar, also keine Grundbausteine im Sinne unveränderlicher Teilchen.** Man kennt gegenwärtig einige Hundert Elementarteilchen. Für die Diskussion des Atombaus sind nur einige wenige von Bedeutung. Später erkannte man aber, dass noch einfachere Grundbausteine existieren. Protonen und Neutronen z. B. werden aus Quarks aufgebaut.

Die Atome bestehen aus drei Elementarteilchen: **Elektronen, Protonen, Neutronen**. Sie unterscheiden sich durch ihre Masse und ihre elektrische Ladung (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1 Eigenschaften von Elementarteilchen

Elementarteilchen	Elektron	Proton	Neutron
Symbol	e	p	n
Masse	$0,9109 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$	$1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
	$5,4859 \cdot 10^{-4} \text{ u}$	$1,007277 \text{ u}$	$1,008665 \text{ u}$
	leicht	schwer, nahezu gleiche Masse	
Ladung	$-e$ negative Elementarladung	$+e$ positive Elementarladung	keine Ladung neutral

Das Neutron ist ein ungeladenes, elektrisch neutrales Teilchen. Das Proton trägt eine positive, das Elektron eine negative Elementarladung.

Die **Elementarladung** ist die bislang kleinste beobachtete elektrische Ladung. Sie beträgt

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

e wird daher auch als **elektrisches Elementarquantum** bezeichnet. **Alle auftretenden Ladungsmengen können immer nur ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung sein.**

Protonen und Neutronen sind schwere Teilchen. Sie besitzen annähernd die gleiche Masse. Das Elektron ist ein leichtes Teilchen, es besitzt ungefähr $\frac{1}{1800}$ der Protonen- bzw. Neutronenmasse.

Atommassen gibt man in atomaren Masseneinheiten an. **Eine atomare Masseneinheit (u) ist definiert als $\frac{1}{12}$ der Masse eines Atoms des Kohlenstoffnuklids ^{12}C** (zum Begriff des Nuklids vgl. Abschn. 1.2.2).

$$\text{Masse eines Atoms } ^{12}_6\text{C} = 12 \text{ u}$$

$$1 \text{ u} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Die Größe der atomaren Masseneinheit ist so gewählt, dass die Masse eines Protons bzw. Neutrons ungefähr 1 u beträgt.

Atome sind annähernd kugelförmig mit einem Radius von der Größenordnung 10^{-10} m . Ein cm^3 Materie enthält daher ungefähr 10^{23} Atome. Man unterscheidet zwei Bereiche des Atoms, den Kern und die Hülle (Abb. 1.3).

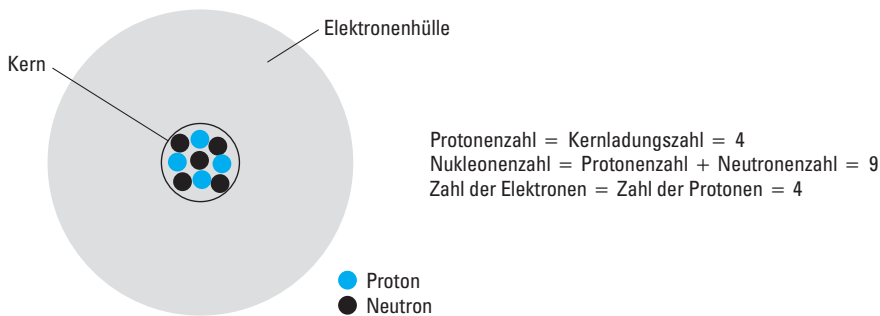


Abbildung 1.3 Schematische Darstellung eines Atoms. Die Neutronen und Protonen sind im Atomkern konzentriert. Der Atomkern hat einen Durchmesser von $10^{-14} - 10^{-15} \text{ m}$. Er enthält praktisch die Gesamtmasse des Atoms. Bei richtigem Maßstab würde bei einem Kernradius von 10^{-3} m der Radius des Atoms 10 m betragen. Nahezu der Gesamttraum des Atoms steht für die Elektronen zur Verfügung. Wie die Elektronen in der Hülle verteilt sind, wird später behandelt.

Die Protonen und Neutronen sind im Zentrum des Atoms konzentriert. Sie bilden den positiv geladenen Atomkern. Protonen und Neutronen werden daher als **Nukleonen** (Kernteilchen) bezeichnet. Atomkerne sind nahezu kugelförmig, ihre Radien sind von der Größenordnung $10^{-14} - 10^{-15} \text{ m}$. **Der im Vergleich zum Gesamtatom sehr kleine Atomkern enthält fast die gesamte Masse des Atoms.**

Die Protonenzahl (Symbol Z) bestimmt die Größe der positiven Ladung des Kerns. Sie wird auch Kernladungszahl genannt.

$$\text{Protonenzahl} = \text{Kernladungszahl}$$

Die Gesamtanzahl der Protonen und Neutronen bestimmt die Masse des Atoms. Sie wird Nukleonenzahl (Symbol A) genannt. Die ältere Bezeichnung Massenzahl soll nicht mehr verwendet werden.

$$\text{Nukleonenzahl} = \text{Protonenzahl} + \text{Neutronenzahl}$$

Die Elektronen sind als negativ geladene Elektronenhülle um den zentralen Kern angeordnet. Fast das gesamte Volumen des Atoms wird von der Hülle eingenommen. Die Struktur der Elektronenhülle ist ausschlaggebend für das chemische Verhalten der Atome. Sie wird eingehend im Abschn. 1.4 behandelt.

Atome sind elektrisch neutral, folglich gilt für jedes Atom

$$\text{Protonenzahl} = \text{Elektronenzahl}$$

Das Kernmodell wurde 1911 von Rutherford entwickelt. Er bestrahlte dünne Goldfolien mit α -Strahlen (zweifach positiv geladene Heliumkerne; vgl. Abschn. 1.3.1). Die meisten durchdrangen unbeeinflusst die Metallfolien, nur wenige wurden stark abgelenkt. Die Materieschicht konnte also nicht aus dichtgepackten massiven Atomen aufgebaut sein. Die mathematische Auswertung ergab, dass die Ablenkung durch kleine, im Vergleich zu ihrer Größe weit voneinander entfernte, positiv geladene Zentren bewirkt wird.

1.2.2 Chemische Elemente, Isotope, Atommassen

In der Daltonschen Atomtheorie wurde postuliert, dass jedes chemische Element aus einer einzigen Atomsorte besteht. Mit der Erforschung des Atomaufbaus stellte sich jedoch heraus, dass es sehr viel mehr Atomsorten als Elemente gibt. Die meisten Elemente bestehen nämlich nicht aus identischen Atomen, sondern aus einem Gemisch von Atomen, die sich in der Zusammensetzung der Atomkerne unterscheiden.

Das Element Wasserstoff z. B. besteht aus drei Atomsorten (Abb. 1.4). Alle Wasserstoffatome besitzen ein Proton und ein Elektron, die Anzahl der Neutronen ist unterschiedlich, sie beträgt null, eins oder zwei.

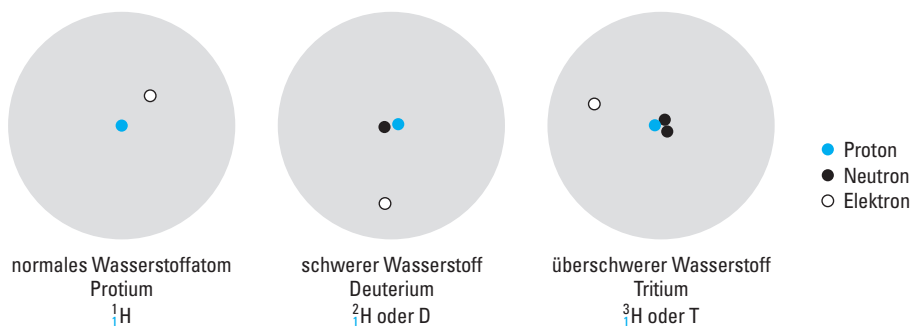


Abbildung 1.4 Atomarten des Wasserstoffs. Alle Wasserstoffatome besitzen ein Proton und ein Elektron. Die Neutronenzahl ist unterschiedlich, sie beträgt null, eins oder zwei. Die Atomarten eines Elementes heißen Isotope. Wasserstoff besteht aus drei Isotopen. Isotope haben die gleiche Elektronenhülle.

Ein chemisches Element besteht aus Atomen mit gleicher Protonenzahl (Kernladungszahl), die Neutronenzahl kann unterschiedlich sein.

Die für jedes Element charakteristische Protonenzahl wird als Ordnungszahl (Z) bezeichnet. Für die Elemente bis $Z = 116$ ist die Folge der Protonenzahlen lückenlos (vgl. S. 60).

Atome mit gleicher Protonenzahl verhalten sich chemisch gleich, da sie die gleiche Elektronenzahl und auch die für das chemische Verhalten entscheidende gleiche Struktur der Elektronenhülle besitzen. Die Kerne erfahren bei chemischen Reaktionen keine Veränderungen.

Eine durch Protonenzahl und Neutronenzahl charakterisierte Atomsorte bezeichnet man als Nuklid. Für die Nuklide und Elementarteilchen benutzt man die folgenden Schreibweisen:

$$\begin{array}{c} \text{Nukleonenzahl} \\ \text{Protonenzahl} \end{array} \text{Elementsymbol} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{Nukleonenzahl} \\ \text{Protonenzahl} \end{array} \text{Elementsymbol}$$

Protonenzahl = Kernladungszahl

Neutronenzahl = Nukleonenzahl – Protonenzahl

Beispiele:

Nuklide des Elements Wasserstoff: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$ oder ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$
 Nuklide des Elements Kohlenstoff: ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{14}_6\text{C}$ oder ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{14}_6\text{C}$
 Neutron: ${}^1_0\text{n}$ oder einfacher n
 Proton: ${}^1_1\text{H}$ oder einfacher p
 Elektron: ${}^0_{-1}\text{e}$ oder einfacher e

Die natürlich vorkommenden Nuklide der ersten 10 Elemente sind in der Tabelle 1.2 aufgeführt.

Es gibt insgesamt 340 natürlich vorkommende Nuklide. Davon sind 270 stabil und 70 radioaktiv (vgl. Abschn. 1.3.1).

Nuklide mit gleicher Protonenzahl, aber verschiedener Neutronenzahl heißen Isotope.

Beispiele:

Isotope des Elements Wasserstoff: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$
 Isotope des Elements Stickstoff: ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{15}_7\text{N}$

Die meisten Elemente sind Mischelemente. Sie bestehen aus mehreren Isotopen, die in sehr unterschiedlicher Häufigkeit vorkommen (vgl. Tabelle 1.2).

Eine Reihe von Elementen (z. B. Beryllium, Fluor, Natrium) sind Reinelemente. Sie bestehen in ihren natürlichen Vorkommen aus nur einer Nuklidsorte (vgl. Tabelle 1.2).

Isobare nennt man Nuklide mit gleicher Nukleonenzahl, aber verschiedener Protonenzahl.

Beispiel:

${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{14}_7\text{N}$

Tabelle 1.2 Nuklide der ersten zehn Elemente

Ord- nungs- zahl = Kern- ladungs- zahl	Element	Nuklid- symbol	Pro- tonen- bzw. Elekt- ronen- zahl	Neu- tronen- zahl	Nukle- onen- zahl	Nuklid- masse in u	Atomzahl- anteil (Isotopen- häufig- keit) in %	Mittlere Atom- masse in u
1	Wasserstoff H	^1H	1	0	1	1,007825	99,985	1,00794
		^2H	1	1	2	2,01410	0,015	
		^3H	1	2	3		Spuren	
2	Helium He	^3He	2	1	3	3,01603	0,00013	4,00260
		^4He	2	2	4	4,00260	99,99987	
3	Lithium Li	^6Li	3	3	6	6,01512	7,42	6,941
		^7Li	3	4	7	7,01600	92,58	
4	Beryllium Be	^9Be	4	5	9	9,01218	100,0	9,01218
5	Bor B	^{10}B	5	5	10	10,01294	19,78	10,811
		^{11}B	5	6	11	11,00931	80,22	
6	Kohlenstoff C	^{12}C	6	6	12	12	98,89	12,011
		^{13}C	6	7	13	13,00335	1,11	
		^{14}C	6	8	14		Spuren	
7	Stickstoff N	^{14}N	7	7	14	14,00307	99,63	14,00674
		^{15}N	7	8	15	15,00011	0,36	
8	Sauerstoff O	^{16}O	8	8	16	15,99491	99,759	15,9994
		^{17}O	8	9	17	16,99913	0,037	
		^{18}O	8	10	18	17,99916	0,204	
9	Fluor F	^{19}F	9	10	19	18,99840	100	18,99840
10	Neon Ne	^{20}Ne	10	10	20	19,99244	90,92	20,1797
		^{21}Ne	10	11	21	20,99395	0,26	
		^{22}Ne	10	12	22	21,99138	8,82	

Der Zahlenwert der mittleren Atommasse in u ist gleich der relativen Atommasse A_r .

Die Atommasse eines Elements erhält man aus den Atommassen der Isotope unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit.

Die relative Atommasse A_r eines Elements X ist auf $\frac{1}{12}$ der Atommasse des Nuklids ^{12}C bezogen

$$A_r(\text{X}) = \frac{\text{mittlere Atommasse von X}}{\frac{1}{12} (\text{Nuklidmasse von } ^{12}\text{C})}$$

Die Zahlenwerte von A_r sind identisch mit den Zahlenwerten für die Atommassen, gemessen in der atomaren Masseneinheit u. Die relativen Atommassen der Elemente sind in der Tabelle 1 des Anhangs 2 angegeben.

Die Atommasse eines Elements ist nahezu ganzzahlig, wenn die Häufigkeit eines Isotops sehr überwiegt (vgl. Tabelle 1.2). Für die Anzahl auftretender Isotope gibt es keine Gesetzmäßigkeit, jedoch wächst mit steigender Ordnungszahl die Anzahl der Isotope, und bei Elementen mit gerader Ordnungszahl treten mehr Isotope auf. Das Verhältnis Neutronenzahl : Protonenzahl wächst mit steigender Ordnungszahl von 1 auf etwa 1,5 an. Es ist ein immer größerer Neutronenüberschuss notwendig, damit die Nuklide stabil sind.

Kerne mit 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 Neutronen oder Protonen (magische Nukleonenzahlen) sind besonders stabil. Bei ihnen tritt eine erhöhte Anzahl stabiler Nuklide auf; den Rekord hält Zinn ($Z = 50$) mit 10 stabilen Isotopen. Stabile Endprodukte der radioaktiven Zerfallsreihen (vgl. Tabelle 1.3) z.B. sind Nuklide mit den magischen Nukleonenzahlen 82 und 126. Die Nuklide ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$ zeigen auffällig große kosmische Häufigkeiten (vgl. Abb. 1.12). Eine Erklärung liefert das Schalenmodell. Den magischen Zahlen entsprechen energetisch bevorzugte Nukleonenschalen. Daher ist bei diesen Nukliden auch die Neigung zur Neutronenaufnahme gering (kleiner Neutroneneinfangquerschnitt).

Eine Isotopentrennung gelingt unter Ausnutzung der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Isotope, die durch ihre unterschiedlichen Isotopenmassen zustande kommen. (Zum Beispiel durch Diffusion, Thermodiffusion, Zentrifugieren).

Zum Isotopennachweis benutzt man das [Massenspektrometer](#). Gasförmige Teilchen werden ionisiert und im elektrischen Feld beschleunigt. Durch Ablenkung in einem elektrischen und anschließend in einem magnetischen Feld erreicht man, dass nur Teilchen mit gleicher spezifischer Ladung (Quotient aus Ladung und Masse) an eine bestimmte Stelle gelangen und dort nachgewiesen werden können. Die Teilchen werden also nach ihrer Masse getrennt, man erhält ein Massenspektrum. Die Massenspektrometrie dient nicht nur zur Bestimmung der Anzahl, Häufigkeit und Atommasse (Genauigkeit bis 10^{-6} u) von Isotopen, sondern auch zur Ermittlung von Spurenverunreinigungen, zur Analyse von Verbindungsgemischen, zur Aufklärung von Molekülstrukturen und Reaktionsmechanismen. Die Isotopenanalyse ist auch geeignet für Altersbestimmungen (s. S. 18), zur Herkunftsbestimmung archäologischer Proben und neuerdings zur Lebensmittelüberwachung. Die mittleren Isotopenverhältnisse der Elemente in Lebensmitteln (Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel) hängen von ihrer geographischen, klimatischen, botanischen und (bio-)chemischen Entstehung ab. Daher wird die Isotopenanalyse zur Überprüfung der Herkunft und zum Nachweis von Fälschungen verwendet. Dazu bestimmt werden z. B. die Isotope ${}^2\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$ und ${}^{18}\text{O}$.

1.2.3 Massendefekt, Äquivalenz von Masse und Energie

Ein ${}^4_2\text{He}$ -Kern ist aus zwei Protonen und zwei Neutronen aufgebaut. Addiert man die Massen dieser Bausteine, erhält man als Summe 4,0319 u. Der ${}^4_2\text{He}$ -Kern hat

jedoch nur eine Masse von 4,0015 u, er ist also um 0,030 u leichter als die Summe seiner Bausteine. Dieser Massenverlust wird als Massendefekt bezeichnet. Massendefekt tritt bei allen Nukliden auf.

Die Masse eines Nuklids ist stets kleiner als die Summe der Massen seiner Bausteine.

Der Massendefekt kann durch das Einstein'sche Gesetz der Äquivalenz von Masse und Energie

$$E = mc^2$$

gedeutet werden. Es bedeuten E Energie, m Masse und c Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum. c ist eine fundamentale Naturkonstante, ihr Wert beträgt

$$c = 2,99793 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

Das Gesetz besagt, dass Masse in Energie umwandelbar ist und umgekehrt. Einer atomaren Masseneinheit entspricht die Energie von $931 \cdot 10^6 \text{ eV} = 931 \text{ MeV}$.

$$1 \text{ u} \triangleq 931 \text{ MeV}.$$

Der Zusammenhalt der Nukleonen im Kern wird durch die sogenannten Kernkräfte bewirkt. **Bei der Vereinigung von Neutronen und Protonen zu einem Kern wird Kernbindungsenergie frei. Der Energieabnahme des Kerns äquivalent ist eine Massenabnahme.** Wollte man umgekehrt den Kern in seine Bestandteile zerlegen, dann müsste man eine dem Massendefekt äquivalente Energie zuführen (Abb. 1.5). Die Kernbindungsenergie des He-Kerns beträgt 28,3 MeV, der äquivalente Massendefekt 0,03 u. Dividiert man die Gesamtbindungsenergie durch die Anzahl der Kernbausteine, so erhält man eine durchschnittliche Kernbindungsenergie pro Nukleon. Für ${}^4_2\text{He}$ beträgt sie $28,3 \text{ MeV}/4 = 7,1 \text{ MeV}$.

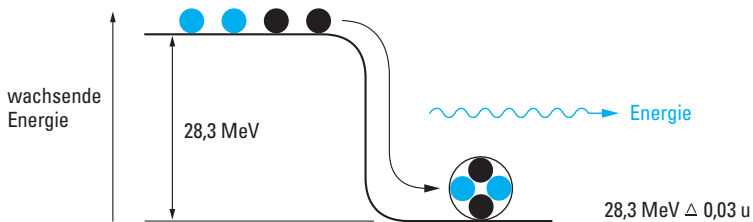


Abbildung 1.5 Zwei Protonen und zwei Neutronen gehen bei der Bildung eines He-Kerns in einen energieärmeren, stabileren Zustand über. Dabei wird die Kernbindungsenergie von 28,3 MeV frei. Gekoppelt mit der Energieabnahme des Kerns von 28,3 MeV ist eine Massenabnahme von 0,03 u.

Abb. 1.6 zeigt den Massendefekt und die Kernbindungsenergie pro Nukleon mit zunehmender Nukleonenzahl der Nuklide. Ein Maximum tritt bei den Elementen Fe, Co, Ni auf. Erhöht sind die Werte bei den leichten Nukliden ${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$ und ${}^{16}\text{O}$. Durchschnittlich beträgt die Kernbindungsenergie pro Nukleon 8 MeV, der Massendefekt 0,0085 u. Freie Nukleonen haben im Mittel eine Masse von ca. 1,008 u, im Kern gebundene Nukleonen haben aufgrund des Massendefekts im Mittel eine Masse von 1,000 u, daher sind die Nuklidmassen annähernd ganzzahlig (vgl. Tabelle 1.2).

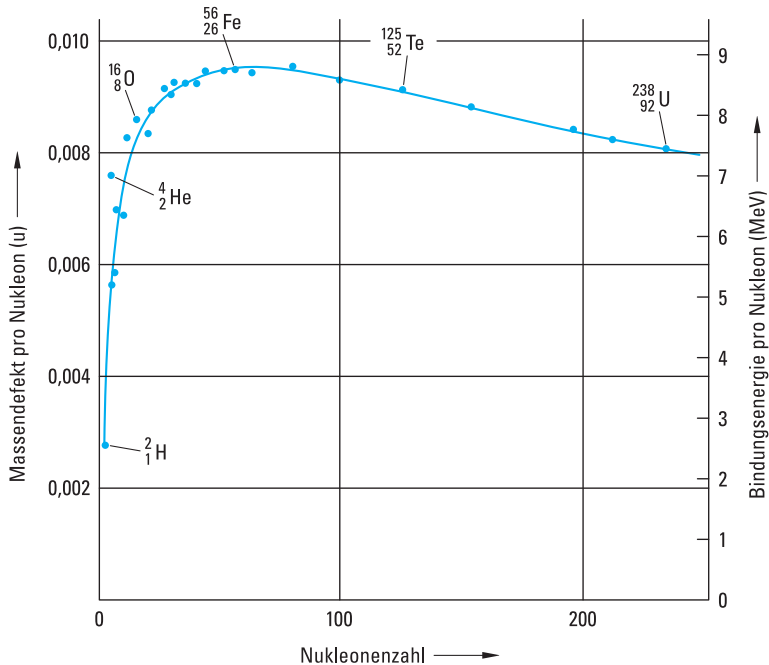


Abbildung 1.6 Die Kernbindungsenergie pro Nukleon für Kerne verschiedener Massen beträgt durchschnittlich 8 MeV, sie durchläuft bei den Nukleonenzahlen um 60 ein Maximum, Kerne dieser Nukleonenzahlen sind besonders stabile Kerne. Die unterschiedliche Stabilität der Kerne spielt bei der Gewinnung der Kernenergie (vgl. Abschn. 1.3.3) und bei der Entstehung der Elemente (vgl. Abschn. 1.3.4) eine wichtige Rolle. Der durchschnittliche Massenverlust der Nukleonen durch ihre Bindung im Kern beträgt 0,0085 u, die durchschnittliche Masse eines gebundenen Nukleons beträgt daher 1,000 u.

1.3 Kernreaktionen

Bei chemischen Reaktionen finden Veränderungen in der Elektronenhülle statt, die Kerne bleiben unverändert. Da der Energieumsatz nur einige eV beträgt, gilt das Gesetz der Erhaltung der Masse, die Massenänderungen sind experimentell nicht erfassbar.

Bei Kernreaktionen ist die Veränderung des Atomkerns entscheidend, die Elektronenhülle spielt keine Rolle. Der Energieumsatz ist etwa 10^6 mal größer als bei chemischen Reaktionen. Als Folge davon treten messbare Massenänderungen auf, und es gilt das Masse-Energie-Äquivalenzprinzip.

Beispiel:

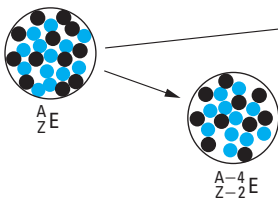
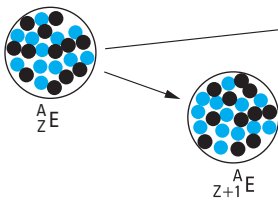
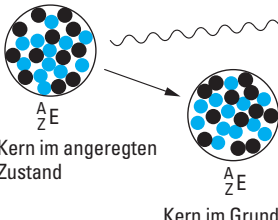
Bei der Bildung eines He-Kerns erfolgt eine Energieabgabe von 28,3 MeV, dies entspricht einer Massenabnahme von 0,03 u. Für 1 mol gebildete ^4_2He -Kerne, das sind $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen (vgl. Abschn. 3.1), beträgt die Massenabnahme 0,03 g. Ist bei einer chemischen Reaktion die Energieänderung 10 eV, dann erfolgt pro Mol nur eine Massenänderung von 10^{-8} g.

1.3.1 Radioaktivität

1896 entdeckte Becquerel, dass Uranverbindungen spontan Strahlen aussenden. Er nannte diese Erscheinung Radioaktivität. 1898 wurde von Pierre und Marie Curie in der Pechblende, einem Uranerz, das radioaktive Element Radium entdeckt und daraus isoliert. 1903 erkannten Rutherford und Soddy, dass die Radioaktivität auf einen Zerfall der Atomkerne zurückzuführen ist und die radioaktiven Strahlen Zerfallsprodukte der instabilen Atomkerne sind.

Instabile Nuklide wandeln sich durch Ausstoßung von Elementarteilchen oder kleinen Kernbruchstücken in andere Nuklide um. Diese spontane Kernumwandlung wird als radioaktiver Zerfall bezeichnet.

Instabil sind hauptsächlich schwere Kerne, die mehr als 83 Protonen enthalten. Bei den natürlichen radioaktiven Nukliden werden vom Atomkern drei Strahlungsarten emittiert (Abb. 1.7).

Kernumwandlung	Teilchen der Strahlung	Bezeichnung der Strahlung	Eigenschaften der Strahlungsteilchen		
			Kernladungszahl	Nukleonenzahl	Durchdringungsfähigkeit
 $A_Z E$ $A-4_{Z-2} E$	He-Kerne	α -Strahlung	+2	4	gering
 $A_Z E$ $A_{Z+1} E$	$\ominus$ Elektronen	β -Strahlung	-1	0	mittel
 $A_Z E$ $A_Z E$ Kern im angeregten Zustand Kern im Grundzustand	Photonen (elektromagnet. Wellen)	γ -Strahlung	0	0	groß

● Proton ● Neutron

Abbildung 1.7 Natürliche Radioaktivität. Schwere Kerne mit mehr als 83 Protonen sind instabil. Sie wandeln sich durch Aussendung von Strahlung in stabile Kerne um. Bei natürlichen radioaktiven Stoffen treten drei verschiedenartige Strahlungen auf. Vom Kern werden entweder α -Teilchen, Elektronen oder elektromagnetische Wellen ausgesandt. Die spontane Kernumwandlung wird als radioaktiver Zerfall bezeichnet.

α -Strahlung. Sie besteht aus ${}^4_2\text{He}$ -Teilchen (Heliumkerne).

β -Strahlung. Sie besteht aus Elektronen.

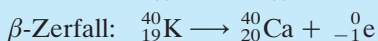
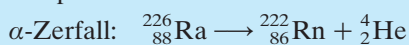
γ -Strahlung. Dabei handelt es sich um eine energiereiche elektromagnetische Strahlung.

Reichweite und Durchdringungsfähigkeit der Strahlungen nehmen in der Reihenfolge α , β , γ stark zu.

Reichweite in Luft: α -Strahlung 3,5 cm, β -Strahlung 4 m. γ -Strahlung wird nur von Stoffen hoher Dichte absorbiert, z. B. von Blei der Dicke mehrerer cm.

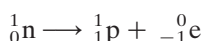
Kernprozesse können mit Hilfe von **Kernreaktionsgleichungen** formuliert werden.

Beispiele:



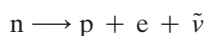
Die Summe der Nukleonenzahlen und die Summe der Kernladungen (Protonenzahl) müssen auf beiden Seiten einer Kernreaktionsgleichung gleich sein.

Die beim β -Zerfall emittierten Elektronen stammen nicht aus der Elektronenhülle, sondern aus dem Kern. Im Kern wird ein Neutron in ein Proton und ein Elektron umgewandelt, das Elektron wird aus dem Kern herausgeschleudert, das Proton verbleibt im Kern.



Der radioaktive Zerfall ist mit einem Massendefekt verbunden. Die der Massenabnahme äquivalente Energie wird von den emittierten Teilchen als kinetische Energie aufgenommen. Beim α -Zerfall von ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ beträgt der Massendefekt 0,005 u, das α -Teilchen erhält die kinetische Energie von 4,78 MeV.

Im Gegensatz dazu haben bei einem β -Zerfall die emittierten Elektronen keine scharfe Energie, sondern kontinuierliche Energiewerte bis zu einer Grenzenenergie, die dem Massendefekt entspricht. Da dies den Energieerhaltungssatz verletzt, postulierte Pauli 1930, dass beim β -Zerfall zusammen mit dem Elektron ein weiteres Teilchen entsteht, das keine Ladung und Ruhemasse besitzt, das Antineutrino $\bar{\nu}$ (Antiteilchen s. Abschn. 1.3.2).



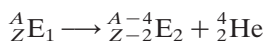
Der Energieerhaltungssatz fordert, dass die Summe der Energien des Elektrons und des Antineutrinos konstant ist.

Kernreaktionen können in der **Nebelkammer** sichtbar gemacht werden. Sie enthält übersättigten Alkoholdampf oder Wasserdampf, und auf der Bahn eines Kernteilchens entsteht ein „Kondensstreifen“, da es durch Zusammenstöße mit Gasmolekülen Ionen erzeugt, die als Kondensationskeime wirken.

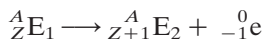
Radioaktive Verschiebungssätze

Die Beispiele zeigen, dass beim radioaktiven Zerfall **Elementumwandlungen** auftreten.

Beim α -Zerfall entstehen Elemente mit um zwei verringerter Protonenzahl (Kernladungszahl) Z und um vier verkleinerter Nukleonenzahl A .



Beim β -Zerfall entstehen Elemente mit einer um eins erhöhten Protonenzahl, die Nukleonenzahl ändert sich nicht.



Der γ -Zerfall führt zu keiner Änderung der Protonenzahl und der Nukleonenzahl, also zu keiner Elementumwandlung, sondern nur zu einer Änderung des Energiezustandes des Atomkerns. Befindet sich ein Kern in einem angeregten, energiereichen Zustand, so kann er durch Abgabe eines γ -Quants (vgl. Gl. 1.22) einen energieärmeren Zustand erreichen.

Das bei einer radioaktiven Umwandlung entstehende Element ist meist ebenfalls radioaktiv und zerfällt weiter, so dass **Zerfallsreihen** entstehen. Am Ende einer Zerfallsreihe steht ein stabiles Nuklid. Die Glieder einer Zerfallsreihe besitzen aufgrund der Verschiebungssätze entweder die gleiche Nukleonenzahl (β -Zerfall) oder die Nukleonenzahlen unterscheiden sich um vier (α -Zerfall). Es sind daher vier verschiedene Zerfallsreihen möglich, deren Glieder die Nukleonenzahlen $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$ und $4n + 3$ besitzen (Tabelle 1.3). Die in der Natur vorhandenen schweren, radioaktiven Nuklide sind Glieder einer der Zerfallsreihen.

Tabelle 1.3 Radioaktive Zerfallsreihen

Zerfallsreihe	Nukleonen- zahlen	Ausgangs- nuklid	Stabiles Endprodukt	Abgegebene α	Teilchen β
Thoriumreihe	$4n$	${}^{232}_{90}\text{Th}$	${}^{208}_{82}\text{Pb}$	6	4
Neptuniumreihe	$4n + 1$	${}^{237}_{93}\text{Np}$	${}^{209}_{83}\text{Bi}$	7	4
Uran-Radium-Reihe	$4n + 2$	${}^{238}_{92}\text{U}$	${}^{206}_{82}\text{Pb}$	8	6
Actinium-Uran-Reihe	$4n + 3$	${}^{235}_{92}\text{U}$	${}^{207}_{82}\text{Pb}$	7	4

Die Neptuniumreihe kommt in der Natur nicht vor (vgl. S. 19). Sie wurde erst nach der Darstellung von künstlichem Neptunium aufgefunden. Die einzelnen Glieder der Uran-Radium-Reihe zeigt Tabelle 1.4.

Außer bei den schweren Elementen tritt natürliche Radioaktivität auch bei einigen leichten Elementen auf, z. B. bei den Nukliden ${}^3_1\text{H}$, ${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{87}_{37}\text{Rb}$. Bei diesen Nukliden tritt nur β -Strahlung auf.

Aktivität, Energiedosis, Äquivalentdosis

Die Aktivität A einer radioaktiven Substanz ist definiert als Anzahl der Strahlungsemissionsakte durch Zeit. Ihre SI-Einheit ist das Becquerel (Bq). 1 Becquerel ist die Aktivität einer radioaktiven Substanzportion, in der im Mittel genau ein Strahlungsemissionsakt je Sekunde stattfindet.

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Die früher übliche Einheit war das Curie (Ci; 1 g Radium hat die Aktivität 1 Ci).

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} = 37 \text{ GBq}$$

Die Energiedosis D ist die einem Körper durch ionisierende Strahlung zugeführte massenbezogene Energie. Die SI-Einheit ist das Gray (Gy).

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ Jkg}^{-1}$$

Für die Strahlenwirkung muss die medizinisch-biologische Wirksamkeit (MBW) durch einen Bewertungsfaktor q berücksichtigt werden.

Strahlungsart	Bewertungsfaktor q
Röntgen-Strahlen, γ -Strahlen	1
β -Strahlen	1
Protonen	5
Neutronen unbekannter Energie	10
α -Strahlen, schwere Ionen	20

Durch Multiplikation der Energiedosis mit dem Bewertungsfaktor der Strahlung erhält man die Äquivalentdosis D_q mit der SI-Einheit Sievert (Sv): $D_q = q \cdot D$.

Die max. tolerierbare Strahlenbelastung beträgt für beruflich strahlenexponierte Personen 20 mSv/Jahr. Die Belastung durch natürliche Radioaktivität beträgt in Deutschland im Mittel 2,2 mSv/Jahr. Fast die gesamte zivilisatorische Strahlenbelastung von ca. 1,9 mSv/Jahr stammt aus medizinischer Anwendung. Die Einheiten Rad (rd) für die Energiedosis und Rem (rem) für die Äquivalentdosis sind nicht mehr zugelassen (vgl. Anhang 1).

Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit

Der radioaktive Zerfall kann nicht beeinflusst werden. Der Kernzerfall erfolgt völlig spontan und rein statistisch. Dies bedeutet, dass pro Zeiteinheit immer der gleiche Anteil der vorhandenen Kerne zerfällt. Die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenen Kerne $-\frac{dN}{dt}$ ist also proportional der Gesamtanzahl radioaktiver Kerne N und einer für jede instabile Nuklidsorte typischen Zerfallskonstante λ

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1.1)$$

Durch Integration erhält man

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = - \int_0^t \lambda dt \quad (1.2)$$

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = \lambda t \quad (1.3)$$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.4)$$

N_0 ist die Anzahl der radioaktiven Kerne zur Zeit $t = 0$, N_t die Anzahl der noch nicht zerfallenen Kerne zur Zeit t . N_t nimmt mit der Zeit exponentiell ab (vgl. Abb. 1.8). Der radioaktive Zerfall ist ein Beispiel für eine Reaktion 1. Ordnung (s. Abschn. 3.6).

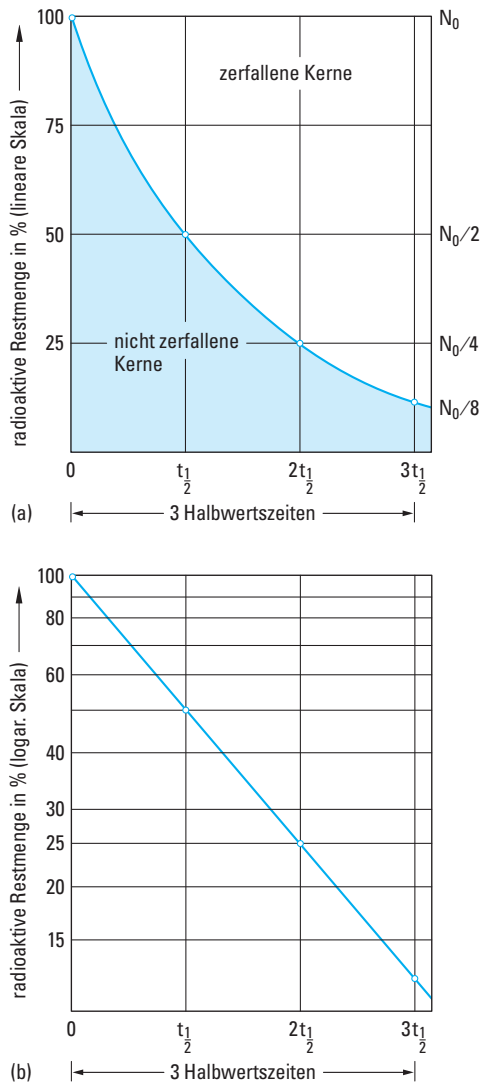


Abbildung 1.8 Graphische Wiedergabe des Zerfalls einer radioaktiven Substanz in a) linearer b) logarithmischer Darstellung. Der Zerfall erfolgt nach einer Exponentialfunktion (Gleichung 1.4). Radium hat eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 1600$ Jahre. Sind zur Zeit $t = 0$ 10^{22} Ra-Atome vorhanden, dann sind nach Ablauf der 1. Halbwertszeit $0,5 \cdot 10^{22}$ Ra-Atome zerfallen. Von den noch vorhandenen $0,5 \cdot 10^{22}$ Ra-Atomen zerfällt in der 2. Halbwertszeit wieder die Hälfte. Nach Ablauf von zwei Halbwertszeiten $2 \cdot t_{1/2} = 3200$ Jahre sind $0,25 \cdot 10^{22}$ Ra-Atome, also 25%, noch nicht zerfallen.

Als Maß für die Stabilität eines instabilen Nuklids wird die **Halbwertszeit** $t_{1/2}$ benutzt. Es ist die Zeit, während der die Hälfte eines radioaktiven Stoffes zerfallen ist (Abb. 1.8).

$$N_{t_{1/2}} = \frac{N_0}{2} \quad (1.5)$$

Die Kombination von Gl. (1.3) mit Gl. (1.5) ergibt

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (1.6)$$

Die Halbwertszeit ist für jede instabile Nuklidsorte eine charakteristische Konstante.

Die Halbwertszeiten liegen zwischen 10^{-9} Sekunden und 10^{14} Jahren (s. z. B. Tabelle 1.4).

Radioaktives Gleichgewicht

In einer Zerfallsreihe existiert zwischen einem Mutternuklid und seinem Tochternuklid ein radioaktives Gleichgewicht. Die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Kerne des Mutternuklids 1

$$-\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 N_1$$

ist natürlich gleich der Anzahl der gebildeten Kerne des Tochternuklids 2. Für die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Kerne des Tochternuklids 2 gilt

$$-\frac{dN_2}{dt} = \lambda_2 N_2$$

Zu Beginn des radioaktiven Zerfalls ist die Bildungsgeschwindigkeit der Kerne 2 größer als ihre Zerfallsgeschwindigkeit. Mit wachsender Anzahl der Kerne 2 nimmt ihre Zerfallsgeschwindigkeit zu. Schließlich wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, für den gilt

$$\begin{array}{l} \text{Bildungsgeschwindigkeit} = \text{Zerfallsgeschwindigkeit} \\ \text{der Kerne 2} \qquad \qquad \qquad \text{der Kerne 2} \end{array}$$

$$-\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt}$$

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$$

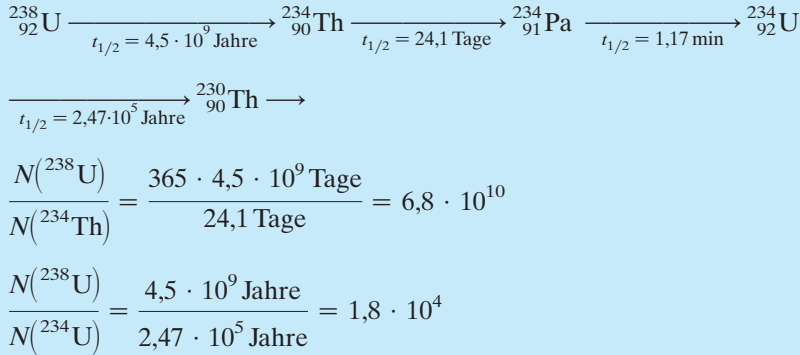
und bei Berücksichtigung von Gl. (1.6)

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}$$

In einer Zerfallsreihe ist das Mengenverhältnis zweier Kernarten durch das Verhältnis ihrer Halbwertszeiten bestimmt.

Beispiel:

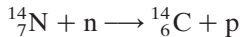
Uran-Radium-Zerfallsreihe (vgl. Tabelle 1.4)



Altersbestimmungen

Da die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit durch äußere Bedingungen wie Druck und Temperatur nicht beeinflussbar ist und auch davon unabhängig ist, in welcher chemischen Verbindung ein radioaktives Nuklid vorliegt, kann der radioaktive Zerfall als geologische Uhr verwendet werden. Es sollen zwei Anwendungen besprochen werden.

^{14}C -Methode (Libby 1947). In der oberen Atmosphäre wird durch kosmische Strahlung aufgrund der Reaktion (vgl. Abschn. 1.3.2)



in Spuren radioaktives ^{14}C erzeugt. ^{14}C ist ein β -Strahler mit der Halbwertszeit $t_{1/2} = 5730$ Jahre, es ist im Kohlenstoffdioxid der Atmosphäre chemisch gebunden. Im Lauf der Erdgeschichte hat sich ein konstantes Verhältnis von radioaktivem CO_2 zu inaktivem CO_2 eingestellt. Da bei der Assimilation die Pflanzen CO_2 aufnehmen, wird das in der Atmosphäre vorhandene Verhältnis von radioaktivem Kohlenstoff zu inaktivem Kohlenstoff auf Pflanzen und Tiere übertragen. Nach dem Absterben hört der Stoffwechsel auf, und der ^{14}C -Gehalt sinkt als Folge des radioaktiven Zerfalls. Misst man den ^{14}C -Gehalt, kann der Zeitpunkt des Absterbens bestimmt werden. Das Verhältnis $^{14}\text{C} : ^{12}\text{C}$ in einem z. B. vor 5730 Jahren gestorbenen Lebewesen ist gerade halb so groß wie bei einem lebenden Organismus. Radiokohlenstoff-Datierungen sind mit konventionellen Messungen bis zu Altern von 60 000 Jahren möglich. Durch Isotopenanreicherung konnte die Datierung bis auf 75 000 Jahre ausgedehnt werden. Die Methode ist also besonders für archäologische Probleme geeignet.

Die Altersbestimmung von Tonscherben ist durch die Analyse eingelagerter Lipide möglich.

Alter von Mineralien. $^{238}_{92}\text{U}$ zerfällt in einer Zerfallsreihe in 14 Schritten zu stabilem $^{206}_{82}\text{Pb}$ (Tabelle 1.4). Dabei entstehen acht α -Teilchen. Die Halbwertszeit des ersten Schrittes ist mit $4,5 \cdot 10^9$ Jahren die größte der Zerfallsreihe und bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtzerfalls. Aus 1 g $^{238}_{92}\text{U}$ entstehen z. B. in $4,5 \cdot 10^9$ Jahren 0,5 g $^{238}_{92}\text{U}$, 0,4326 g $^{206}_{82}\text{Pb}$ und 0,0674 g Helium (aus α -Strahlung). Man kann daher aus den experimentell bestimmten Verhältnissen $^{206}_{82}\text{Pb} / ^{238}_{92}\text{U}$ und $^4_2\text{He} / ^{238}_{92}\text{U}$ das Alter von Uranmineralien berechnen.

Tabelle 1.4 Uran-Radium-Zerfallsreihe

Nuklid	Halbwertszeit $t_{1/2}$	Nuklid	Halbwertszeit $t_{1/2}$	Nuklid	Halbwertszeit $t_{1/2}$
$^{238}_{92}\text{U}$	$4,51 \cdot 10^9$ Jahre	$^{226}_{88}\text{Ra}$	1600 Jahre	$^{214}_{84}\text{Po}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$ Sekunden
$^{234}_{90}\text{Th}$	24,1 Tage	$^{222}_{86}\text{Rn}$	3,83 Tage	$^{210}_{82}\text{Pb}$	21 Jahre
$^{234}_{91}\text{Pa}$	1,17 Minuten	$^{218}_{84}\text{Po}$	3,05 Minuten	$^{210}_{83}\text{Bi}$	5,01 Tage
$^{234}_{92}\text{U}$	$2,47 \cdot 10^5$ Jahre	$^{214}_{82}\text{Pb}$	26,8 Minuten	$^{210}_{84}\text{Po}$	138,4 Tage
$^{230}_{90}\text{Th}$	$8,0 \cdot 10^4$ Jahre	$^{214}_{83}\text{Bi}$	19,7 Minuten	$^{206}_{82}\text{Pb}$	stabil

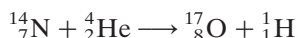
Bei anderen Methoden werden die Verhältnisse $^{87}_{38}\text{Sr}/^{87}_{37}\text{Rb}$ bzw. $^{40}_{18}\text{Ar}/^{40}_{19}\text{K}$ ermittelt. Durch Messung von Nuklidverhältnissen wurden z. B. die folgenden Alter bestimmt: Steinmeteorite $4,6 \cdot 10^9$ Jahre; Granodiorit aus Kanada (ältestes Erdgestein) $4,0 \cdot 10^9$ Jahre; Mondproben $3,6\text{--}4,2 \cdot 10^9$ Jahre.

Wie bei $^{238}_{92}\text{U}$ betragen die Halbwertszeiten von $^{232}_{90}\text{Th}$ und $^{235}_{92}\text{U}$ $10^9\text{--}10^{10}$ Jahre, alle drei Zerfallsreihen (vgl. Tabelle 1.3) sind daher in der Natur vorhanden. Im Gegensatz dazu ist die Neptuniumreihe bereits zerfallen, da die größte Halbwertszeit in der Reihe ($t_{1/2}$ von $^{237}_{93}\text{Np}$ beträgt $2 \cdot 10^6$ Jahre) sehr viel kleiner als das Erdalter ist.

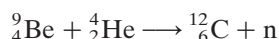
1.3.2 Künstliche Nuklide

Beim natürlichen radioaktiven Zerfall erfolgen Elementumwandlungen durch spontane Kernreaktionen. **Kernreaktionen können erzwungen werden, wenn man Kerne mit α -Teilchen, Protonen, Neutronen, Deuteronen (^2_1H -Kerne) u. a. beschießt.**

Die erste künstliche Elementumwandlung gelang Rutherford 1919 durch Beschuss von Stickstoffkernen mit α -Teilchen.

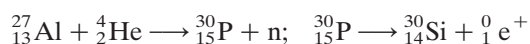


Dabei entsteht das stabile Sauerstoffisotop $^{17}_8\text{O}$. Eine andere gebräuchliche Schreibweise ist $^{14}_7\text{N} (\alpha, p) ^{17}_8\text{O}$. Die Kernreaktion



führte 1932 zur Entdeckung des Neutrons durch Chadwick.

Die meisten durch erzwungene Kernreaktionen gebildeten Nuklide sind instabile radioaktive Nuklide und zerfallen wieder. Die **künstliche Radioaktivität** wurde 1934 von Joliot und I. Curie beim Beschuss von Al-Kernen mit α -Teilchen entdeckt. Zunächst entsteht ein in der Natur nicht vorkommendes Phosphorisotop, das mit einer Halbwertszeit von 2,5 Minuten unter Aussendung von Positronen zerfällt

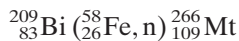


Positronen (e^+) sind Elementarteilchen, die die gleiche Masse wie Elektronen besitzen, aber eine positive Elementarladung tragen.

Elektronen und Positronen sind **Antiteilchen**. Es gibt zu jedem Elementarteilchen ein Antiteilchen, z. B. Antiprotonen und Antineutronen. Treffen Teilchen und Antiteilchen zusammen, so vernichten sie sich unter Aussendung von Photonen (Zerstrahlung). Umgekehrt kann aus Photonen ein Teilchen-Antiteilchen-Paar entstehen (Paarbildung). Schon 1933 fanden Joliot und Curie, dass aus einem γ -Quant der Mindestenergie 1,02 MeV ein Elektron-Positron-Paar entsteht.

Durch Kernreaktionen sind eine Vielzahl künstlicher Nuklide hergestellt worden. Zusammen mit den 340 natürlichen Nukliden sind zur Zeit insgesamt ungefähr **2 600 Nuklide** bekannt, davon sind ca. 2 200 radioaktiv.

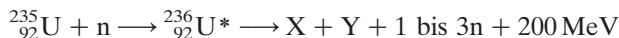
Die größte Ordnungszahl der natürlichen Elemente besitzt Uran ($Z = 92$). Mit Hilfe von Kernreaktionen ist es gelungen, die in der Natur nicht vorkommenden Elemente der Ordnungszahlen 93–116 und 118 (Transurane) herzustellen (vgl. Abschn. 1.3.3 und Anhang 2, Tabelle 1). Technisch wichtig ist Plutonium. Die äußerst kurzlebigen Elemente mit $Z \geq 107$ wurden durch Reaktion schwerer Kerne hergestellt, z. B. Meitnerium mit $Z = 109$ nach



Künstliche radioaktive Isotope gibt es heute praktisch von allen Elementen. Sie haben u. a. große Bedeutung für diagnostische und therapeutische Zwecke in der Medizin. Zum Beispiel werden ^{131}I (Iod) zur Schilddrüsenfunktionsprüfung, ^{226}Ra (Radium) und ^{60}Co (Cobalt) zur Strahlentherapie verwendet. Als Indikatoren dienen sie z. B. zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen in Festkörpern. Eine wichtige spurenanalytische Methode ist die **Neutronen-Aktivierungsanalyse** (Empfindlichkeit 10^{-12} g/g). Das in Spuren vorhandene Element wird durch Neutronenbeschuss zu einem radioaktiven Isotop aktiviert. Die charakteristische Strahlung des Isotops ermöglicht die Identifizierung und quantitative Bestimmung des Elements.

1.3.3 Kernspaltung, Kernfusion

Eine völlig neue Reaktion des Kerns entdeckten 1938 Hahn und Straßmann beim Beschuss von Uran mit langsamen Neutronen:



Durch Einfang eines Neutrons entsteht aus $^{235}_{92}\text{U}$ ein instabiler Zwischenkern ($*$ bezeichnet einen angeregten Zustand), der unter Abgabe einer sehr großen Energie in zwei Kernbruchstücke X, Y und 1 bis 3 Neutronen zerfällt. Diese Reaktion bezeichnet man als Kernspaltung (Abb. 1.9). X und Y sind Kernbruchstücke mit Nukleonenzahlen von etwa 95 und 140. Eine mögliche Reaktion ist



Der große Energiegewinn bei der Kernspaltung entsteht dadurch, dass beim Zerfall des schweren Urankerns in zwei leichtere Kerne die Bindungsenergie um etwa 0,8 MeV pro

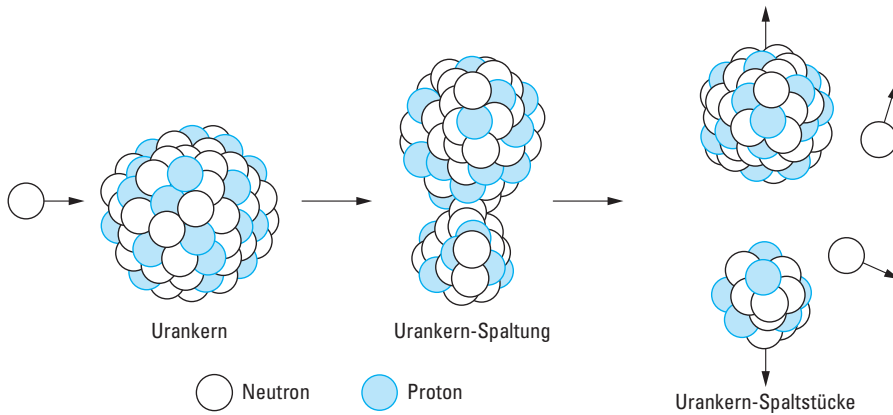


Abbildung 1.9 Kernspaltung. Beim Beschuss mit Neutronen spaltet der Urankern ^{235}U durch Einfang eines Neutrons in zwei Bruchstücke. Außerdem entstehen Neutronen, und der Energiebetrag von 200 MeV wird frei.

Nukleon erhöht wird (vgl. Abb. 1.6). Für 230 Nukleonen kann daraus eine Bindungsenergie von etwa 190 MeV abgeschätzt werden, die bei der Kernspaltung frei wird.

Bei jeder Spaltung entstehen Neutronen, die neue Kernspaltungen auslösen können. Diese Reaktionsfolge bezeichnet man als **Kettenreaktion**. Man unterscheidet ungesteuerte und gesteuerte Kettenreaktionen. Bei der ungesteuerten Kettenreaktion

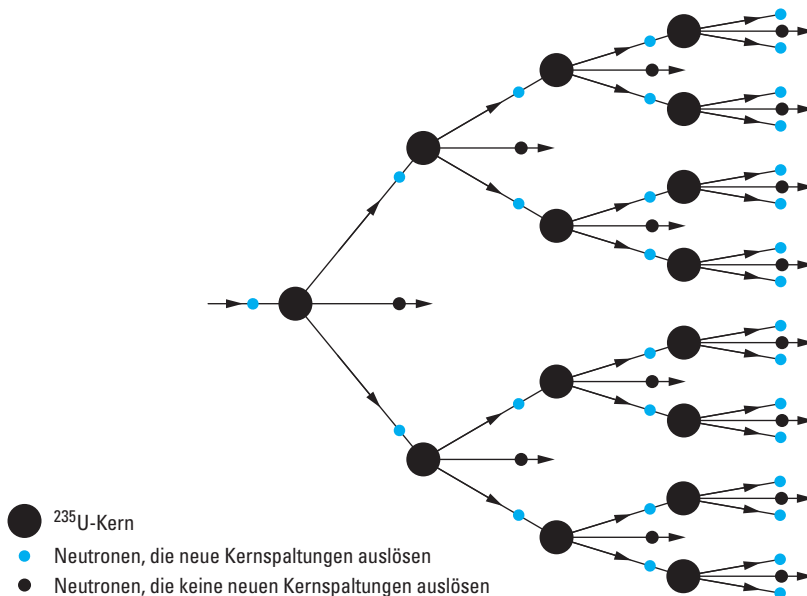


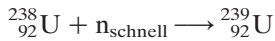
Abbildung 1.10 Schema der ungesteuerten Kettenreaktion. Bei jeder ^{235}U -Kernspaltung entstehen durchschnittlich drei Neutronen. Davon lösen im Mittel zwei Neutronen neue Kernspaltungen aus ($k = 2$). Die Zahl der Spaltungen wächst dadurch lawinenartig an.

führt im Mittel mehr als eines der bei einer Kernspaltung entstehenden 1 bis 3 Neutronen zu einer neuen Kernspaltung. Dadurch wächst die Zahl der Spaltungen lawinenartig an. Dies ist schematisch in der Abb. 1.10 dargestellt.

Man definiert als Multiplikationsfaktor k die durchschnittlich pro Spaltung erzeugte Zahl der Neutronen, durch die neue Kernspaltungen ausgelöst werden. Bei ungesteuerten Kettenreaktionen ist $k > 1$. Bei der in Abb. 1.10 dargestellten ungesteuerten Kettenreaktion beträgt $k = 2$.

Bei der gesteuerten Kettenreaktion muss $k = 1$ sein. Pro Spaltung ist also im Durchschnitt 1 Neutron vorhanden, das wieder eine Spaltung auslöst. Dadurch entsteht eine einfache Reaktionskette (vgl. Abb. 1.11). Wird $k < 1$, erlischt die Kettenreaktion. Um eine Kettenreaktion mit gewünschtem Multiplikationsfaktor zu erhalten, müssen folgende Faktoren berücksichtigt werden:

Konkurrenzreaktionen. Verwendet man natürliches Uran als Spaltstoff, so werden die bei der Spaltung entstehenden schnellen Neutronen bevorzugt durch das viel häufigere Isotop $^{238}_{92}\text{U}$ in einer Konkurrenzreaktion abgefangen:



Damit die Kettenreaktion nicht erlischt, müssen die Neutronen an Bremssubstanzen (z. B. Graphit) durch elastische Stöße verlangsamt werden, erst dann reagieren sie bevorzugt mit ^{235}U .

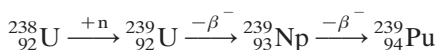
Neutronenverlust. Ein Teil der Neutronen tritt aus der Oberfläche des Spaltstoffes aus und steht nicht mehr für Kernspaltungen zur Verfügung. Abhängig von der Art des Spaltstoffes, der Geometrie seiner Anordnung und seiner Umgebung wird erst bei einer Mindestmenge spaltbaren Materials (kritische Masse) $k > 1$.

Neutronenabsorber. Neutronen lassen sich durch Absorption an Cadmiumstäben oder Borstäben aus der Reaktion entfernen. Dadurch lässt sich die Kettenreaktion kontrollieren und verhindern, dass die gesteuerte Kettenreaktion in eine ungesteuerte Kettenreaktion übergeht.

Abb. 1.11 zeigt schematisch an einer gesteuerten Kettenreaktion, dass von drei Neutronen ein Neutron aus der Oberfläche austritt, ein weiteres durch Konkurrenzreaktion verbraucht wird, während das dritte die Kettenreaktion erhält.

Die gesteuerte Kettenreaktion wird in **Atomreaktoren** benutzt. Der erste Reaktor wurde bereits 1942 in Chicago in Betrieb genommen. Atomreaktoren dienen als Energiequellen und Stoffquellen. 1 kg ^{235}U liefert die gleiche Energie wie $2,5 \cdot 10^6$ kg Steinkohle. Die bei der Spaltung frei werdenden Neutronen können zur Erzeugung radioaktiver Nuklide und neuer Elemente (z. B. Transurane) genutzt werden.

Von den natürlich vorkommenden Nukliden ist nur ^{235}U mit langsamen Neutronen spaltbar. Sein Anteil an natürlichem Uran beträgt 0,71%. Als Kernbrennstoff wird natürliches Uran oder mit $^{235}_{92}\text{U}$ angereichertes Uran verwendet. Mit langsamen (thermischen) Neutronen spaltbar sind außerdem das Uranisotop ^{233}U und das Plutoniumisotop ^{239}Pu . Diese Isotope können im Atomreaktor nach den folgenden Reaktionen hergestellt werden:



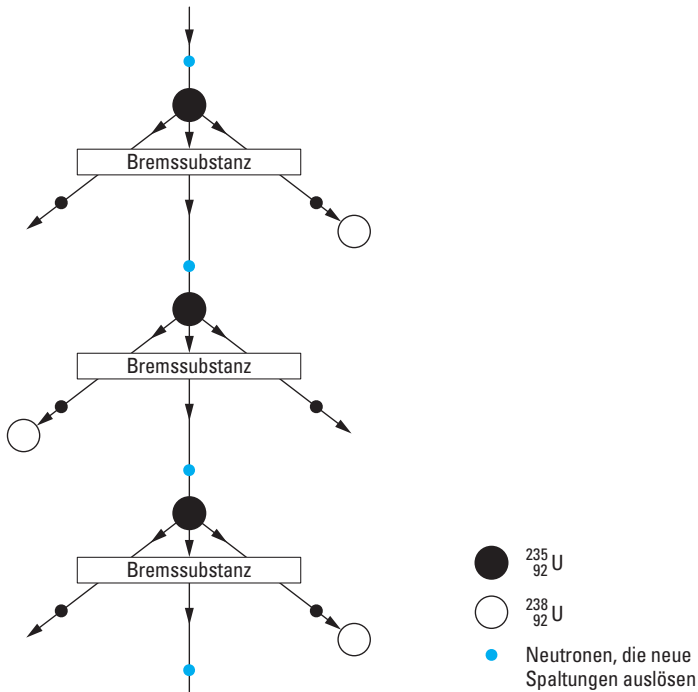
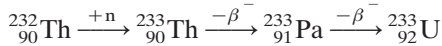


Abbildung 1.11 Schema der gesteuerten Kettenreaktion. Bei der Spaltung von $^{235}_{92}\text{U}$ entstehen drei Neutronen. Nur ein Neutron steht für neue Spaltungen zur Verfügung ($k = 1$). Es entsteht eine unverzweigte Reaktionskette. Ein Neutron tritt aus der Oberfläche des Spaltstoffes aus, ein weiteres wird von $^{238}_{92}\text{U}$ eingefangen.



In jedem mit natürlichem Uran arbeitenden Reaktor wird aus dem Isotop ^{238}U Plutonium, also spaltbares Material erzeugt. Ein Reaktor mit einer Leistung von 10^6 kW liefert täglich 1 kg Plutonium. In Atomreaktoren erfolgt also Konversion in spaltbares Material. Man bezeichnet als Konversionsgrad K das Verhältnis der Anzahl erzeugter spaltbarer Kerne zur Anzahl verbrauchter spaltbarer Kerne. Ist $K > 1$, wird mehr spaltbares Material erzeugt, als verbraucht wird. Man nennt solche Reaktoren **Brutreaktoren**. Das erste Kernkraftwerk wurde 1956 in England in Betrieb genommen. 2008 waren weltweit 436 Kernkraftwerke mit einer Nettoleistung von 370.000 MW in Betrieb (in Bau 13), die 17% des elektrischen Stroms lieferten. Der Anteil am weltweiten Energieverbrauch war 5,5%. In Deutschland waren 17 Kernkraftwerke mit einer Nettoleistung von 20 000 MW in Betrieb. Die Brutto-Stromerzeugung mit 148,8 Mrd. kWh lieferte 23,3% des elektrischen Stroms. Als Kernbrennstoff wird natürliches Uran oder an ^{235}U angereichertes Uran verwendet, der Konversionsgrad beträgt ca. 0,8.

Bei einer ungesteuerten Kettenreaktion wird die Riesenenergie der Kernspaltungen explosionsartig frei. Die in Hiroshima 1945 eingesetzte **Atombombe** bestand aus

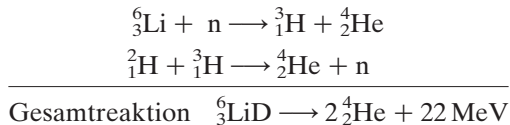
$^{235}_{92}\text{U}$ (50 kg, entsprechend einer Urankugel von 8,5 cm Radius), die zweite 1945 in Nagasaki abgeworfene A-Bombe bestand aus $^{239}_{94}\text{Pu}$.

Kernenergie kann nicht nur durch Spaltung schwerer Kerne, sondern **auch durch Verschmelzung sehr leichter Kerne erzeugt werden**, z. B. bei der Umsetzung von Deuteronen mit Tritonen zu He-Kernen:



Abb. 1.6 zeigt, dass sich bei dieser Reaktion die Kernbindungsenergie pro Nukleon erhöht und daher Energie abgegeben wird. Zur Kernverschmelzung sind hohe Teilchenenergien erforderlich, so dass Temperaturen von 10^7 – 10^8 K benötigt werden. Man bezeichnet daher diese Reaktionen als **thermonukleare Reaktionen**.

Die Kernfusion ist technisch in der erstmalig 1952 erprobten **Wasserstoffbombe** realisiert. Als Fusionsbrennstoff verwendet man festes Lithiumdeuterid ^6LiD . Die zur thermonuklearen Reaktion notwendige Temperatur wird durch Zündung einer Atombombe erreicht. ^6Li liefert durch Reaktion mit Neutronen das erforderliche Tritium. Die Kernfusion verläuft nach folgendem Reaktionsschema:



Die Sprengkraft der größten H-Bombe entsprach $(50-60) \cdot 10^6$ Tonnen Trinitrotoluol (TNT). Dies ist mehr als das tausendfache der in Hiroshima abgeworfenen A-Bombe, deren Sprengkraft $12,5 \cdot 10^3$ t TNT betrug.

Die **kontrollierte Kernfusion** zur Energieerzeugung ist technisch noch nicht möglich. Dazu müssen im Reaktor Temperaturen von 10^8 K erzeugt werden. Bisher konnten Fusionsreaktionen nur eine sehr kurze Zeit aufrechterhalten werden. Die Energiegewinnung durch Kernfusion hat gegenüber der durch Kernspaltung zwei wesentliche Vorteile. Im Gegensatz zu spaltbarem Material sind die Rohstoffe zur Kernfusion in beliebiger Menge vorhanden. Bei der Kernfusion entstehen weniger langlebige α -Strahler, die sicher endgelagert werden müssen. Eine über lange Zeiträume sichere Endlagerung existiert gegenwärtig noch nicht. (2000 betrug allein in den USA die zwischengelagerte Menge radioaktiven Mülls aus ziviler Nutzung 42 000 t.) Kommerzielle Fusionskraftwerke wird es aber nicht vor Mitte des Jahrhunderts geben. Der Kernfusionsreaktor ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor; hat aber auch die lateinische Bedeutung ‚der Weg‘) soll als internationales Forschungsprojekt in Frankreich gebaut werden (Kosten 10 Milliarden Euro) und 2015 in Betrieb gehen.

1.3.4 Kosmische Elementhäufigkeit, Elemententstehung¹

Da die Zusammensetzung der Materie im gesamten Kosmos ähnlich ist, ist es sinnvoll eine mittlere kosmische Häufigkeitsverteilung der Elemente anzugeben (Abb. 1.12). Etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtmasse des Milchstrassensystems besteht aus Wasserstoff (^1H), fast $\frac{1}{3}$ aus Helium (^4He), alle anderen Kernsorten tragen nur wenige Prozente bei. Schwerere Elemente als Eisen sind nur zu etwa einem Millionstel Prozent vorhanden. Elemente mit gerader Ordnungszahl sind häufiger als solche mit ungerader Ordnungszahl. [Die Entstehung der Elemente ist mit der Geschichte unseres Universums zu verstehen.](#) Unser Universum entstand in einem Urknall (Big Bang) vor 14 Milliarden Jahren. Nach 10^{-33} s bestand das Universum aus einem Gemisch aus Teilchen und Antiteilchen (Quarks, Elektronen, Neutrinos, Photonen) mit einer Temperatur von 10^{27} K. Nach 10^{-6} s und einer Temperatur von 10^{13} K entstanden daraus Neutronen und Protonen. In den nächsten 3–4 Minuten erfolgten bei einer Temperatur von ca. 10^9 K im gesamten Universum Fusionsreaktionen. Danach bestand das Universum aus Atomkernen mit 75 % Wasserstoff, 24 % Helium, 0,002 % Deuterium und 0,00000001 % Lithium. Erst als nach 400 000 Jahren die Temperatur auf etwa 3 000 K gefallen war, konnten die Atomkerne Elektronen einfangen und das Universum enthielt dann ein homogen verteiltes Gasgemisch aus Wasserstoff und Helium. In den folgenden 200 Millionen Jahren stagnierte die Entwicklung der Elemente. In dieser Zeit bildeten sich durch Gravitation massereiche Gasbälle aus Wasserstoff und Helium und nachdem der Druck auf 200 Milliarden bar und die Temperatur auf 45 Millionen K anstieg, fusionierte Wasserstoff zu Helium, es entstanden die Ursterne. Sie hatten Massen von einigen hundert bis tausend Sonnenmassen, ihre Lebenszeit betrug nur einige Millionen Jahre. Sie erbrüteten die ersten schweren Elemente bis zum Element Eisen (^{56}Fe), die sie beim Ableben in Supernovaexplosionen in das umgebende Wolkengas schleuderten. Die nächste Sterngeneration enthielt nun bereits diese schwereren Elemente.

Heute ist die Mehrzahl der Sterne masseärmer als die Sonne und ihre Lebensdauer beträgt Milliarden Jahre. [Die Entstehung der meisten Elemente kann man mit den im Inneren der Sterne ablaufenden Fusionsprozessen erklären.](#) Sie lassen sich für alle Sternpopulationen einheitlich beschreiben. Sterne unterschiedlicher Masse haben aber eine unterschiedliche Geschichte.

Die erste Phase der Fusionsprozesse ist das Wasserstoffbrennen. Bei etwa 15 Millionen K verschmelzen vier Protonen zu einem Heliumkern.



Pro He-Kern wird dabei die Energie von 25 MeV frei. Diese Reaktion läuft in unserer Sonne ab, und sie liefert die von der Sonne laufend ausgestrahlte Energie. Pro Sekunde werden $7 \cdot 10^{14}$ g Wasserstoff verbrannt. Das Wasserstoffbrennen dauert bei den Sternen von der Größe unserer Sonne etwa 10 Milliarden Jahre. Nach dem Ausbrennen des Wasserstoffs erfolgt eine Kontraktion des Sternzentrums, Druck und

¹ Ausführlicher in *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 100: Jörn Müller, Harald Lesch: *Die Entstehung der chemischen Elemente*.

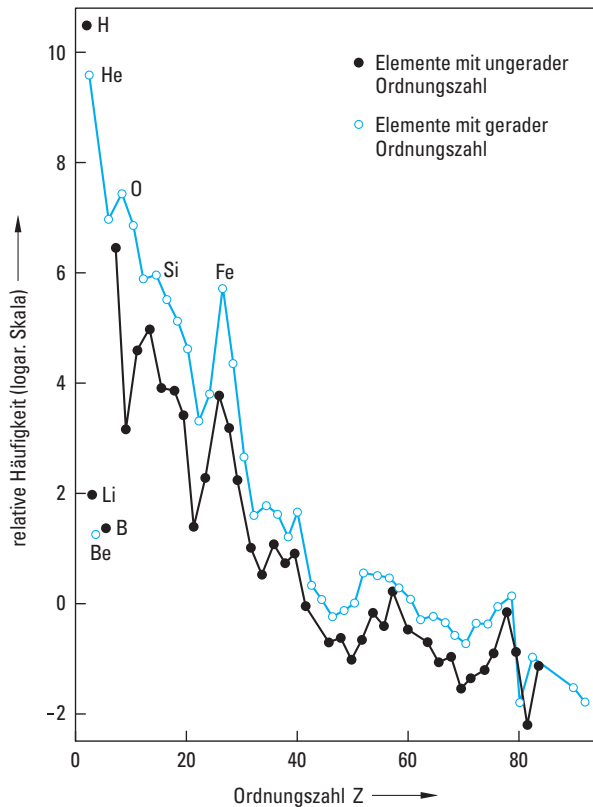


Abbildung 1.12 Kosmische Häufigkeitsverteilung der Elemente. Die Häufigkeiten der Elemente sind in Teilchenanzahlen bezogen auf den Wert 10^6 für Si angegeben.

Temperatur erhöhen sich, und es folgt die Phase des Heliumbrennens, die nur etwa 50 Millionen Jahre dauert. Aus drei α -Teilchen entsteht ^{12}C , und durch Einfangen von α -Teilchen entstehen ^{16}O und in geringer Menge ^{20}Ne , ^{24}Mg und ^{28}Si . Am Ende des Heliumbrennens bläht sich der Stern zu einem Roten Riesen auf mit einem Vielfachen des Sonnenradius und der Sonnenleuchtkraft. Die äußeren Gasschichten können nicht mehr durch Gravitation festgehalten werden und bis zu 60% der Sternenmasse wird in den interstellaren Raum geschleudert, damit auch die durch Fusion entstandenen schweren Elemente. Das Ende des Sterns ist ein Weißer Zwerg, ein Materiehaufen aus Kohlenstoff und Sauerstoff.

In Sternen mit mehr als acht Sonnenmassen sind bis zum Heliumbrennen die Fusionsreaktionen nahezu gleich, aber sie laufen viel schneller ab. Druck und Temperatur erhöhen sich auf Werte, bei denen weitere Fusionsprozesse ablaufen. Bei einer Milliarde Grad beginnt das Neonbrennen (Fusionsprodukte ^{20}Ne , ^{24}Mg , ^{28}Si), bei zwei Milliarden Grad das Sauerstoffbrennen (Fusionsprodukte ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{31}S , ^{31}P , ^{32}S), bei drei Milliarden Grad das Siliciumbrennen (Fusionsprodukte Ni, Fe).

Nach dem Siliciumbrennen explodiert der Stern in einer gewaltigen Explosion, einer Supernova. Die gesamte Hülle wird vom Kern abgesprengt und mit den erbrüteten Elementen Millionen Lichtjahre weggeschleudert. Es entsteht eine Leuchtkraft, die für kurze Zeit die Leuchtkraft aller Sterne einer Galaxie übertrifft. Übrig bleibt ein nur wenige Kilometer großer, superdichter Neutronenstern.

Eisen ist das Element mit der größten Kernbindungsenergie pro Nukleon (vgl. Abschn. 1.2.3). **Die auf Eisen folgenden Elemente** können daher nicht durch thermokernleare Reaktionen gebildet werden, sondern sie **entstehen durch Neutronenanlagerung und anschließenden β -Zerfall** (n, β -Reaktion). Durch langsamen Neutroneneinfang (s-Prozess) entstehen schwerere Isotope, bis schließlich ein instabiles radioaktives Isotop gebildet wird. Durch Umwandlung eines Kernneutrons in ein Proton und Emission eines Elektrons (vgl. Abschn. 1.3.1) entsteht daraus das nächst höhere Element. Durch schrittweisen Aufbau entstehen Elemente bis Bismut. Dort stoppt der Prozess, da bei weiterer Anlagerung von Neutronen radioaktive Kerne entstehen, die α -Teilchen abspalten. Die schwereren Elemente wie Thorium und Uran entstehen durch schnelle Neutronenanlagerung (r-Prozess). Bei sehr hohen Neutronendichten, die bei Supernovaexplosionen auftreten, können sich in kurzer Zeit mehrere Neutronen anlagern, ohne dass dieser Prozess durch β -Zerfall unterbrochen wird. Es entstehen neutronenreiche Kerne und aus diesen durch sukzessiven β -Zerfall die schweren Elemente. **Die Elemente unserer Erde sind also Produkte sehr alter Sternentwicklungen.**

1.4 Die Struktur der Elektronenhülle

1.4.1 Bohr'sches Modell des Wasserstoffatoms

Für die chemischen Eigenschaften der Atome ist die Struktur der Elektronenhülle entscheidend.

Schon 1913 entwickelte Bohr für das einfachste Atom, das Wasserstoffatom, ein Atommodell. Er nahm an, dass sich in einem Wasserstoffatom das Elektron auf einer Kreisbahn um das Proton bewegt (vgl. Abb. 1.13).

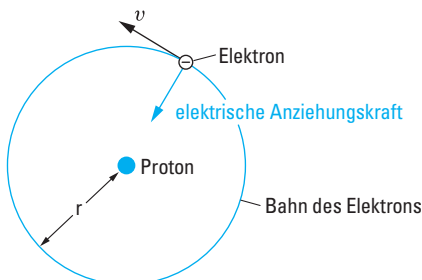


Abbildung 1.13 Bohr'sches Wasserstoffatom. Das Elektron bewegt sich auf einer Kreisbahn mit der Geschwindigkeit v um das Proton. Die elektrische Anziehungskraft zwischen Proton und Elektron (Zentripetalkraft) zwingt das Elektron auf die Kreisbahn. Für eine stabile Umlaufbahn muss die Zentripetalkraft gleich der Zentrifugalkraft des umlaufenden Elektrons sein.

Zwischen elektrisch geladenen Teilchen treten elektrostatische Kräfte auf. Elektrische Ladungen verschiedenen Vorzeichens ziehen sich an, solche gleichen Vorzeichens stoßen sich ab. Die Größe der elektrostatischen Kraft wird durch das **Coulomb'sche Gesetz** beschrieben. Es lautet

$$F = f \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2} \quad (1.7)$$

Die auftretende Kraft ist dem Produkt der elektrischen Ladungen Q_1 und Q_2 direkt, dem Quadrat ihres Abstandes r umgekehrt proportional. Der Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors f ist vom Einheitensystem abhängig. Er beträgt im SI für den leeren Raum

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante des Vakuums). Setzt man in Gl. (1.7) die elektrischen Ladungen in Coulomb ($1 \text{ C} = 1 \text{ As}$) und den Abstand in m ein, so erhält man die elektrostatische Kraft in Newton ($1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$).

Zwischen dem Elektron und dem Proton existiert also nach dem Coulomb'schen Gesetz die

$$\text{elektrische Anziehungskraft } F_{e1} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

r bedeutet Radius der Kreisbahn. Bewegt sich das Elektron mit einer Bahngeschwindigkeit v um den Kern, besitzt es die

$$\text{Zentrifugalkraft } F_z = \frac{mv^2}{r}$$

wobei m die Masse des Elektrons bedeutet.

Für eine stabile Umlaufbahn muss die Bedingung gelten: Die Zentrifugalkraft des umlaufenden Elektrons ist entgegengesetzt gleich der Anziehungskraft zwischen dem Kern und dem Elektron, also $-F_{e1} = F_z$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.8)$$

bzw.

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2 \quad (1.9)$$

Wir wollen nun die Energie eines Elektrons berechnen, das sich auf einer Kreisbahn bewegt. Die Gesamtenergie des Elektrons ist die Summe von kinetischer Energie und potenzieller Energie.

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (1.10)$$

E_{kin} ist die Energie, die von der Bewegung des Elektrons stammt.

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2} \quad (1.11)$$

E_{pot} ist die Energie, die durch die elektrische Anziehung zustande kommt.

$$E_{\text{pot}} = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.12)$$

Die Gesamtenergie ist demnach

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.13)$$

Ersetzt man mv^2 durch Gl. (1.9), so erhält man

$$E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1.14)$$

Nach Gl. (1.14) hängt die Energie des Elektrons nur vom Bahnradius r ab. Für ein Elektron sind alle Bahnen und alle Energiewerte von Null ($r = \infty$) bis Unendlich ($r = 0$) erlaubt.

Diese Vorstellung war zwar in Einklang mit der klassischen Mechanik, sie stand aber in Widerspruch zur klassischen Elektrodynamik. Nach deren Gesetzen sollte das umlaufende Elektron Energie in Form von Licht abstrahlen und aufgrund des ständigen Geschwindigkeitsverlustes auf einer Spiralbahn in den Kern stürzen. Die Erfahrung zeigt aber, dass dies nicht der Fall ist.

Bohr machte nun die Annahme, dass das Elektron nicht auf beliebigen Bahnen den Kern umkreisen kann, sondern dass es nur ganz bestimmte Kreisbahnen gibt, auf denen es sich strahlungsfrei bewegen kann. Die erlaubten Elektronenbahnen sind solche, bei denen der Bahndrehimpuls des Elektrons mvr ein ganzzahliges Vielfaches einer Grundeinheit des Drehimpulses ist. Diese Grundeinheit des Bahndrehimpulses ist $\frac{h}{2\pi}$.

h wird Planck-Konstante oder auch Planck'sches Wirkungsquantum genannt, ihr Wert beträgt

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} (= \text{J s})$$

h ist eine fundamentale Naturkonstante, sie setzt eine untere Grenze für die Größe von physikalischen Eigenschaften wie den Drehimpuls oder, wie wir später noch sehen werden, die Energie elektromagnetischer Strahlung.

Die mathematische Form des Bohr'schen Postulats lautet:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.15)$$

n ist eine ganze Zahl (1, 2, 3, ..., ∞), sie wird Quantenzahl genannt.

Die Umformung von Gl. (1.15) ergibt

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad (1.16)$$

Setzt man Gl. (1.16) in Gl. (1.9) ein und löst nach r auf, so erhält man

$$r = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2} \cdot n^2 \quad (1.17)$$

Wenn wir die Werte für die Konstanten h , m , e und ε_0 einsetzen, erhalten wir daraus

$$r = n^2 \cdot 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Das Elektron darf sich also nicht in beliebigen Abständen vom Kern aufhalten, sondern nur auf Elektronenbahnen mit den Abständen $0,053 \text{ nm}$, $4 \cdot 0,053 \text{ nm}$, $9 \cdot 0,053 \text{ nm}$ usw. (vgl. Abb. 1.14).

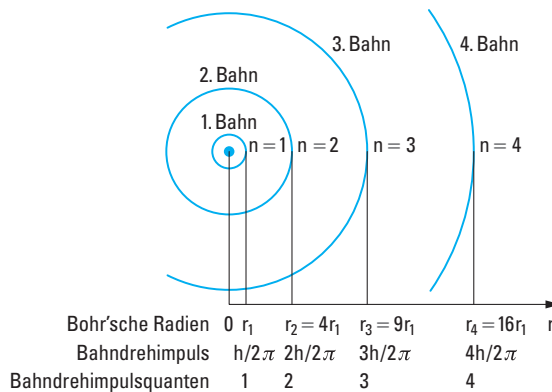


Abbildung 1.14 Bohr'sche Bahnen. Das Elektron kann das Proton nicht auf beliebigen Bahnen umkreisen, sondern nur auf Bahnen mit den Radien $r = n^2 \cdot 0,053 \text{ nm}$. Auf diesen Bahnen beträgt der Bahndrehimpuls $nh/2\pi$. Es gibt für das Elektron nicht beliebige Bahndrehimpulse, sondern nur ganzzahlige Vielfache des Bahndrehimpulsquants $h/2\pi$.

Für die Geschwindigkeit der Elektronen erhält man durch Einsetzen von Gl. (1.17) in Gl. (1.16)

$$v = \frac{1}{n} \cdot \frac{e^2}{2h\varepsilon_0} \quad (1.18)$$

und unter Berücksichtigung der Konstanten

$$v = \frac{1}{n} \cdot 2,18 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$$

Auf der innersten Bahn ($n = 1$) beträgt die Elektronengeschwindigkeit $2 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$.

Setzt man Gl. (1.17) in Gl. (1.14) ein, erhält man für die **Energie des Elektrons**

$$E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.19)$$

Das Elektron kann also nicht beliebige Energiewerte annehmen, sondern es gibt nur ganz bestimmte Energiezustände, die durch die Quantenzahl n festgelegt sind. Die

möglichen Energiezustände des Wasserstoffatoms sind in der Abb. 1.15 in einem Energieniveauschema anschaulich dargestellt.

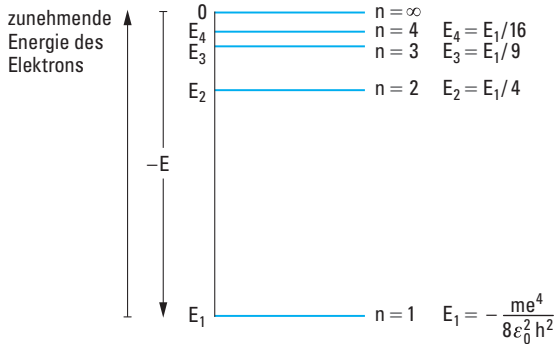


Abbildung 1.15 Energieniveaus im Wasserstoffatom. Das Elektron kann nicht beliebige Energiewerte annehmen, sondern nur die Werte $E = E_1/n^2$. E_1 ist die Energie des Elektrons auf der 1. Bohr'schen Bahn, E_2 die Energie auf der 2. Bahn usw. Dargestellt sind nur die Energieniveaus bis $n = 4$. Bei großen n -Werten entsteht eine sehr dichte Folge von Energieniveaus. Nimmt n den Wert Unendlich an, dann ist das Elektron so weit vom Kern entfernt, dass keine anziehenden Kräfte mehr wirksam sind (Nullpunkt der Energieskala). Nähert sich das Elektron dem Kern, wird auf Grund der Anziehungskräfte das System Elektron-Kern energieärmer. Das Vorzeichen der Energie muss daher negativ sein.

Die Quantelung des Bahndrehimpulses hat also zur Folge, dass für das Elektron im Wasserstoffatom nicht beliebige Bahnen, sondern nur ganz bestimmte Bahnen mit bestimmten dazugehörigen Energiewerten erlaubt sind.

1.4.2 Die Deutung des Spektrums der Wasserstoffatome mit der Bohr'schen Theorie

Wenn man Wasserstoffatome erhitzt, so senden sie **elektromagnetische Wellen** aus. Elektromagnetische Wellen breiten sich im leeren Raum mit der Geschwindigkeit $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (Lichtgeschwindigkeit) aus. Abb. 1.16 zeigt das Profil einer elektromagnetischen Welle. Die Geschwindigkeit c erhält man durch Multiplikation der Wellenlänge λ mit der Schwingungsfrequenz ν , der Anzahl der Schwingungsperioden pro Zeit.

$$c = \nu \lambda \quad (1.20)$$

Die reziproke Wellenlänge $\frac{1}{\lambda}$ wird Wellenzahl genannt. Sie wird meist in cm^{-1} angegeben.

Zu den elektromagnetischen Strahlen gehören Radiowellen, Mikrowellen, Licht, Röntgenstrahlen und γ -Strahlen. Sie unterscheiden sich in der Wellenlänge (vgl. Abb. 1.17).

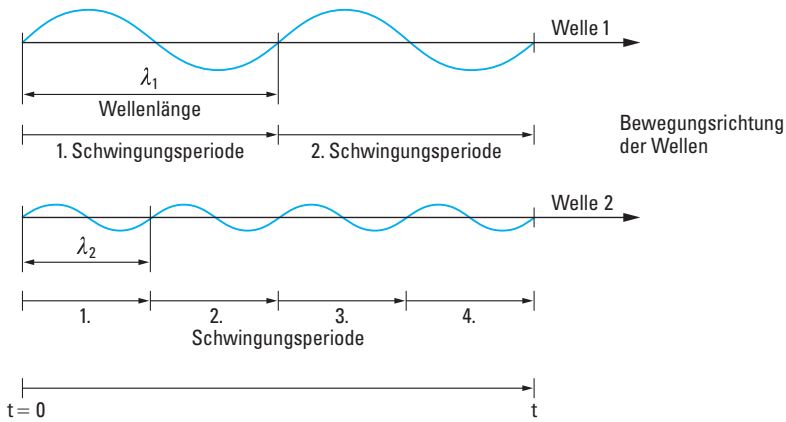


Abbildung 1.16 Profile elektromagnetischer Wellen. Elektromagnetische Wellen verschiedener Wellenlängen bewegen sich mit der gleichen Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit ist gleich dem Produkt aus Wellenlänge λ mal Frequenz ν (Anzahl der Schwingungsperioden durch Zeit). Für die dargestellten Wellen ist $\lambda_2 = \lambda_1/2$. Wegen der gleichen Geschwindigkeit gilt $\nu_2 = 2\nu_1$.

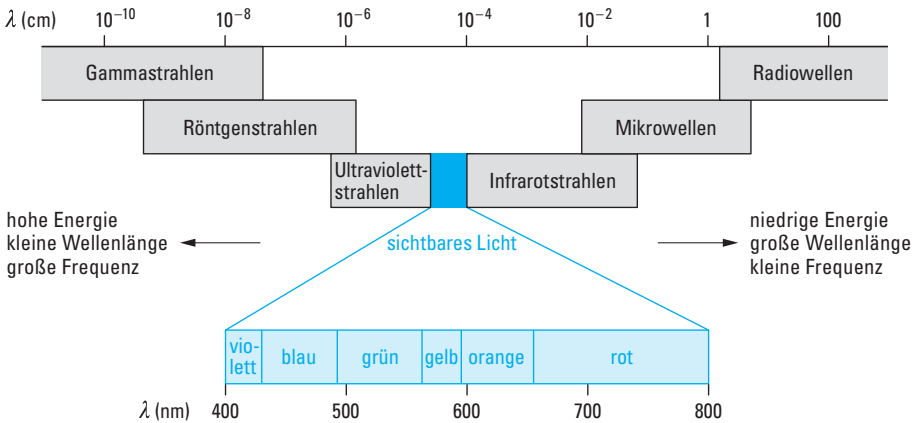


Abbildung 1.17 Spektrum elektromagnetischer Wellen. Sichtbare elektromagnetische Wellen (Licht) machen nur einen sehr kleinen Bereich des Gesamtspektrums aus.

Beim Durchgang durch ein Prisma wird Licht verschiedener Wellenlängen aufgelöst. Aus weißem Licht aller Wellenlängen des sichtbaren Bereichs entsteht z. B. ein kontinuierliches Band der Regenbogenfarben, ein **kontinuierliches Spektrum**. Erhält man bei der Auflösung nur einzelne Linien mit bestimmten Wellenlängen, bezeichnet man das Spektrum als **Linienpektrum**.

Elemente senden charakteristische Linienpektren aus. Man kann daher die Elemente durch Analyse ihres Spektrums identifizieren (**Spektralanalyse**). Abb. 1.18 zeigt das Linienpektrum der Wasserstoffatome. Schon lange vor der Bohr'schen Theorie war bekannt, dass sich die Spektrallinien des Wasserstoffspektrums durch die einfache Gleichung

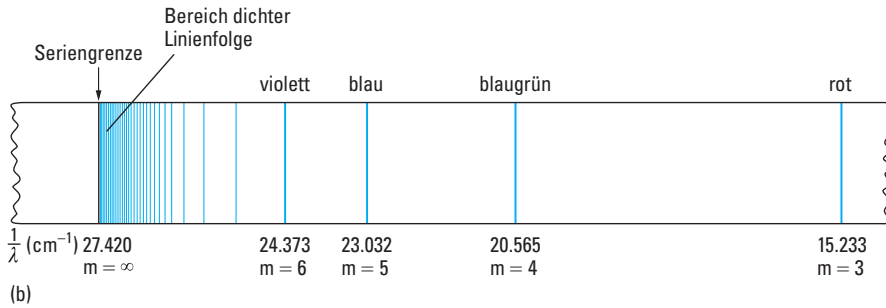
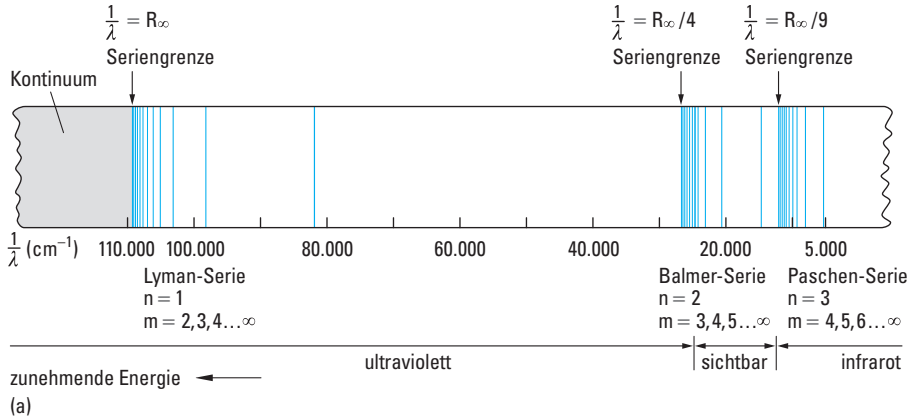


Abbildung 1.18 a) Das Linienspektrum von Wasserstoffatomen. Erhitzte Wasserstoffatome senden elektromagnetische Strahlen aus. Die emittierte Strahlung ist nicht kontinuierlich, es treten nur bestimmte Wellenlängen auf. Das Spektrum besteht daher aus Linien. Die Linien lassen sich zu Serien ordnen, in denen analoge Linienfolgen auftreten. Nach den Entdeckern werden sie als Lyman-, Balmer- und Paschen-Serie bezeichnet. Die Wellenzahlen $\frac{1}{\lambda}$ aller Linien gehorchen der Beziehung $\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$. Für die Linien einer bestimmten Serie hat n den gleichen Wert.

b) Balmer-Serie des Wasserstoffspektrums. Die Wellenzahlen der Balmer-Serie gehorchen der Beziehung $\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right)$ ($n = 2$; $m = 3, 4, \dots$). Für große m -Werte wird die Folge der Linien sehr dicht. Die Seriegrenze ($m = \infty$) liegt bei $R_{\infty}/4$.

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.21)$$

beschreiben lassen. λ ist die Wellenlänge irgendeiner Linie, m und n sind ganze positive Zahlen, wobei m größer ist als n . R_{∞} ist eine Konstante, die nach dem Entdecker dieser Beziehung Rydberg-Konstante genannt wird.

$$R_{\infty} = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$$

Mit der Bohr'schen Theorie des Wasserstoffatoms gelang eine theoretische Deutung des Wasserstoffspektrums.

Der stabilste Zustand eines Atoms ist der Zustand niedrigster Energie. Er wird **Grundzustand** genannt. Aus Gl. (1.19) und Abb. 1.15 folgt, dass das Elektron des Wasserstoffatoms sich dann im energieärmsten Zustand befindet, wenn die Quantenzahl $n = 1$ beträgt. Zustände mit den Quantenzahlen $n > 1$ sind weniger stabil als der Grundzustand, sie werden **angeregte Zustände** genannt. Das Elektron kann vom Grundzustand mit $n = 1$ auf ein Energieniveau mit $n > 1$ gelangen, wenn gerade der dazu erforderliche Energiebetrag zugeführt wird. Die Energie kann beispielsweise als Lichtenergie zugeführt werden. Umgekehrt wird beim Übergang eines Elektrons von einem angeregten Zustand ($n > 1$) auf den Grundzustand ($n = 1$) Energie in Form von Licht abgestrahlt.

Planck (1900) zeigte, dass ein System, das Strahlung abgibt, diese nicht in beliebigen Energiebeträgen abgeben kann, sondern nur als ganzzahliges Vielfaches von kleinsten Energiepaketen. Sie werden **Photonen** oder **Lichtquanten** genannt. Für Photonen gilt nach Planck-Einstein die Beziehung

$$E = h\nu \quad (1.22)$$

oder durch Kombination mit Gl. (1.20)

$$E = hc \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (1.23)$$

Strahlung besitzt danach **Teilchencharakter**, und **Licht einer bestimmten Wellenlänge kann immer nur als kleines Energiepaket, als Photon, aufgenommen oder abgegeben werden.**

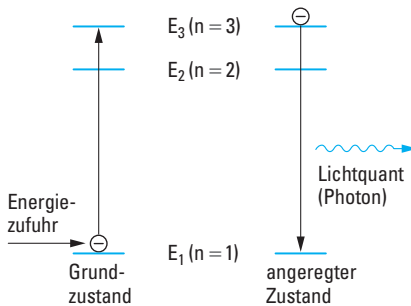


Abbildung 1.19 Im Grundzustand befindet sich das Wasserstoffelektron auf dem niedrigsten Energieniveau. Angeregte Zustände entstehen, wenn das Elektron durch Energiezufuhr auf höhere Energieniveaus gelangt. Um auf das Energieniveau E_3 gelangen zu können, muss genau der Energiebetrag $E_3 - E_1$ zugeführt werden. Springt das Elektron von einem angeregten Zustand in den Grundzustand zurück, verliert es Energie. Diese Energie wird als Lichtquant abgegeben. Für den Übergang von E_3 nach E_1 ist die Wellenlänge des Photons durch $E_3 - E_1 = h \frac{c}{\lambda}$ gegeben.

Beim Übergang eines Elektrons von einem höheren auf ein niedrigeres Energieniveau wird ein Photon einer bestimmten Wellenlänge ausgestrahlt. Dies zeigt schematisch Abb. 1.19. Das Spektrum von Wasserstoff entsteht also durch Elektronenübergänge von den höheren Energieniveaus auf die niedrigeren Energieniveaus des Wasserstoffatoms. Die möglichen Übergänge sind in Abb. 1.20 dargestellt.

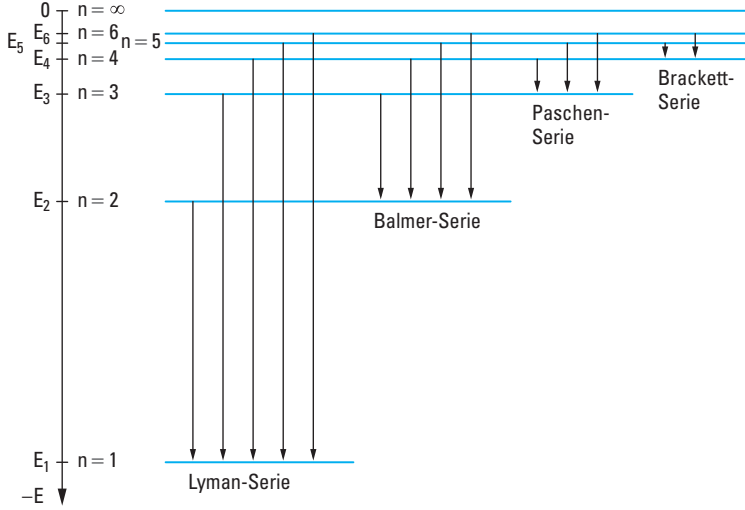


Abbildung 1.20 Beim Übergang des Wasserstoffelektrons von einem Niveau höherer Energie auf ein Niveau niedrigerer Energie wird ein Lichtquant ausgesandt, dessen Wellenlänge durch die Energieänderung des Elektrons bestimmt wird: $\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$. In der Abb. sind alle möglichen Elektronenübergänge zwischen den Energieniveaus bis $n = 6$ dargestellt.

Beim Übergang eines Elektrons von einem Energieniveau E_2 mit der Quantenzahl $n = n_2$ auf ein Energieniveau E_1 mit der Quantenzahl $n = n_1$ wird nach Gl. (1.19) die Energie

$$E_2 - E_1 = \left(-\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 n_2^2 h^2} \right) - \left(-\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 n_1^2 h^2} \right)$$

frei. Eine Umformung ergibt

$$E_2 - E_1 = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.24)$$

Durch Kombination mit der Planck-Einstein-Gleichung (1.23) erhält man

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1) \quad (1.25)$$

Gl. (1.25) entspricht der experimentell gefundenen Gl. (1.21), wenn man $n_1 = n$, $n_2 = m$ und $R_\infty = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c}$ setzt. Die aus den Naturkonstanten m , e , h , ε_0 und c berechnete Konstante R_∞ stimmt gut mit der experimentell bestimmten Rydberg-Konstante überein. Mit der Bohr'schen Theorie lässt sich also für das Wasserstoffatom voraussagen, welche Spektrallinien auftreten dürfen und welche Wellenlängen diese Spektrallinien haben müssen. Dies ist eine Bestätigung dafür, dass die Energiezustände des Elektrons im Wasserstoffatom durch die Gl. (1.19) richtig beschrieben werden. Den Zusammenhang zwischen den Energieniveaus des H-Atoms und den Wellenzahlen des Wasserstoffspektrums zeigt anschaulich Abb. 1.21.

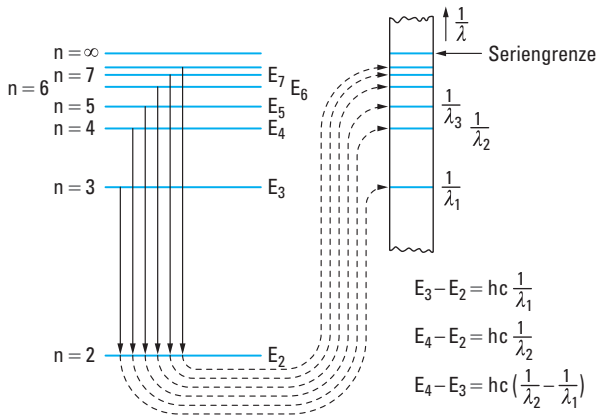


Abbildung 1.21 Zusammenhang zwischen den Energieniveaus des H-Atoms und den Wellenzahlen der Balmerserie. Die Balmerserie entsteht durch Elektronenübergänge von Energieniveaus mit $n = 3, 4, 5 \dots$ auf das Energieniveau mit $n = 2$. Die Linienfolge spiegelt exakt die Lage der Energieniveaus wider. Die Differenzen der Wellenzahlen sind proportional den Differenzen der Energieniveaus. Die dichte Linienfolge an der Seriengrenze entspricht der dichten Folge der Energieniveaus bei großen n -Werten.

Das Bild eines Elektrons, das den Kern auf einer genau festgelegten Bahn umkreist – so wie der Mond die Erde umkreist – war leicht zu verstehen und die theoretische Deutung des Wasserstoffspektrums war ein großer Erfolg der Bohr'schen Theorie. Nach und nach wurde aber klar, dass die Bohr'sche Theorie nicht ausreichte. Es gelang z. B. nicht, die Spektren von Atomen mit mehreren Elektronen zu erklären. Erst in den zwanziger Jahren schufen de Broglie, Heisenberg, Schrödinger u. a. die Grundlagen für das leistungsfähigere wellenmechanische Atommodell.

1.4.3 Die Unbestimmtheitsbeziehung

Heisenberg stellt 1927 die Unbestimmtheitsbeziehung auf. Sie besagt, dass es unmöglich ist, den Impuls und den Aufenthaltsort eines Elektrons gleichzeitig zu bestimm-

men. Das Produkt aus der Unbestimmtheit des Ortes Δx und der Unbestimmtheit des Impulses $\Delta(mv)$ hat die Größenordnung der Planck-Konstante.

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \approx h$$

Wir wollen die Unbestimmtheitsbeziehung auf die Bewegung des Elektrons im Wasserstoffatom anwenden. Nach der Bohr'schen Theorie beträgt die Geschwindigkeit des Wasserstoffelektrons im Grundzustand $v = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ (vgl. Abschn. 1.4.1). Dieser Wert sei uns mit einer Genauigkeit von etwa 1% bekannt. Die Unbestimmtheit der Geschwindigkeit Δv beträgt also 10^4 m s^{-1} . Für die Unbestimmtheit des Ortes gilt

$$\Delta x = \frac{h}{m \Delta v}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}} \\ \Delta x &= 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ m.} \end{aligned}$$

Die Unbestimmtheit des Ortes beträgt 70 nm und ist damit mehr als tausendmal größer als der Radius der ersten Bohr'schen Kreisbahn, der nur 0,053 nm beträgt (vgl. Abschn. 1.4.1). **Bei genau bekannter Geschwindigkeit ist der Aufenthaltsort des Elektrons im Atom vollkommen unbestimmt.**

Bei makroskopischen Körpern ist die Masse so groß, dass Geschwindigkeit und Ort scharfe Werte haben (Grenzfall der klassischen Mechanik). Zum Beispiel erhält man für $m = 1 \text{ g}$

$$\Delta x \cdot \Delta v = 6,6 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Im Bohr'schen Atommodell stellt man sich das Elektron als Teilchen vor, das sich auf seiner Bahn von Punkt zu Punkt mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegt. **Nach der Unbestimmtheitsrelation** ist dieses Bild falsch. Zu einem bestimmten Zeitpunkt kann dem Elektron kein bestimmter Ort zugeordnet werden, es ist im gesamten Raum des Atoms anzutreffen. Daher **müssen wir uns vorstellen, dass das Elektron an einem bestimmten Ort des Atoms nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist. Dieser Beschreibung des Elektrons entspricht die Vorstellung einer über das Atom verteilten Elektronenwolke. Die Gestalt der Elektronenwolke gibt den Raum an, in dem sich das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit aufhält.**

Abb. 1.22 zeigt die Elektronenwolke des Wasserstoffelektrons im Grundzustand. Sie ist kugelsymmetrisch. An Stellen mit großer Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons hat die Ladungswolke eine größere Dichte, die anschaulich durch eine größere Punktdichte dargestellt wird. Die Ladungswolke hat nach außen keine scharfe Begrenzung. Die Grenzfläche in Abb. 1.22 ist willkürlich gewählt. Sie umschließt eine Kugel, die 99 % der Gesamtladung des Elektrons enthält. Man darf aber nicht



Abbildung 1.22 Verschiedene Darstellungen des Elektrons eines Wasserstoffatoms im Grundzustand.

vergessen, dass das Elektron sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch außerhalb dieser Kugel aufhalten kann.

Die räumliche Ladungsverteilung kann rechnerisch ermittelt werden. Diese Rechnungen zeigen, dass die Elektronenwolken nicht immer kugelsymmetrisch sind, und wir werden im Abschn. 1.4.5 andere, kompliziertere Ladungsverteilungen kennenlernen.

1.4.4 Der Wellencharakter von Elektronen

Eine weitere für das Verständnis des Atombaus grundlegende Entdeckung gelang de Broglie (1924). Er postulierte, dass jedes bewegte Teilchen Welleneigenschaften besitzt. Zwischen der Wellenlänge λ und dem Impuls p des Teilchens besteht die Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.26)$$

Elektronen der Geschwindigkeit $v = 2 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ zum Beispiel haben die Wellenlänge $\lambda = 0,333 \text{ nm}$. Diese Wellenlänge liegt im Bereich der Röntgenstrahlen (vgl. Abb. 1.17). Die Welleneigenschaften von Elektronen konnten durch Beugungsexperimente an Kristallen nachgewiesen werden. Mit Elektronenstrahlen erhält man Beugungsbilder wie mit Röntgenstrahlen.

Elektronen können also je nach den experimentellen Bedingungen sowohl Welleneigenschaften zeigen als auch sich wie kleine Partikel verhalten. Welleneigenschaften und Partikeleigenschaften sind komplementäre Beschreibungen des Elektronenverhaltens.

Wie können wir uns nach diesem Bild ein Elektron im Atom vorstellen? Nach de Broglie muss es im Atom **Elektronenwellen** geben. Das Elektron befindet sich aber nur dann in einem stabilen Zustand, wenn die Elektronenwelle zeitlich unveränderlich ist.

Eine zeitlich unveränderliche Welle ist eine stehende Welle. Eine nicht stehende Elektronenwelle würde sich durch Interferenz zerstören, sie ist instabil (Abb. 1.23).

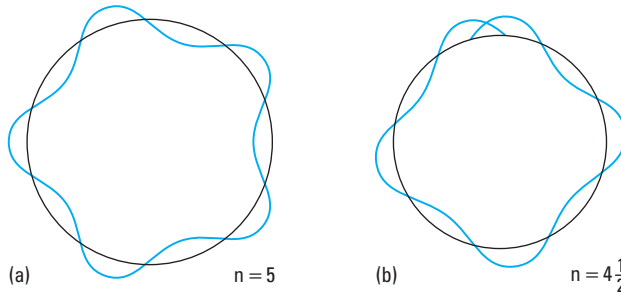


Abbildung 1.23 a) Eindimensionale stehende Elektronenwelle auf einer Bohr'schen Bahn. Die Bedingung für eine stehende Welle ist $n\lambda = 2\pi r$ ($n = 1, 2, 3 \dots$).
b) Die Bedingung für eine stehende Welle ist nicht erfüllt.

Stehende Elektronenwellen können sich auf einer Bohr'schen Kreisbahn nur dann ausbilden, wenn der Umfang der Kreisbahn ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist (Abb. 1.23):

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

Ersetzt man λ durch Gl. (1.26) und formt um, folgt

$$\frac{nh}{2\pi} = mvr$$

Man erhält also die von Bohr willkürlich postulierte Quantelung des Drehimpulses (vgl. Abschn. 1.4.1).

Wir sehen also, dass sowohl das Auftreten der Quantenzahl n als auch die Unbestimmtheit des Aufenthaltsortes eines Elektrons im Atom eine Folge der Welleneigenschaften von Elektronen sind.

1.4.5 Atomorbitale und Quantenzahlen des Wasserstoffatoms

Im vorangehenden Abschnitt sahen wir, dass die Entdeckung der Welleneigenschaften von Elektronen dazu zwang, die Vorstellung aufzugeben, dass Elektronen in Atomen sich als winzige starre Körper um den Kern bewegen. Wir sahen weiter, dass wir das Elektron als eine diffuse Wolke veränderlicher Ladungsdichte betrachten können. Die Position des Elektrons im Atom wird als Wahrscheinlichkeitsdichte oder Elektronendichte diskutiert. Dies bedeutet, dass an jedem Ort des Atoms das Elektron nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist. Im Bereich großer Ladungsdichten ist diese Wahrscheinlichkeit größer als dort, wo die Ladungsdichten klein sind.

Elektronenwolken sind dreidimensional schwingende Systeme, deren mögliche Schwingungszustände dreidimensionale stehende Wellen sind. Die Welleneigenschaften des Elektrons können mit einer von Schrödinger aufgestellten Wellengleichung, der Schrödinger-Gleichung, beschrieben werden. Sie ist für das Wasserstoffatom exakt lösbar, für andere Atome sind nur Näherungslösungen möglich. Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erhält man für das Wasserstoffelektron eine begrenzte Anzahl erlaubter Schwingungszustände, die dazu gehörenden räumlichen Ladungsverteilungen und Energien. Diese erlaubten Zustände sind durch drei Quantenzahlen festgelegt (vgl. Abschn. 1.4.6). Die Quantenzahlen ergeben sich bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung und müssen nicht wie beim Bohr'schen Atommodell willkürlich postuliert werden. Eine vierte Quantenzahl ist erforderlich, um die speziellen Eigenschaften eines Elektrons zu berücksichtigen, die beobachtet werden, wenn es sich in einem Magnetfeld befindet.

Wir wollen nun die Ergebnisse des wellenmechanischen Modells des Wasserstoffatoms im Einzelnen diskutieren.

Die Hauptquantenzahl n

n kann die ganzzahligen Werte 1, 2, 3, 4 ... ∞ annehmen. Die Hauptquantenzahl n bestimmt die möglichen Energieniveaus des Elektrons im Wasserstoffatom. In Übereinstimmung mit der Bohr'schen Theorie (Gl. 1.19) gilt die Beziehung

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

Die durch die Hauptquantenzahl n festgelegten Energieniveaus werden Schalen genannt. Die Schalen werden mit den großen Buchstaben K, L, M, N, O usw. bezeichnet.

n	Schale	Energie	
1	K	E_1	Grundzustand
2	L	$\frac{1}{4}E_1$	
3	M	$\frac{1}{9}E_1$	angeregte Zustände
4	N	$\frac{1}{16}E_1$	
5	O	$\frac{1}{25}E_1$	

Befindet sich das Elektron auf der K-Schale ($n = 1$), dann ist das H-Atom im energieärmsten Zustand. Der energieärmste Zustand wird Grundzustand genannt, in diesem liegen H-Atome normalerweise vor. Die Energie des Grundzustands beträgt für das Wasserstoffatom $E_1 = -13,6$ eV. Zustände höherer Energie ($n > 1$) nennt man angeregte Zustände.

Je größer n wird, umso dichter aufeinander folgen die Energieniveaus (vgl. Abb. 1.15). Führt man dem Elektron so viel Energie zu, dass es nicht mehr in einen

angeregten Quantenzustand gehoben wird, sondern das Atom verlässt, entsteht ein positives Ion und ein freies Elektron. Die Mindestenergie, die dazu erforderlich ist, nennt man Ionisierungsenergie. Die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms beträgt 13,6 eV.

Die Nebenquantenzahl l

n und l sind durch die Beziehung $l \leq n - 1$ verknüpft. l kann also die Werte 0, 1, 2, 3 ... $n - 1$ annehmen. Diese Quantenzustände werden als s-, p-, d-, f-Zustände bezeichnet. (Die Bezeichnungen stammen aus der Spektroskopie, und die Buchstaben s, p, d, f sind abgeleitet von sharp, principal, diffuse, fundamental.)

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

Die K-Schale besteht nur aus s-Zuständen, die L-Schale aus s- und p-Zuständen, die M-Schale aus s-, p-, d-, die N-Schale aus s-, p-, d- und f-Niveaus.

Die magnetische Quantenzahl m_l

m_l kann Werte von $-l$ bis $+l$ annehmen. Die Anzahl der m_l -Werte gibt also an, wie viele s-, p-, d-, f-Zustände existieren.

l	m_l	Anzahl der Zustände $2l + 1$
0	0	ein s-Zustand
1	-1 0 +1	drei p-Zustände
2	-2 -1 0 +1 +2	fünf d-Zustände
3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	sieben f-Zustände

Die Nebenquantenzahl, auch Bahndrehimpulsquantenzahl genannt, bestimmt die Größe des Bahndrehimpulses L . Er beträgt $L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$. Bei Anlegen eines Magnetfeldes gibt es nicht beliebige, sondern nur $2l + 1$ Orientierungen des Bahndrehimpulsvektors zum Magnetfeld. Die Komponenten des Bahndrehimpulsvektors in Feldrichtung können nur die Werte $\frac{h}{2\pi} m_l$ annehmen. Sie betragen also für s-Elektronen 0, für p-Elektronen $-\frac{h}{2\pi}$, 0, $+\frac{h}{2\pi}$. (Abb. 1.24). Im Magnetfeld wird dadurch z.B. die Entartung der p-Zustände aufgehoben. p-Zustände spalten im Magnetfeld symmetrisch in drei spektroskopisch nachweisbare Zustände unterschiedlicher Energie auf (Zeemann-Effekt). Daher wird m_l magnetische Quantenzahl genannt.

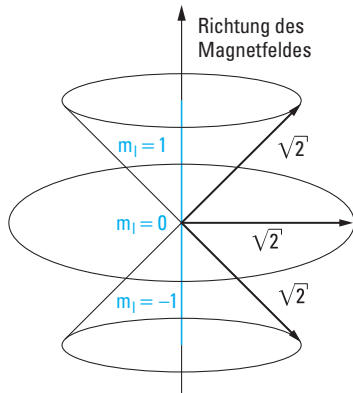


Abbildung 1.24 Für p-Elektronen beträgt der Bahndrehimpuls $L = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$. Es gibt drei Orientierungen des Bahndrehimpulsvektors zum Magnetfeld, deren Projektionen in Feldrichtung zu den m_l -Werten $-1, 0, +1$ führen

Die durch die drei Quantenzahlen n, l und m_l charakterisierten Quantenzustände werden als Atomorbitale bezeichnet (abgekürzt AO). n, l, m_l werden daher Orbitalquantenzahlen genannt.

Abb. 1.25 zeigt für die ersten vier Schalen des Wasserstoffatoms die möglichen Atomorbitale und ihre energetische Lage. Ein Atomorbital ist als Kästchen dargestellt, die Bezeichnung des Orbitals darunter gesetzt.

Schale	n	Orbitale s l = 0	p l = 1	d l = 2	f l = 3
N	4	↑ □ 4s	□ □ □ 4p	□ □ □ □ □ 4d	□ □ □ □ □ □ □ 4f
M	3	□ 3s	□ □ □ 3p	□ □ □ □ □ 3d	
L	2	□ 2s	□ □ □ 2p		
K	1	□ 1s			

Abbildung 1.25 Die möglichen Atomorbitale des Wasserstoffatoms bis $n = 4$. Ein AO ist als Kästchen dargestellt. Die Bezeichnung des AOs ist darunter gesetzt. Alle Atomorbitale einer Schale haben dieselbe Energie, sie sind entartet. Die Lage der Energieniveaus der Schalen ist nur schematisch angedeutet. Maßstäblich richtig ist die Lage der Energieniveaus in der Abbildung 1.15 dargestellt.

Die Energie der Orbitale nimmt im Wasserstoffatom in der angegebenen Reihenfolge zu: $1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f$. Zustände mit gleicher Energie nennt man entartet. Zum Beispiel sind das $2s$ -Orbital und die drei $2p$ -Orbitale entartet, da die Energie der Orbitale im Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl n abhängt.

Die Atomorbitale unterscheiden sich hinsichtlich der Größe, Gestalt und räumlichen Orientierung ihrer Ladungswolken. Diese Eigenschaften sind mit den Orbitalquantenzahlen verknüpft.

Die Hauptquantenzahl n bestimmt die Größe des Orbitals.

Die Nebenquantenzahl l gibt Auskunft über die Gestalt eines Orbitals (vgl. aber S. 52).

Die magnetische Quantenzahl beschreibt die Orientierung des Orbitals im Raum.

Die Orbitale können graphisch dargestellt werden, und wir werden diese Orbitalbilder bei der Diskussion der chemischen Bindung benutzen.

Die s -Orbitale haben eine kugelsymmetrische Ladungswolke. Bei den p -Orbitalen ist die Elektronenwolke zweiteilig hantelförmig, bei den d -Orbitalen rosettenförmig (Abb. 1.26). Mit wachsender Hauptquantenzahl nimmt die Größe des Orbitals zu (Abb. 1.27).

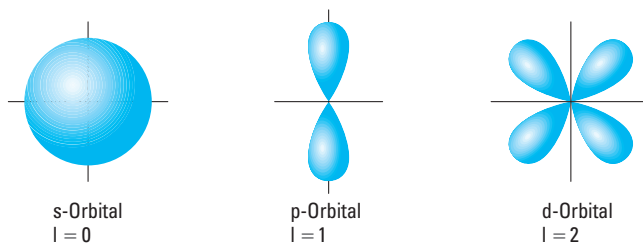


Abbildung 1.26 Die Nebenquantenzahl l bestimmt die Gestalt der Orbitale. s -Orbitale sind kugelsymmetrisch, p -Orbitale zweiteilig hantelförmig, d -Orbitale vierteilig rosettenförmig. Die graphische Darstellung des p - und des d -Orbitals ist vereinfacht. Die wirkliche Ausdehnung und Gestalt der Ladungswolke z. B. für ein $2p$ - und ein $3p$ -Orbital zeigt die Abb. 1.35.

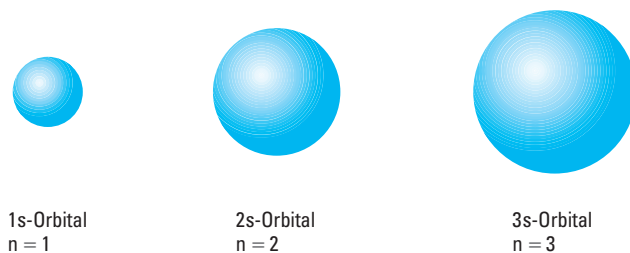


Abbildung 1.27 Die Hauptquantenzahl n bestimmt die Größe des Orbitals.

In der Abb. 1.28 sind die Gestalten und räumlichen Orientierungen der s -, p - und d -Orbitale dargestellt. Für die kugelsymmetrischen s -Orbitale gibt es nur eine räumliche Orientierung. Die drei hantelförmigen p -Orbitale liegen in Richtung der x -, y - und z -Achse des kartesischen Koordinatensystems. Sie werden demgemäß als

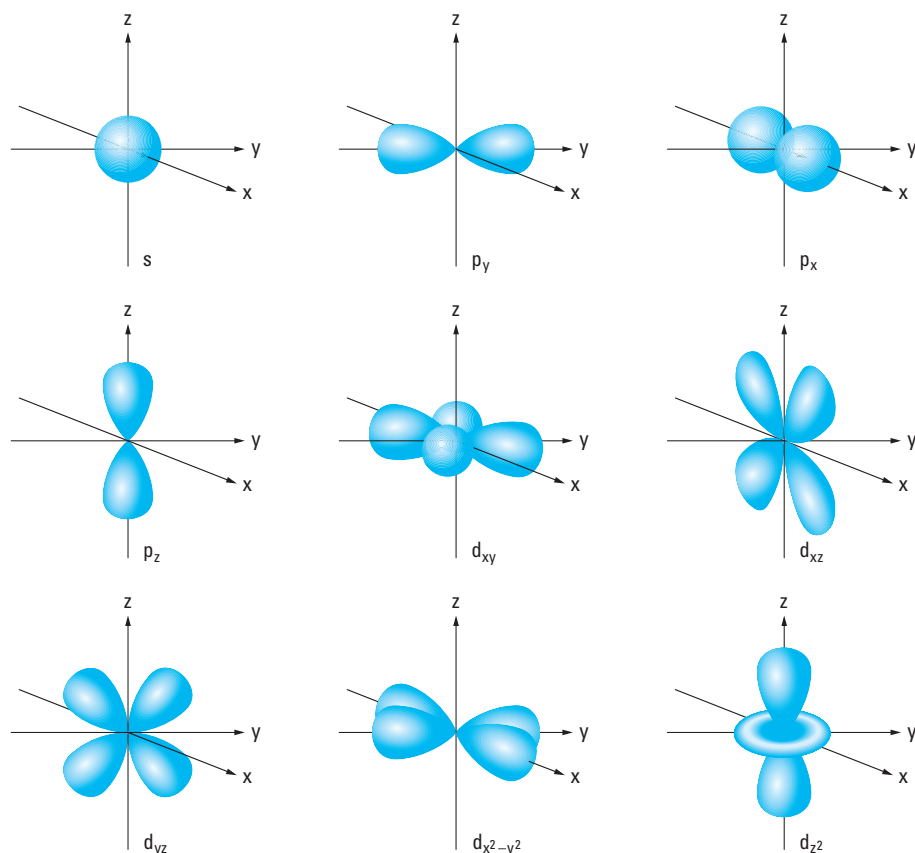


Abbildung 1.28 Gestalt und räumliche Orientierung der s-, p- und d-Orbitale. s-Orbitale sind kugelsymmetrisch. Sie haben keine räumliche Vorzugsrichtung, p-Orbitale sind hantelförmig. Beim p_x -Orbital liegen die Hanteln in Richtung der x-Achse, die x-Achse ist die Richtung größter Elektronendichte. Entsprechend hat das p_y -Orbital eine maximale Elektronendichte in y-Richtung, das p_z -Orbital in z-Richtung. Die d-Orbitale sind rosettenförmig. In den Zeichnungen ist nicht die exakte Elektronendichteverteilung dargestellt. Bei 3p-Orbitalen z. B. hat die Elektronenwolke nicht nur eine größere Ausdehnung als bei 2p-Orbitalen, sondern auch eine etwas andere Form. Allen p-Orbitalen jedoch ist gemeinsam, dass ihre Form hantelförmig ist und dass die maximale Elektronendichte in Richtung der x-, y- und z-Achse liegt. Die in der Abbildung dargestellten p-Orbitale können daher zur qualitativen Beschreibung aller p-Orbitale benutzt werden. Entsprechendes gilt für die s- und d-Orbitale. (Genauer ist die Darstellung von Orbitalen in Abschn. 1.4.6 behandelt. Die Vorzeichen der Orbitallappen sind auf S. 52 in der Abb. 1.34 angegeben. Zur Ursache für die abweichende Gestalt des d_{z^2} -Orbitals siehe S. 51).

p_x -, p_y - bzw. p_z -Orbital bezeichnet. Die räumliche Orientierung und die zugehörige Bezeichnung der d-Orbitale sind aus der Abb. 1.28 zu ersehen.

Auf Bilder von f-Orbitalen kann verzichtet werden, da sie bei den weiteren Diskussionen nicht benötigt werden.

Zur vollständigen Beschreibung der Eigenschaften eines Elektrons ist noch eine vierte Quantenzahl erforderlich.

Die Spinquantenzahl m_s

Man muss den Elektronen eine Eigendrehung zuschreiben. Anschaulich kann man sich vorstellen, dass es zwei Möglichkeiten der Eigenrotation gibt, eine Linksdrehung oder eine Rechtsdrehung. Es gibt für das Elektron daher zwei Quantenzustände mit der Spinquantenzahl $m_s = +\frac{1}{2}$ oder $m_s = -\frac{1}{2}$.

Aufgrund der Eigendrehung haben Elektronen einen Eigendrehimpuls, einen Spin. Im Magnetfeld gibt es zwei Orientierungen des Vektors des Eigendrehimpulses. Die Komponente in Feldrichtung beträgt $+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ oder $-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$. m_s kann die Werte $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ annehmen. Im Magnetfeld spaltet daher z. B. ein s-Zustand symmetrisch in zwei energetisch unterschiedliche Zustände auf.

Aus den erlaubten Kombinationen der vier Quantenzahlen erhält man die Quantenzustände des Wasserstoffatoms. Jede Kombination der Orbitalquantenzahlen (n, l, m_l) definiert ein Atomorbital. Für jedes AO gibt es zwei Quantenzustände mit der Spinquantenzahl $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$. In der Tabelle 1.5 sind die Quantenzustände des H-Atoms bis $n = 4$ angegeben.

Tabelle 1.5 Quantenzustände des Wasserstoffatoms bis $n = 4$

Schale	n	l	Orbital- typ	m_l	Anzahl der Orbitale	m_s	Anzahl der Quanten- zustände	
K	1	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2	2
L	2	0	2s	0	1	$\pm 1/2$	2	8
		1	2p	-1 0 +1	3	$\pm 1/2$	6	
M	3	0	3s	0	1	$\pm 1/2$	2	18
		1	3p	-1 0 +1	3	$\pm 1/2$	6	
		2	3d	-2 -1 0 +1 +2	5	$\pm 1/2$	10	
N	4	0	4s	0	1	$\pm 1/2$	2	32
		1	4p	-1 0 +1	3	$\pm 1/2$	6	
		2	4d	-2 -1 0 +1 +2	5	$\pm 1/2$	10	
		3	4f	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7	$\pm 1/2$	14	

Im Grundzustand besetzt das Elektron des Wasserstoffatoms einen 1s-Zustand, alle anderen Orbitale sind unbesetzt. Durch Energiezufuhr kann das Elektron Orbitale höherer Energien besetzen.

1.4.6 Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

In diesem Abschnitt soll die Beschreibung des wellenmechanischen Atommodells vertieft werden.

Da ein Elektron Welleneigenschaften besitzt, kann man die Elektronenzustände im Atom mit einer Wellenfunktion $\psi(x, y, z)$ beschreiben. ψ ist eine Funktion der Raumkoordinaten x, y, z und kann positive, negative oder imaginäre Werte annehmen. Die Wellenfunktion ψ selbst hat keine anschauliche Bedeutung. Eine anschauliche Bedeutung hat aber das Quadrat des Absolutwertes der Wellenfunktion $|\psi|^2$. Das Produkt $|\psi|^2 dV$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu einem bestimmten Zeitpunkt im Volumenelement dV anzutreffen. Die Elektronendichteverteilung im Atom, die Ladungswolke, steht also in Beziehung zu $|\psi|^2$. Je größer $|\psi|^2$ ist, umso größerer Anteil des Elektrons ist im Volumenelement dV vorhanden. An Stellen mit $|\psi|^2 = 0$ ist auch die Ladungsdichte null. Die Änderung von $|\psi|^2$ als Funktion der Raumkoordinaten beschreibt, wie die Ladungswolke im Atom verteilt ist.

In der von Schrödinger 1926 veröffentlichten und nach ihm benannten Schrödinger-Gleichung sind die Wellenfunktion ψ und die Elektronenenergie E miteinander verknüpft.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Es bedeuten: V potentielle Energie des Elektrons, m Masse des Elektrons, h Planck-Konstante, E Elektronenenergie für eine bestimmte Wellenfunktion ψ . **Diejenigen Wellenfunktionen, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, werden Eigenfunktionen genannt; die Energiewerte, die zu den Eigenfunktionen gehören, nennt man Eigenwerte. Die Eigenfunktionen beschreiben also die möglichen stationären Schwingungszustände im Wasserstoffatom.**

Die Schrödinger-Gleichung kann für das Wasserstoffatom exakt gelöst werden, für Mehrelektronenatome sind nur Näherungslösungen möglich. Die Wasserstoff-eigenfunktionen haben die allgemeine Form

$$\psi_{n,l,m_l} = \underset{\text{Normierungs-}}{[N]} \cdot \underset{\text{radiusabhängiger}}{[R_{n,l}(r)]} \cdot \underset{\text{winkelabhängiger}}{[\chi_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)]}$$

N ist eine **Normierungskonstante**. Ihr Wert ist durch die Bedingung $\int |\psi|^2 dV = 1$ festgelegt. Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Raum anzutreffen, gleich 1 sein muss. Wellenfunktionen, für die diese Bedingung erfüllt ist, heißen normierte Funktionen. **Bei normierten Funktionen gibt $|\psi|^2$ die absolute Wahrscheinlichkeit an, das Elektron an der Stelle x, y, z anzutreffen.**

Die Wellenfunktion ψ wird im allgemeinen nicht als Funktion der kartesischen Koordinaten x, y, z angegeben, sondern als Funktion der Polarkoordinaten r, ϑ, φ . Die Polarkoordinaten eines beliebigen Punktes P erhält man aus den kartesischen Koordinaten durch eine Transformation nach folgenden Gleichungen, die sich aus der Abb. 1.29 ergeben.

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad z = r \cos \vartheta$$

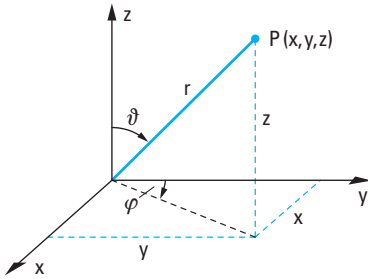


Abbildung 1.29 Zusammenhang zwischen den kartesischen Koordinaten x , y , z und den Polarkoordinaten r , φ , ϑ eines Punktes P.

$R_{n,l}(r)$ wird **Radialfunktion** genannt. $|R_{n,l}(r)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der man das Elektron in beliebiger Richtung im Abstand r vom Kern antrifft. Durch die Radialfunktion wird die Ausdehnung der Ladungswolke des Elektrons bestimmt (vgl. Abb. 1.31 und 1.32).

Die **Winkelfunktion** $\chi_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$ gibt den Faktor an, mit dem man die Radialfunktion R in der durch ϑ und φ gegebenen Richtung multiplizieren muss, um den Wert von ψ zu erhalten. Dieser Faktor ist unabhängig von r . χ bestimmt also die Gestalt und räumliche Orientierung der Ladungswolke. Die Winkelfunktion χ wird auch Kugelflächenfunktion genannt, da χ die Änderung von ψ auf der Oberfläche einer Kugel vom Radius r angibt. Kugelflächenfunktionen sind in der Abb. 1.34 dargestellt.

Die **Wasserstoffeigenfunktionen** ψ_{n,l,m_l} werden **Orbitale** genannt. Die Orbitale sind mit den Quantenzahlen n , l , m_l verknüpft. ψ_{n,l,m_l} kann nur dann eine Eigenfunktion sein, wenn für die Quantenzahlen die folgenden Bedingungen gelten.

Hauptquantenzahl: $n = 1, 2, 3, \dots$

Nebenquantenzahl: $l \leq n - 1$

Magnetische Quantenzahl: $-l \leq m_l \leq +l$

Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung erhält man die zu den Eigenfunktionen gehörenden Eigenwerte der Energie

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$$

Die Eigenwerte hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab. Für jeden Eigenwert gibt es n^2 entartete Eigenfunktionen (vgl. Abschn. 1.4.5). Einige Wasserstoffeigenfunktionen sind in der Tabelle 1.6 angegeben.

s-Orbitale besitzen eine konstante Winkelfunktion, sie sind daher kugelsymmetrisch. Verschiedene Möglichkeiten der Darstellung des 1s-Orbitals sind in der Abb. 1.30 wiedergegeben.

Die Wellenfunktion und die radiale Dichte (vgl. Abb. 1.30 d) des 2s- und des 3s-Orbitals sind in der Abb. 1.31 dargestellt. Beide Orbitale besitzen Knotenflächen, an denen die Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechselt. Die Knotenflächen einer drei

Tabelle 1.6 Einige Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms
(Die Winkelfunktionen sind in Polarkoordinaten und kartesischen Koordinaten angegeben.)

Quantenzahlen			Orbi- tal	Eigen- wert E_n	Normierte Radialfunktion $R_{n,l}(r)$	Normierte Winkelfunktion $\chi_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$	$\chi_{l,m_l}(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r})$
n	l	m_l					
1	0	0	1s	E_1	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	0	0	2s	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{2a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	1	1	2p _x	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$
2	1	0	2p _z	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$
2	1	-1	2p _y	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$

a_0 ist der Bohr-Radius (vgl. Gl. 1.17). Er beträgt $a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$

Die Indizes der p-Orbitale x , y bzw. z entsprechen den Winkelfunktionen dieser Orbitale, angegeben in kartesischen Koordinaten. Ganz entsprechend ist z. B. beim d_{xy} -Orbital die Winkelfunktion proportional xy und beim $d_{x^2-y^2}$ -Orbital proportional $x^2 - y^2$ (vgl. Tab. 1.7).

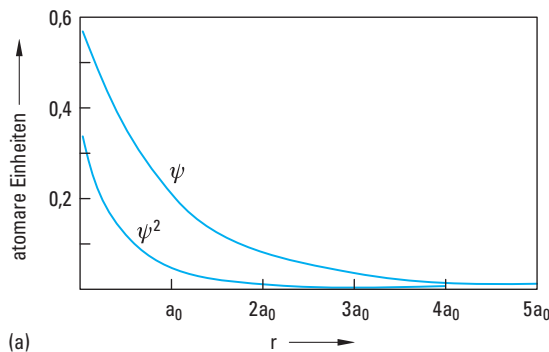


Abbildung 1.30 a) Darstellung von $\psi(r)$ und $\psi^2(r)$ des 1s-Orbitals von Wasserstoff

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Der Abstand r ist in Einheiten des Bohr'schen Radius a_0 angegeben ($a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). ψ nimmt mit wachsendem Abstand exponentiell ab. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ^2 erreicht auch bei sehr großen Abständen nicht null.

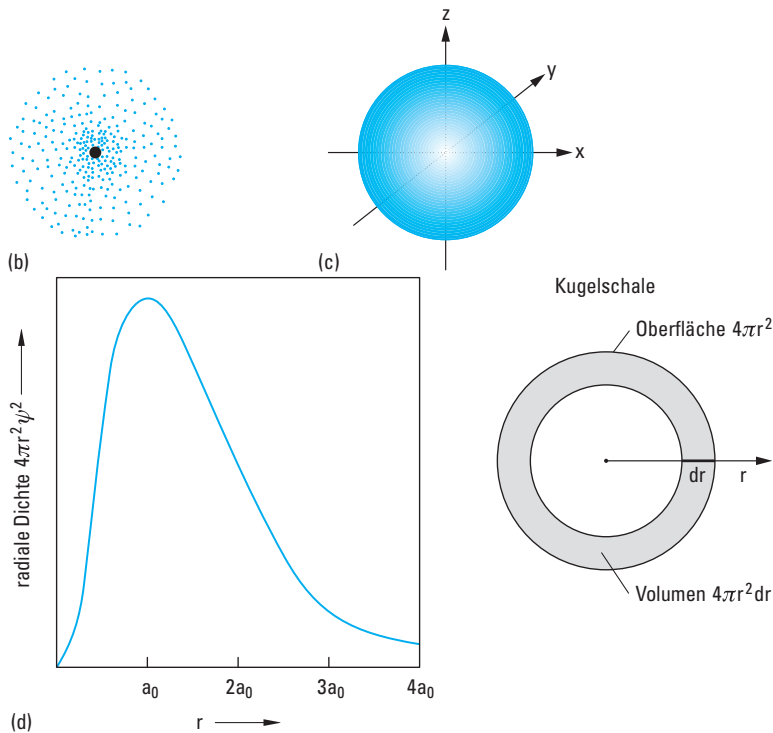


Abbildung 1.30 b) Schnitt durch den Atomkern. ψ^2 wird durch eine unterschiedliche Punktdichte dargestellt. Die Punktdichte vermittelt einen anschaulichen Eindruck von der Ladungsverteilung des Elektrons.

c) Das 1s-Orbital wird als Kugel dargestellt. Innerhalb der Kugel mit dem Radius $2,2 \cdot 10^{-10}$ m hält sich das Elektron mit 99 % Wahrscheinlichkeit auf.

d) Der Raum um den Kern kann in eine unendliche Zahl unendlich dünner Kugelschalen unterteilt werden. Das Volumen der Kugelschalen der Dicke dr beträgt $4\pi r^2 dr$. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer solchen Kugelschale anzutreffen, ist daher $\psi^2(r) 4\pi r^2 dr$. Man bezeichnet $4\pi r^2 \psi^2$ als **radiale Dichte**. Da ψ^2 mit wachsendem r abnimmt, $4\pi r^2$ aber zunimmt, muss die radiale Dichte ein Maximum durchlaufen. Der Abstand des Elektronendichtemaximums des 1s-Orbitals von Wasserstoff ist identisch mit dem Bohr-Radius a_0 .

dimensionalen stehenden Welle entsprechen den Knotenpunkten einer eindimensionalen Welle. Die Anzahl der Knotenflächen eines Orbitals ist $n - 1$ (n = Hauptquantenzahl). Bei s-Orbitalen sind die Knotenflächen Kugeloberflächen.

p-Orbitale und d-Orbitale setzen sich aus einer Radialfunktion und einer winkelabhängigen Funktion zusammen. **Die Radialfunktion hängt nur von den Quantenzahlen n und l ab.** Alle p-Orbitale und alle d-Orbitale gleicher Hauptquantenzahl besitzen dieselbe Radialfunktion. In der Abb. 1.32 sind die Radialfunktion und die radiale

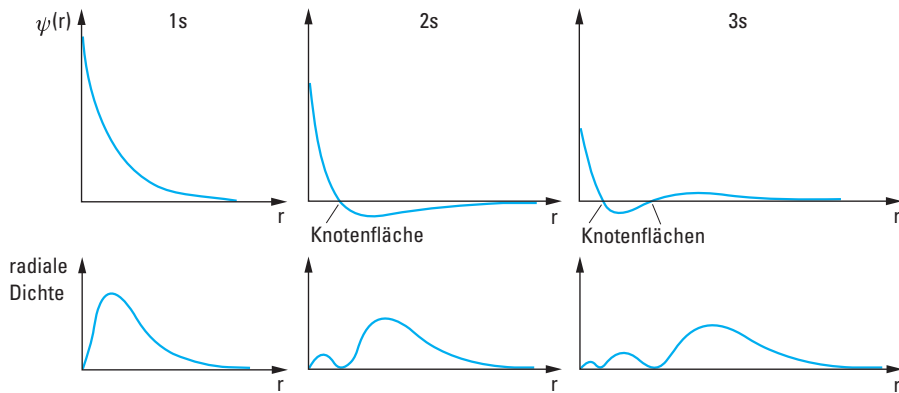


Abbildung 1.31 Schematische Darstellungen der Wellenfunktion $\psi(r)$ und der radialen Dichte von s-Orbitalen. Mit wachsender Hauptquantenzahl verschiebt sich das Maximum der Elektrendichte zu größeren r -Werten. Beim 2s-Orbital beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Knotenfläche 94,6 %, beim 3s-Orbital beträgt die Wahrscheinlichkeit zwischen den Knotenflächen 9,5 % und außerhalb der äußeren Knotenfläche 89,0 %.

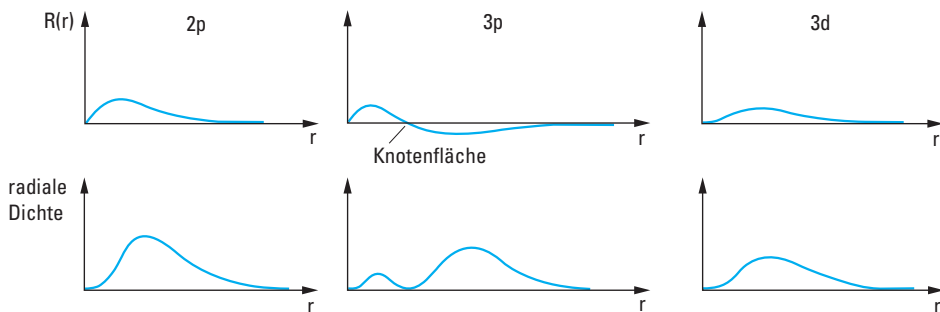


Abbildung 1.32 Schematische Darstellung der Radialfunktion $R(r)$ und der radialen Dichte für 2p-, 3p- und 3d-Orbitale. Im Gegensatz zu s-Orbitalen ist bei p- und d-Orbitalen bei $r = 0$ die Radialfunktion null.

Dichte für die 2p-, 3p- und 3d-Orbitale dargestellt. Die Nebenquantenzahl l gibt die Anzahl der Knotenflächen an, die durch den Atommittelpunkt gehen.

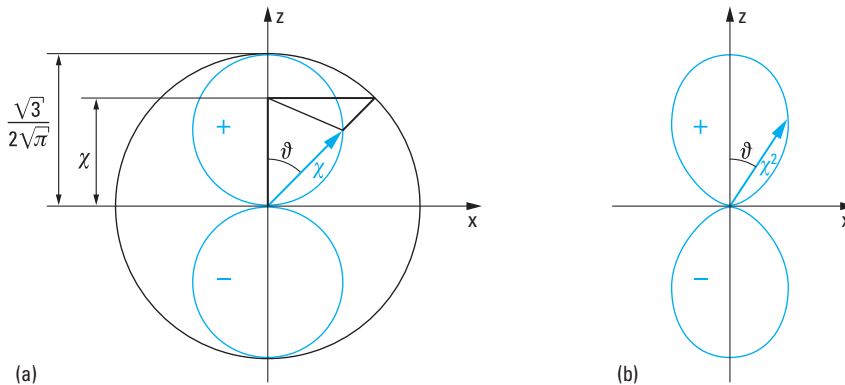
Die normierten Winkelfunktionen χ sind für die p-Orbitale in der Tabelle 1.6, für die d-Orbitale in der Tabelle 1.7 angegeben. Zur Darstellung der Kugelflächenfunktion (Winkelfunktion) χ eignen sich sogenannte Polardiagramme. Sie sind in der Abb. 1.34 für die Sätze der p- und d-Orbitale dargestellt. Die Konstruktion des Polardiagramms des p_z -Orbitals zeigt Abb. 1.33. In jeder durch ϑ und φ gegebenen Richtung wird der dazugehörige Wert der Funktion χ ausgehend vom Koordinatenursprung aufgetragen. χ hängt nicht von der Hauptquantenzahl n ab, daher sind die Polardiagramme für die p- und d-Orbitale aller Hauptquantenzahlen gültig.

Tabelle 1.7 Normierte Winkelfunktionen für die d-Orbitale des Wasserstoffatoms in Polarkoordinaten und kartesischen Koordinaten

Orbital	$\chi_{l, m_l}(\vartheta, \varphi)$	$\chi_{l, m_l}(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r})$
(d _{xy})	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{xy}{r^2}$
(d _{xz})	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{xz}{r^2}$
(d _{yz})	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{yz}{r^2}$
(d _{x²-y²)}	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$
(d _{z²})	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$

Aus den kartesischen Koordinaten ist die Bezeichnung der Orbitale abgeleitet.

Die Ladungswolken der d_{z²}-Orbitale sind nicht wie die der anderen d-Orbitale rosettenförmig (vgl. Abb. 1.28). Dies liegt daran, dass das d_{z²}-Orbital durch eine Linearkombination aus dem d_{z²-x²}-Orbital und dem d_{y²-z²}-Orbital als fünfte unabhängige d-Eigenfunktion erhalten wird. Nur die Linearkombination dieser beiden Orbitale ist orthogonal zu allen anderen d-Orbitalen. Orthogonal bedeutet, dass die Integration des Produkts zweier Wellenfunktionen über den ganzen Raum null ergeben muss.

**Abbildung 1.33** a) Konstruktion des Polardiagramms für die Winkelfunktion $\chi = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta$

des p_z-Orbitals. In der x- und y-Richtung hat χ den Wert null, da $\vartheta = 90^\circ$ beträgt. In der z-Richtung ist $\vartheta = 0^\circ$ und $\cos \vartheta = 1$ oder $\vartheta = 180^\circ$ und $\cos \vartheta = -1$. Für die Winkelfunktion erhält man die maximalen Werte $\chi = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$ bzw. $\chi = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$. Berechnet man χ für alle möglichen ϑ -Werte, erhält man zwei Kugeln. Bei der oberen Kugel hat χ ein positives, bei der unteren Kugel ein negatives Vorzeichen. b) Darstellung des Quadrats der Winkelfunktion χ^2 für das p_z-Orbital.

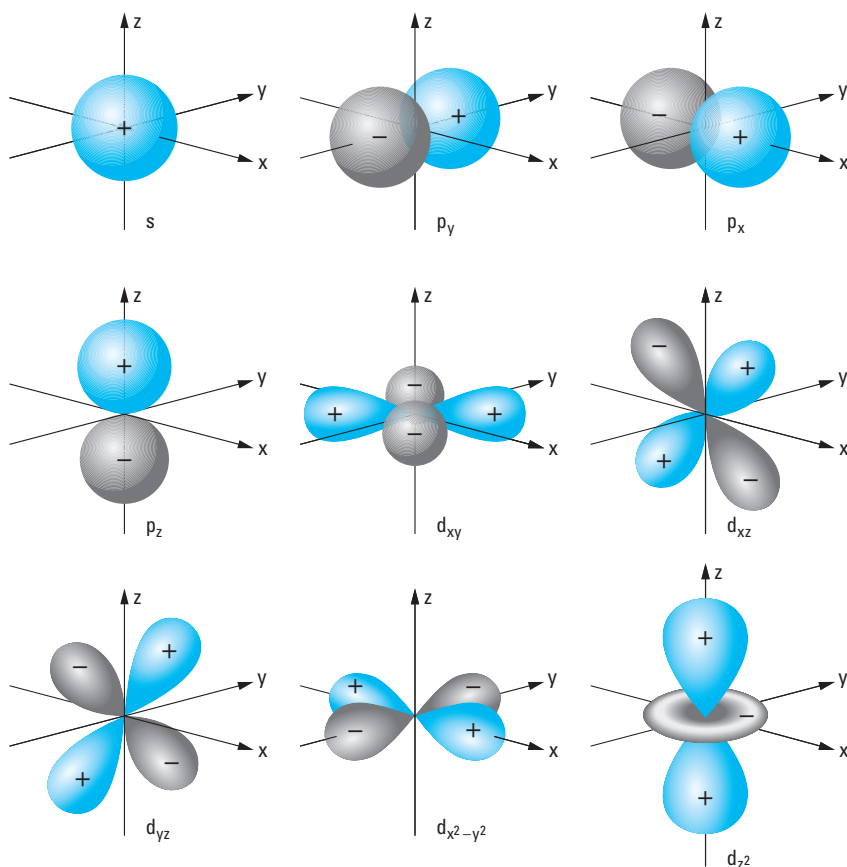


Abbildung 1.34 Polardiagramme der Winkelfunktion χ für die p- und d-Orbitale.

Die Darstellungen von χ oder χ^2 werden manchmal fälschlich als Orbitale bezeichnet. Bei diesen Darstellungen werden zwar die Richtungen maximaler Elektronendichte richtig wiedergegeben, aber die wahre Elektronendichteverteilung der Orbitale erhält man nur bei Berücksichtigung der gesamten Wellenfunktion $\psi = R \cdot \chi$, und genau genommen kommt nur der Darstellung von ψ die Bezeichnung Orbital zu. Die Abb. 1.35 zeigt am Beispiel des $2p_z$ - und des $3p_z$ -Orbitals, dass sich diese beiden Orbitale sowohl hinsichtlich ihrer Ausdehnung als auch ihrer Gestalt unterscheiden. Hauptsächlich bestimmt zwar die Winkelfunktion die hantelförmige Gestalt und ist für die Ähnlichkeit aller p-Orbitale verantwortlich, aber die unterschiedlichen Radialfunktionen haben nicht nur eine unterschiedliche Ausdehnung des Orbitals zur Folge, sondern auch eine unterschiedliche „innere Gestalt“. Für eine qualitative Diskussion von Bindungsproblemen ist dieser Unterschied aber unwichtig, und es können die Orbitalbilder benutzt werden, die in der Abb. 1.28 wiedergegeben sind.

1.4.7 Aufbau und Elektronenkonfiguration von Mehrelektronen-Atomen

In diesem Abschnitt soll der Aufbau der Elektronenhülle von Atomen mit mehreren Elektronen behandelt werden. Für Mehrelektronen-Atome kann die Schrödinger-Gleichung nicht exakt gelöst werden. Es gibt aber Näherungslösungen. Die Ergebnisse zeigen: **Wie beim Wasserstoffatom sind die Elektronenhüllen von Mehrelektro-**

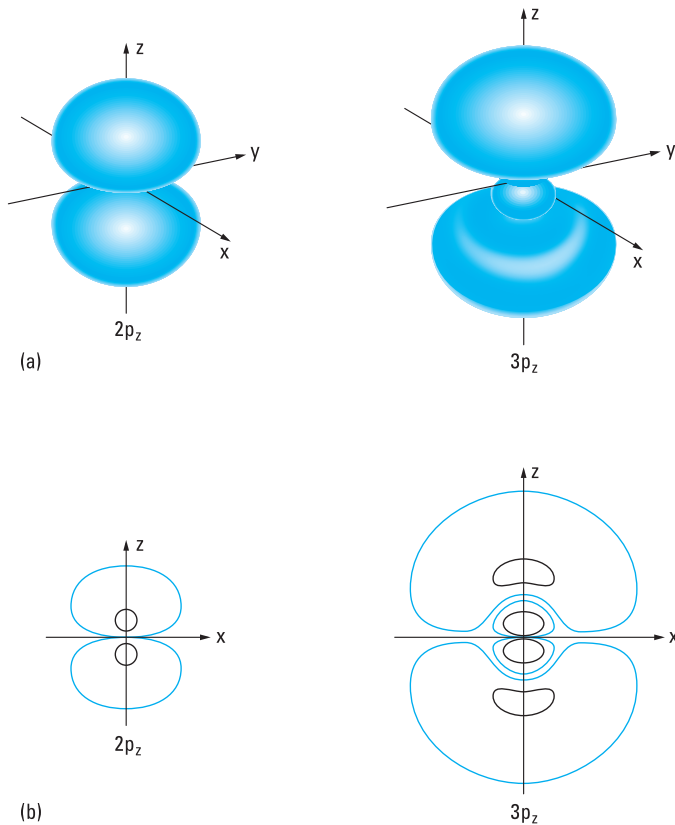


Abbildung 1.35 a) Räumliche Darstellungen des $2p_z$ - und des $3p_z$ -Orbitals. Die Grenzflächen der Orbitale sind Flächen mit gleichen ψ^2 -Werten. Innerhalb der Begrenzung beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons 99 %.

b) Konturliniendiagramme des $2p_z$ - und des $3p_z$ -Orbitals. Die Konturlinien sind Schnitte durch Flächen gleicher Elektronendichte. Innerhalb dieser Flächen beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons 50 % (schwarze Linien) bzw. 99 % (blaue Linien).

nen-Atomen aus Schalen aufgebaut. Die Schalen bestehen aus der gleichen Anzahl von Atomorbitalen des gleichen Typs wie die des Wasserstoffatoms. Die Atomorbitale von Mehrelektronen-Atomen gleichen zwar nicht völlig den Wasserstofforbitalen, aber die Gestalt der Orbitale ist wasserstoffähnlich und die Richtungen der maximalen Elektronendichten stimmen überein. So besitzen beispielsweise alle Atome pro Schale mit Ausnahme der K-Schale drei hantelförmige p-Orbitale, die entlang der x -, y - und z -Achse liegen. Die Bilder der Wasserstofforbitale werden daher auch zur Beschreibung der Elektronenstruktur anderer Atome benutzt.

Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Wasserstoffatom und den Mehrelektronen-Atomen besteht darin, dass die Energie der Orbitale im Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl n abhängt, während sie bei Atomen mit mehreren Elektronen außer von der Hauptquantenzahl n auch von der Nebenquantenzahl l beeinflusst wird.

Im Wasserstoffatom befinden sich alle Orbitale einer Schale, also alle AO mit der gleichen Hauptquantenzahl n , auf dem gleichen Energieniveau, sie sind entartet (Abb. 1.25). In Atomen mit mehreren Elektronen besitzen nicht mehr alle Orbitale einer Schale dieselbe Energie. Energiegleich sind nur noch die Orbitale gleichen Typs, also alle p-Orbitale, d-Orbitale, f-Orbitale (Abb. 1.36).

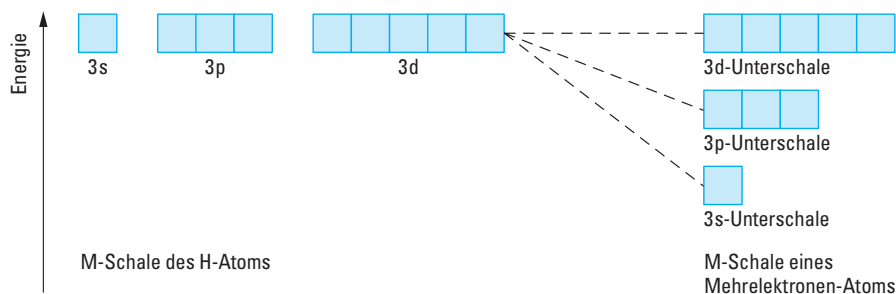


Abbildung 1.36 Aufhebung der Entartung in Mehrelektronen-Atomen. Die relative Lage der Energieniveaus der Unterschalen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl zeigt Abbildung 1.38.

Man bezeichnet daher die energetisch äquivalenten Sätze der s-, p-, d-, f-Orbitale als **Unterschalen**.

Für die Besetzung der wasserstoffähnlichen Atomorbitale mit Elektronen (Aufbauprinzip) sind die folgenden drei Prinzipien maßgebend.

Das Pauli-Prinzip. Ein Atom darf keine Elektronen enthalten, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Dies bedeutet, dass jedes Orbital nur mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden kann.

Beispiel zum Pauli-Prinzip:



1s

Nach dem Pauli-Prinzip kann das 1s-Orbital nur mit zwei Elektronen besetzt werden. Jedes Elektron ist durch einen Pfeil symbolisiert. Die Orbitalquantenzahlen sind für beide Elektronen identisch: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. Die Elektronen unterscheiden sich aber in der Spinkquantenzahl. Die Spinkquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ werden durch die entgegengesetzte Pfeilrichtung dargestellt.



1s

Die Besetzung des 1s-Orbitals mit 3 Elektronen ist aufgrund des Pauli-Prinzips verboten. Die beiden Elektronen mit gleicher Pfeilrichtung stimmen in allen vier Quantenzahlen überein. Sie besitzen außer den gleichen Orbitalquantenzahlen $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ auch die gleiche Spinkquantenzahl.

Die Anzahl der Elektronen, die unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips von den verschiedenen Schalen eines Atoms aufgenommen werden kann, ist in der Tabelle 1.8 angegeben. Sie stimmt mit der Anzahl der Quantenzustände des Wasserstoffatoms überein (Tabelle 1.5).

Tabelle 1.8 Anzahl der Elektronen, die von den Unterschalen und Schalen eines Atoms aufgenommen werden können

Schale	n	Unterschale	Anzahl der Orbitale	Anzahl der Elektronen	
				Unterschale	Schale ($2n^2$)
K	1	1s	1	2	2
L	2	2s	1	2	8
		2p	3	6	
M	3	3s	1	2	18
		3p	3	6	
		3d	5	10	
N	4	4s	1	2	32
		4p	3	6	
		4d	5	10	
		4f	7	14	

Die Hund'sche Regel. Die Orbitale einer Unterschale werden so besetzt, dass die Anzahl der Elektronen mit gleicher Spinrichtung maximal wird.

Beispiel zur Hund'schen Regel:

 p_x p_y p_z

Die Besetzung entspricht der Hund'schen Regel. Die beiden Elektronen haben gleichen Spin. Sie müssen daher zwei verschiedene p-Orbitale besetzen.

$\uparrow\downarrow$		
p_x	p_y	p_z

Ein p-Orbital ist mit zwei Elektronen besetzt, die entgegengesetzten Spin haben. Diese Besetzung stimmt nicht mit der Hund'schen Regel überein.

Im Grundzustand werden die wasserstoffähnlichen Orbitale der Atome in der Reihenfolge wachsender Energie mit Elektronen aufgefüllt.

Tabelle 1.9 zeigt den Aufbau der Elektronenhülle im Grundzustand für die ersten 36 Elemente.

Die Verteilung der Elektronen auf die Orbitale nennt man **Elektronenkonfiguration**.

Aus der Tabelle 1.9 ist ersichtlich, dass mit wachsender Ordnungszahl Z nicht einfach eine Schale nach der anderen mit Elektronen aufgefüllt wird. Ab der M-Schale überlappen die Energieniveaus verschiedener Schalen. Beim Element Kalium ($Z = 19$) wird das 19. Elektron nicht in das 3d-Niveau der M-Schale, sondern in die 4s-Unterschale der nächsthöheren N-Schale eingebaut. Noch bevor die Auffüllung der M-Schale abgeschlossen ist, wird bereits mit der Besetzung der folgenden N-Schale begonnen.

Die Reihenfolge, in der mit wachsender Ordnungszahl die Unterschalen der Atome mit Elektronen aufgefüllt werden, kann man sich mit Hilfe des in der Abb. 1.37 dargestellten Schemas leicht ableiten. Die Unterschalen werden in der Reihenfolge 1s, 2s, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s usw. besetzt.

Es gibt jedoch einige Unregelmäßigkeiten (vgl. Tabelle 1.9 und Tabelle 2, Anhang 2). Beispiele dafür sind die Elemente Chrom und Kupfer. Bei Cr ist die Konfiguration $3d^5 4s^1$ gegenüber der Konfiguration $3d^4 4s^2$ bevorzugt, bei Cu die Konfiguration $3d^{10} 4s^1$ gegenüber $3d^9 4s^2$. Eine halbgefüllte oder vollständig aufgefüllte d-Unterschale ist energetisch besonders günstig. Obwohl das 4f-Niveau vor dem 5d-

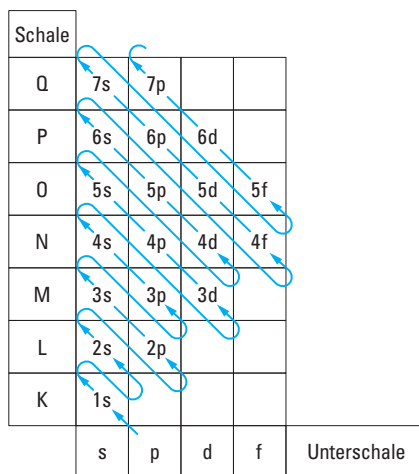


Abbildung 1.37 Schema zur Reihenfolge der Besetzung von Unterschalen.

Tabelle 1.9 Elektronenkonfigurationen der ersten 36 Elemente

Z	Element	K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p	Symbol	Periode
1	H	$\uparrow$				$1s^1$	1
2	He	$\uparrow\downarrow$				$1s^2$	
3	Li	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$			$[\text{He}] 2s^1$	2
4	Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			$[\text{He}] 2s^2$	
5	B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\square$ $\square$			$[\text{He}] 2s^2 2p^1$	
6	C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\square$			$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	
7	N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$			$[\text{He}] 2s^2 2p^3$	
8	O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$			$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	
9	F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$			$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	
10	Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$			$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	
11	Na	Neonkonfiguration [Ne]		$\uparrow$		$[\text{Ne}] 3s^1$	3
12	Mg			$\uparrow\downarrow$		$[\text{Ne}] 3s^2$	
13	Al			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\square$ $\square$		$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	
14	Si			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\square$		$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	
15	P			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$		$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	
16	S			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$		$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	
17	Cl			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$		$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	
18	Ar			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$		$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	
19	K	Argonkonfiguration [Ar]			$\uparrow$	$[\text{Ar}] 4s^1$	4
20	Ca				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2$	
21	Sc				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$	
22	Ti				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	
23	V				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$	
24	*Cr				$\uparrow$	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$	
25	Mn				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$	
26	Fe				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$	
27	Co				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$	
28	Ni				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$	
29	*Cu				$\uparrow$	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$	
30	Zn				$\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$	
31	Ga				$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\square$ $\square$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$	
32	Ge				$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\square$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$	
33	As				$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$	
34	Se				$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$	
35	Br				$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	
36	Kr				$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$	

Ein Kästchen symbolisiert ein Orbital, ein Pfeil ein Elektron, die Pfeilrichtung die Spinrichtung des Elektrons. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden für abgeschlossene Edelgaskonfigurationen wie $1s^2 2s^2 2p^6$ oder $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ die Symbole [Ne] bzw. [Ar] verwendet. Unregelmäßige Elektronen-Konfigurationen sind mit einem Stern markiert.

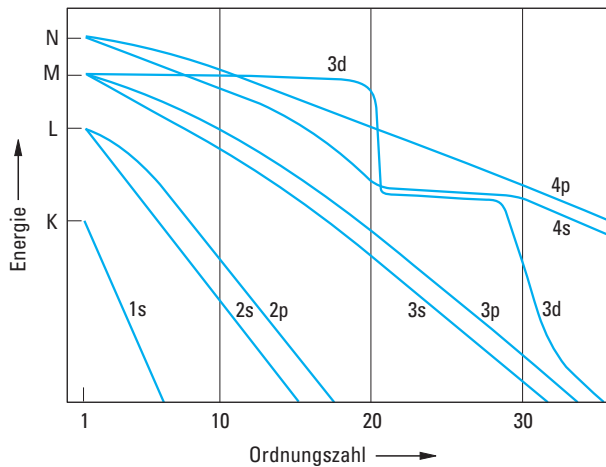


Abbildung 1.38 Änderung der Energie der Unterschalen mit wachsender Ordnungszahl.

Niveau besetzt werden sollte, besitzt das Element Lanthan kein 4f-Elektron, sondern ein 5d-Elektron. Erst bei den folgenden Elementen wird die 4f-Unterschale aufgefüllt. Aufgrund der sehr ähnlichen Energien der 5f- und der 6d-Unterschale ist auch beim Element Actinium und einigen Actinoiden die Besetzung unregelmäßig.

Die Elektronenkonfigurationen der Elemente sind in der Tabelle 2 des Anhangs 2 angegeben.

Das Schema der Abb. 1.37 gilt jedoch nur für das letzte eingebaute Elektron jedes Elements. Die Lage der Energien der Orbitale ist nicht unabhängig von der Ordnungszahl Z , sie ändert sich mit Z , wie in der Abb. 1.38 schematisch dargestellt ist.

1.4.8 Das Periodensystem (PSE)

Bei der Auffüllung der Atomorbitale mit Elektronen kommt es zu periodischen Wiederholungen gleicher Elektronenanordnungen auf der jeweils äußersten Schale (vgl. Tabelle 1.9 und Tabelle 2 im Anhang 2). **Elemente, deren Atome analoge Elektronenkonfigurationen besitzen, haben ähnliche Eigenschaften und können zu Gruppen zusammengefasst werden.**

Beispiele:

Edelgase

He $1s^2$

Ne [He] $2s^2 2p^6$

Ar [Ne] $3s^2 3p^6$

Kr [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$

Xe [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$

Die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon gehören zur Gruppe der Edelgase. Mit Ausnahme von Helium haben die Edelgasatome auf der äußersten Schale die Elektronenkonfiguration s^2p^6 , d. h. alle s- und p-Orbitale sind vollständig besetzt. Solche abgeschlossenen Elektronenkonfigurationen sind energetisch besonders stabil (vgl. Abb. 1.40). Die Edelgase sind daher äußerst reaktionsträge Elemente.

Alkalimetalle

Li [He] $2s^1$

Na [Ne] $3s^1$

K [Ar] $4s^1$

Rb [Kr] $5s^1$

Cs [Xe] $6s^1$

Die Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium gehören zur Gruppe der Alkalimetalle. Die Alkalimetallatome haben auf der äußersten Schale die Elektronenkonfiguration s^1 . Dieses Elektron kann leicht abgegeben werden. Dabei bilden sich einfach positiv geladene Ionen wie Na^+ . Alkalimetalle sind sehr reaktionsfähig, weiche Leichtmetalle mit niedrigem Schmelzpunkt.

Halogene

F [He] $2s^2 2p^5$

Cl [Ne] $3s^2 3p^5$

Br [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$

I [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$

Die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Iod gehören zur Gruppe der Halogene (Salzbildner) mit der gemeinsamen Konfiguration s^2p^5 auf der äußersten Schale. Die Halogene sind typische Nichtmetalle und sehr reaktionsfähige Elemente. Sie bilden mit Metallen Salze. Dabei nehmen sie ein Elektron auf, es entstehen einfach negativ geladene Ionen wie z. B. Cl^- .

Die periodische Wiederholung analoger Elektronenkonfigurationen führt zum periodischen Auftreten ähnlicher Elemente. Sie ist die Ursache der Systematik der Elemente, die als Periodensystem der Elemente (abgekürzt PSE) bezeichnet wird.

Die Versuche, eine Systematik der Elemente zu finden und die Anzahl möglicher Elemente theoretisch zu begründen, führten schon 1829 Döbereiner zur Aufstellung der Triaden. Triaden sind Dreiergruppen von Elementen mit ähnlichen Eigenschaften und gleicher Zunahme ihrer Atommassen (z. B. Cl, Br, I oder Ca, Sr, Ba). Obwohl nur etwa 60 Elemente bekannt waren und noch keine Kenntnisse über den Atomaufbau vorlagen, stellten bereits 1869 unabhängig voneinander Meyer und Mendelejew das Periodensystem der Elemente auf. Sie ordneten die Elemente nach steigender Atommasse und fanden aufgrund des Vergleichs der chemischen Eigenschaften, dass periodisch Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften auftreten. Durch Untereinanderstellen dieser Elemente erhielten sie das Periodensystem.

	Hauptgruppen		Nebengruppen										Hauptgruppen					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Ia s ¹	IIa s ²	IIIb d ¹	IVb d ²	Vb d ³	VIb d ⁴	VIIb d ⁵	VIIIb d ⁶ d ⁷ d ⁸			Ib d ⁹	IIb d ¹⁰	IIIa p ¹	IVa p ²	Va p ³	VIa p ⁴	VIIa p ⁵	VIIIa p ⁶
1 1s	1 H																	2 He
2 2s 2p	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 3s 3p	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 4s 3d 4p	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 *Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 *Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5s 4d 5p	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 *Nb	42 *Mo	43 *Tc	44 *Ru	45 *Rh	46 *Pd	47 *Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6s 4f 5d 6p	55 Cs	56 Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 *Pt	79 *Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7s 5f 6d	87 Fr	88 Ra	89 *Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116		118
Lanthanoide (4f-Elemente)			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 *Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Actinoide (5f-Elemente)			90 *Th	91 *Pa	92 *U	93 *Np	94 Pu	95 Am	96 *Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Abbildung 1.39 Periodensystem der Elemente. Bei jeder Periode ist angegeben, welche Orbitale aufgefüllt werden. Bei jeder Gruppe ist die Bezeichnung für das jeweils letzte Elektron, das beim Aufbau der Elektronenschale hinzukommt, angegeben. Die Elektronenkonfiguration eines Elements kann sofort abgelesen werden. Elektronenkonfigurationen, die nicht mit der in Abbildung 1.37 angegebenen Reihenfolge der Besetzung von Unterschalen übereinstimmen, sind mit einem Stern markiert. Nichtmetalle sind durch blaue Kästchen gekennzeichnet, Metalle durch weiße Kästchen. Hellblaue Kästchen kennzeichnen Elemente, deren Eigenschaften zwischen Metallen und Nichtmetallen liegen. Wasserstoff gehört nur hinsichtlich der Konfiguration s¹ zur Gruppe 1, den chemischen Eigenschaften nach gehört er keiner Gruppe an und hat eine Sonderstellung. Helium gehört zur Gruppe der Edelgase, da es als einziges s²-Element eine abgeschlossene Schale besitzt.

Für die ab 1996 synthetisierten äußerst kurzlebigen Transactinoide 113–116 und 118 gibt es noch keine Namen und Symbole. Das 2006 entdeckte Element 118 gehört zur Gruppe der Edelgase, der inoffizielle Name ist Moskowium.¹

Eine jetzt gebräuchliche Form des Periodensystems zeigt Abb. 1.39. Aufgrund der Kenntnis des Atombaus wissen wir heute, dass die Reihenfolge der Elemente durch die Ordnungszahl Z (= Protonenzahl = Elektronenzahl) bestimmt wird. Die nach den Atommassen geordneten Elemente ergaben im wesentlichen dieselbe Reihenfolge, in einigen Fällen (Ar, K; Co, Ni; Te, I) musste jedoch die Reihenfolge vertauscht werden.

¹ 2010 wurde auch das Element 117 hergestellt und nachgewiesen.

Im Periodensystem untereinander stehende Elemente werden **Gruppen** genannt. In einer Gruppe stehen Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften.

Nach Empfehlung der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden die Gruppen mit den Ziffern 1 (Alkalimetalle) bis 18 (Edelgase) bezeichnet.

Die Gruppen 1, 2 und 13–18 werden **Hauptgruppen** genannt. Die Atome der Elemente einer Hauptgruppe haben auf der äußersten Schale dieselbe Elektronenkonfiguration. Bei den Hauptgruppen ändert sich die Elektronenkonfiguration von s^1 auf s^2p^6 . Die d- und f-Orbitale der Hauptgruppenelemente sind leer oder vollständig besetzt. Vorher war lange Zeit die verwendete Bezeichnung der Hauptgruppen Ia–VIIIa (vgl. Abb. 1.39).

Die für das chemische Verhalten verantwortlichen Elektronen der äußersten Schale bezeichnet man als **Valenzelektronen**, ihre Konfiguration als **Valenzelektronenkonfiguration**. Bei den Hauptgruppenelementen ändert sich die Zahl der Valenzelektronen von 1 bis 8. Die chemische Ähnlichkeit der Elemente einer Gruppe ist eine Folge ihrer identischen Valenzelektronenkonfiguration.

Einige Hauptgruppen haben Gruppennamen: 1 Alkalimetalle, 2 Erdalkalimetalle, 16 Chalkogene (Erzbildner), 17 Halogene (Salzbildner), 18 Edelgase.

Die Gruppen 3–12 werden **Nebengruppen** genannt. Bei ihnen erfolgt die **Auffüllung der d-Unterschalen**. Da die Nebengruppen auf der äußersten Schale ein besetztes s-Orbital besitzen, wird bei der Auffüllung der d-Unterschalen die zweitäußerste Schale aufgefüllt. Die Gruppen 3–12 (vgl. PSE) haben daher die Elektronenkonfiguration s^2d^1 bis s^2d^{10} , wobei zu beachten ist, dass die s-Elektronen eine um eins höhere Hauptquantenzahl haben als die d-Elektronen. Die Besetzung der d-Orbitale erfolgt nicht ganz regelmäßig (vgl. Tabelle 2 im Anhang 2). Die Nebengruppenelemente werden auch als **Übergangselemente** bezeichnet und zwar je nachdem, welche d-Unterschale aufgefüllt wird, als 3d-, 4d- bzw. 5d-Übergangselemente. Eine früher verwendete Bezeichnung der Nebengruppen war Ib–VIIIb (vgl. Abb. 1.39). Bei dieser Bezeichnung kam zum Ausdruck, dass bei einigen Gruppen formale Analogien (z. B. maximale Oxidationszahl) zwischen den Hauptgruppenelementen und den Nebengruppenelementen gleicher Gruppennummer vorhanden sind (z. B. IIa und IIb, siehe Abb. 1.39).

Bei den Nebengruppenelementen können außer den s-Elektronen auch die d-Elektronen als Valenzelektronen wirksam werden. Die Elemente der Gruppen 3 (zwei s-Elektronen + ein d-Elektron) und 4 (zwei s- und zwei d-Elektronen) besitzen daher die gleiche Zahl an Valenzelektronen wie die Elemente der Gruppen 13 bzw. 14. Bei den Gruppen 11 und 12 ist die d-Unterschale vollständig aufgefüllt. Sie haben wie die Elemente der Gruppen 1 und 2 ein s-Elektron bzw. zwei s-Elektronen auf der äußersten Schale und bilden daher wie diese einfach bzw. zweifach positiv geladene Ionen. Bei der Gruppe 11 (Cu, Ag, Au) sind allerdings durch Ionisation von d-Elektronen auch zweifach und dreifach positiv geladene Ionen häufig (s. Abschn. 5.8).

Die im PSE nebeneinander stehenden Elemente bilden die **Perioden**. Die Anzahl der Elemente der ersten sechs Perioden beträgt 2, 8, 8, 18, 18, 32. Sie ist ab der 3.

Periode nicht identisch mit der maximalen Aufnahmefähigkeit der Schalen, die ja $2n^2$ beträgt.

Bei den Elementen der 1. Periode H und He wird das 1s-Orbital der K-Schale besetzt, bei den acht Elementen der 2. Periode Li, Be, B, C, N, O, F, Ne das 2s-Orbital und die 2p-Orbitale der L-Schale. Innerhalb einer Periode ändern sich die Eigenschaften, am Anfang und am Ende der Periode stehen daher Elemente mit ganz verschiedenen Eigenschaften. Lithium und Beryllium sind typische Metalle und bei Normaltemperatur Feststoffe. Sauerstoff und Fluor sind typische Nichtmetalle, die bei Normaltemperatur gasförmig sind. Neon ist ein Edelgas, das sich mit keinem chemischen Element verbindet. Bei den folgenden acht Elementen der 3. Periode, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, werden das 3s-Orbital und die 3p-Orbitale der M-Schale besetzt. Nach dem Element Neon erfolgt eine sprunghafte Eigenschaftsänderung und eine periodische Wiederholung der Eigenschaften der 2. Periode. Die ersten Elemente der 3. Periode, Natrium, Magnesium und Aluminium, sind wieder typische Metalle, am Ende der Periode stehen die Nichtmetalle Schwefel, Chlor und das Edelgas Argon. Vor der Besetzung der 3d-Unterschale wird bei den Elementen Kalium und Calcium das 4s-Orbital der N-Schale besetzt, erst dann erfolgt bei den 10 Elementen Scandium bis Zink die Auffüllung der 3d-Niveaus. Nach der Auffüllung der 3d-Unterschale werden bei den Elementen Gallium bis Krypton die 4p-Orbitale besetzt. Die 3. Periode enthält daher nur 8 Elemente, die 4. Periode 18 Elemente. Die 5. Periode enthält ebenfalls 18 Elemente, bei denen nacheinander die Unterschalen 5s, 4d und 5p besetzt werden. In der 6. Periode wird bei den Elementen Caesium und Barium das 6s-Orbital besetzt. Beim Element Lanthan wird zunächst ein Elektron in die 5d-Unterschale eingebaut. La hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$. Bei den auf das Lanthan folgenden 14 Elementen wird die 4f-Unterschale aufgefüllt. Bei diesen als **Lanthanoide** bezeichneten Elementen erfolgt also die vollständige Auffüllung der N-Schale. Erst dann werden die 5d- und die 6p-Unterschale weiter aufgefüllt. Die 6. Periode enthält daher 32 Elemente. Die Lanthanoide zeigen untereinander eine große chemische Ähnlichkeit, da sie sich nur im Aufbau der drittäußersten Schale unterscheiden. Die Auffüllung der 5f-Unterschale erfolgt bei den 14 Elementen, die auf das Element Actinium folgen. Die 14 **Actinoide** sind radioaktive, überwiegend künstlich hergestellte Elemente.

Links im Periodensystem stehen Metalle, rechts Nichtmetalle. Der metallische Charakter wächst innerhalb einer Hauptgruppe mit wachsender Ordnungszahl. **Die typischsten Metalle stehen daher im PSE links unten (Rb, Cs, Ba), die typischsten Nichtmetalle rechts oben (F, O, Cl).** Alle Nebengruppenelemente, die Lanthanoide und Actinoide sind Metalle.

Im PSE wird die Vielzahl der Elemente übersichtlich geordnet. Man braucht die Eigenschaften der Elemente nicht einzeln zu erlernen, sondern man kann viele wichtige Eigenschaften eines Elements aus seiner Stellung im Periodensystem ableiten. Wie genau dies möglich ist, zeigt die Voraussage der Eigenschaften des Elements Germanium durch Mendelejew. Sie wurde nach der Entdeckung dieses Elements durch Winkler glänzend bestätigt (Tabelle 1.10).

Tabelle 1.10 Vergleich der vorausgesagten und beobachteten Eigenschaften von Germanium und einigen Germaniumverbindungen

Mendeleejews Voraussage	Nach der Entdeckung des Elements durch Winkler (1886) beobachtete Eigenschaften
Atommasse ungefähr 72	Atommasse 72,6
Dunkelgraues Metall mit hohem Schmelzpunkt; Dichte 5,5 g/cm ³ ; spezifische Wärmekapazität 0,306 J/(K · g)	Weißlich graues Metall; Schmelzpunkt 958 °C; Dichte 5,36 g/cm ³ ; spezifische Wärmekapazität 0,318 J/(K · g)
Beim Erhitzen an der Luft entsteht XO ₂	Beim Erhitzen an der Luft entsteht GeO ₂
XO ₂ ist schwerflüchtig; Dichte 4,7 g/cm ³	Schmelzpunkt von GeO ₂ 1100 °C; Dichte 4,7 g/cm ³
Das Chlorid XCl ₄ ist eine leichtflüchtige Flüssigkeit (Siedepunkt wenig unter 100 °C); Dichte 1,9 g/cm ³	GeCl ₄ ist flüssig (Siedepunkt 83 °C); Dichte 1,88 g/cm ³

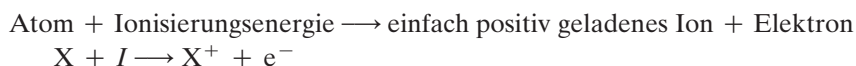
Natürlich zeigt sich erst bei einer detaillierten Besprechung der Elemente in vollem Umfang, wie nützlich und unentbehrlich das PSE für das Verständnis der chemischen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen ist. Wir werden dies in den Kap. 4 und 5 sehen.

1.4.9 Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität, Röntgenspektren

Die meisten Eigenschaften der Elemente hängen von den äußeren Elektronen ab. Sie ändern sich daher mit zunehmender Ordnungszahl periodisch. Zwei wichtige Beispiele dafür sind die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität.

Eigenschaften, die von den inneren Elektronen abhängen, ändern sich nicht periodisch mit der Ordnungszahl. Als Beispiel werden die Röntgenspektren besprochen.

Ionisierungsenergie. Die Ionisierungsenergie I eines Atoms ist die Mindestenergie, die benötigt wird, um ein Elektron vollständig aus dem Atom zu entfernen. Dabei entsteht aus dem Atom ein einfach positiv geladenes Ion.



Die Ionisierungsenergie ist ein Maß für die Festigkeit, mit der das Elektron im Atom gebunden ist.

In der Abb. 1.40 ist die Änderung der Ionisierungsenergie mit wachsender Ordnungszahl für die Hauptgruppenelemente dargestellt.

Innerhalb einer Periode nimmt I stark zu, da aufgrund der zunehmenden Kernladung die Elektronen einer Schale stärker gebunden werden. Bei den Edelgasen mit den abgeschlossenen Elektronenkonfigurationen s^2 und s^2p^6 hat I jeweils ein Maximum. Bei den auf die Edelgase folgenden Alkalimetallen sinkt I drastisch, da mit dem Aufbau einer neuen Schale begonnen wird. Die Alkalimetalle mit der Konfiguration s^1 weisen daher Minima auf.

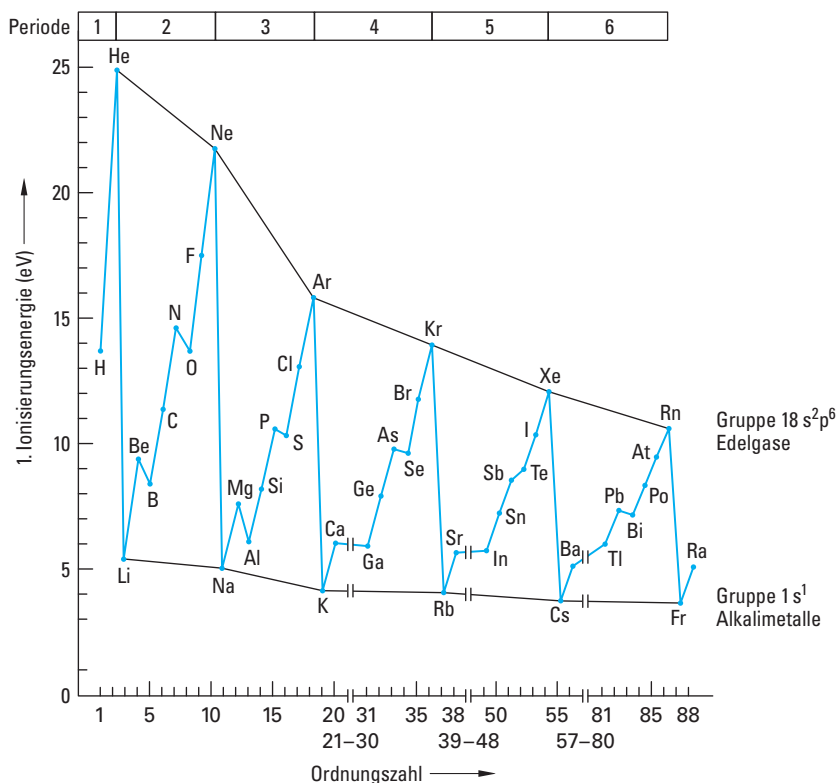


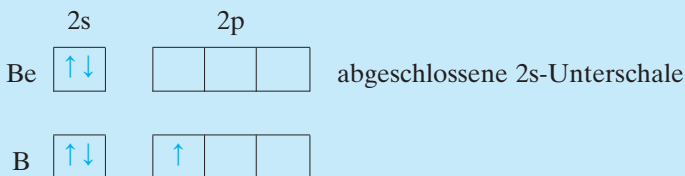
Abbildung 1.40 Ionisierungsenergie der Hauptgruppenelemente. Die Ionisierungsenergie spiegelt direkt den Aufbau der Elektronenhülle in Schalen und Unterschalen wider. Die Stabilität voll besetzter (s^2 , $s^2 p^6$) und halbbesetzter ($s^2 p^3$) Unterschalen ist an den Ionisierungsenergien abzulesen. In jeder Periode sind bei den Edelgasen mit den Konfigurationen s^2 und $s^2 p^6$ Maxima vorhanden. Bei Alkalimetallen mit der Konfiguration s^1 , bei denen mit dem Aufbau einer neuen Schale begonnen wird, treten Minima auf.

Innerhalb einer Gruppe nimmt I mit zunehmender Ordnungszahl ab, da auf jeder neu hinzukommenden Schale die Elektronen schwächer gebunden sind.

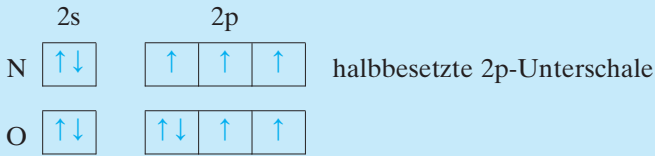
Innerhalb einer Periode erfolgt der Anstieg von I unregelmäßig, da Atome mit gefüllten oder halb gefüllten Unterschalen eine erhöhte Stabilität besitzen.

Beispiele:

Berylliumatome haben eine höhere Ionisierungsenergie als Boratome.



Stickstoffatome haben eine höhere Ionisierungsenergie als Sauerstoffatome.



Die Ionisierungsenergien spiegeln die Strukturierung der Elektronenhülle in Schalen und Unterschalen und auch die erhöhte Stabilität halbbesetzter Unterschalen unmittelbar wider.

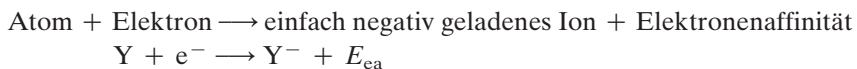
Bei Atomen mit mehreren Elektronen sind weitere Ionisierungen möglich. Man nennt die Energie, die erforderlich ist, das erste Elektron abzuspalten 1. Ionisierungsenergie I_1 , die Energie, die aufgewendet werden muss, das zweite Elektron abzuspalten 2. Ionisierungsenergie I_2 usw. In der Tabelle 1.11 sind Werte der Ionisierungsenergien für die ersten 13 Elemente angegeben. Auch bei den positiven Ionen zeigt sich die außerordentlich große Stabilität von edelgasartigen Ionen mit den Konfigurationen $1s^2$ oder $2s^2 2p^6$. Na-Atome sind leicht zu Na^+ -Ionen zu ionisieren ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$, $I_1 = 5,1 \text{ eV}$). Bei der Entfernung des zweiten Elektrons aus der Elektronenhülle mit Neonkonfiguration ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^{2+} + e$, $I_2 = 47,3 \text{ eV}$) steigt die Ionisierungsenergie sprunghaft an. Ganz entsprechend erfolgt bei Mg-Atomen ein sprunghafter Anstieg bei der 3. Ionisierungsenergie und bei Al-Atomen bei der 4. Ionisierungsenergie.

Tabelle 1.11 Ionisierungsenergien I der ersten 13 Elemente in eV

Z	Element	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9	I_{10}
1	H	13,6									
2	He	24,5	54,4								
3	Li	5,4	75,6	122,4							
4	Be	9,3	18,2	153,9	217,7						
5	B	8,3	25,1	37,9	259,3	340,1					
6	C	11,3	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8				
7	N	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9	666,8			
8	O	13,6	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	871,1		
9	F	17,4	35,0	62,6	87,1	114,2	157,1	185,1	953,6	1100,0	
10	Ne	21,6	41,1	63,5	97,0	126,3	157,9	207,0	238,0	1190,0	1350,0
11	Na	5,1	47,3	71,6	98,9	138,4	172,1	208,4	264,1	299,9	1460,0
12	Mg	7,6	15,0	80,1	109,3	141,2	186,5	224,9	266,0	328,2	367,0
13	Al	6,0	18,8	28,4	120,0	153,8	190,4	241,4	284,5	331,6	399,2

Bei jedem Element erfolgt rechts von der Treppenkurve eine sprunghafte Erhöhung von I . Diese Ionisierungsenergien geben die Abspaltung eines Elektrons aus einer Edelgaskonfiguration an. (z. B. $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{3+} + e^-$). Blau gedruckte I -Werte sind Ionisierungsenergien des jeweils letzten Elektrons eines Atoms. Diese Werte zeigen keine Periodizität mehr, sie sind proportional Z^2 ($I_2(\text{He}) = 4I_1(\text{H})$; $I_{10}(\text{Ne}) = 100I_1(\text{H})$).

Elektronenaffinität. Die Elektronenaffinität E_{ea} eines Atoms ist die Energie, die frei wird (negative E_{ea} -Werte) oder benötigt wird (positive E_{ea} -Werte), wenn an ein Atom ein Elektron unter Bildung eines negativ geladenen Ions angelagert wird.



Da es schwierig ist, E_{ea} -Werte experimentell zu bestimmen, sind nicht von allen Atomen Werte bekannt, und ihre Zuverlässigkeit und Genauigkeit sind sehr unterschiedlich. In der Tabelle 1.12 sind die bekannten Werte für die Hauptgruppenelemente zusammengestellt.

Auch in den E_{ea} -Werten kommt die Struktur der Elektronenhülle mit stabilen Konfigurationen zum Ausdruck. Die Werte der Tabelle 1.12 zeigen, dass bei den Elementen der Gruppen 1, 14 und 17 Minima der E_{ea} -Werte auftreten. Die Elektronenanlagerung ist also dann begünstigt, wenn dadurch die Konfigurationen s^2 oder $s^2 p^3$ (voll oder halb besetzte Unterschale) und $s^2 p^6$ (Edelgaskonfiguration) entstehen. Die hohen Werte der Halogene zeigen die starke Tendenz zur Anlagerung des 8. Valenzelektrons und somit zur Ausbildung der stabilen Edelgaskonfiguration. Die positiven Elektronenaffinitäten der Erdalkalimetalle und der Edelgase zeigen das Widerstreben die energetisch günstige s^2 - und $s^2 p^6$ -Konfiguration um ein zusätzliches Elektron zu erweitern. Bei den Nichtmetallen haben die Elemente der 2. Achterperiode (Si, P, S, Cl) eine höhere (negative) Elektronenaffinität als die der 1. Achterperiode (C, N, O, F).

Tabelle 1.12 Elektronenaffinitäten E_{ea} einiger Elemente in eV

H −0,75							He >0
Li −0,62	Be +0,19	B −0,28	C −1,26	N +0,07	O −1,46 (+8,1)	F −3,40	Ne +0,30
Na −0,55	Mg +0,29	Al −0,44	Si −1,38	P −0,75	S −2,08 (+6,1)	Cl −3,62	Ar +0,36
K −0,50	Ca +1,93	Ga −0,3	Ge −1,2	As −0,81	Se −2,02	Br −3,26	Kr +0,40
Rb −0,49	Sr +1,51	In −0,3	Sn −1,2	Sb −1,07	Te −1,97	I −3,06	Xe +0,42
Cs −0,47	Ba +0,48	Tl −0,2	Pb −0,36	Bi −0,95			Rn +0,42

Negative Zahlenwerte bedeuten, dass bei der Reaktion $\text{Y} + \text{e}^- \rightarrow \text{Y}^-$ Energie abgegeben wird. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Vorzeichengebung nicht einheitlich erfolgt. Einklammernte Zahlenwerte sind die Elektronenaffinitäten der Reaktion $\text{Y}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Y}^{2-}$. Zur Anlagerung eines zweiten Elektrons ist immer Energie erforderlich.

Röntgenspektren. Treffen Elektronen sehr hoher Energie (Kathodenstrahlen) auf eine Metallplatte, so erzeugen sie Röntgenstrahlen. Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen sehr kurzer Wellenlänge (10^{-12} – 10^{-9} m) (Abb. 1.17). Wenn man die Röntgenstrahlung spektral zerlegt, erhält man ein Linienspektrum, das im Gegensatz zu den Spektren des sichtbaren Bereichs aus nur wenigen Linien besteht.

Die Entstehung des Röntgenspektrums zeigt Abb. 1.41. Die energiereichen Kathodenstrahlen schleudern aus inneren Schalen der beschossenen Atome Elektronen heraus. In die entstandenen Lücken springen Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen unter Abgabe von Photonen. Da die inneren Elektronen sehr fest gebunden sind, ist bei den Elektronenübergängen die frei werdende Energie groß, und nach der Planck'schen Beziehung $E = hc \frac{1}{\lambda}$ besitzt die emittierte Strahlung daher eine kleine Wellenlänge.

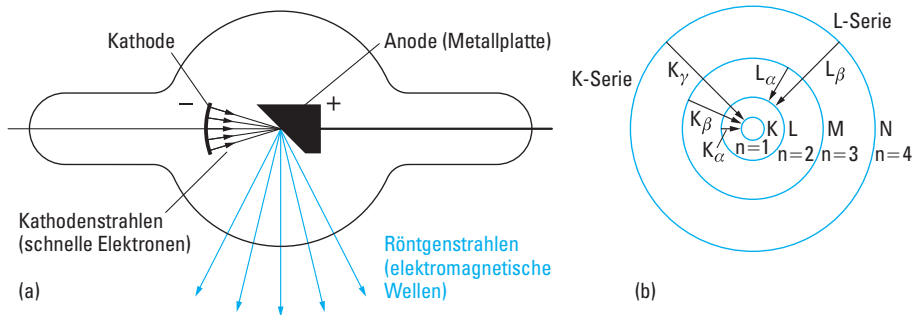


Abbildung 1.41 Entstehung von Röntgenstrahlen.

a) Wenn schnelle Elektronen (Kathodenstrahlen) auf eine Metallplatte treffen, so erzeugen sie Röntgenstrahlen. Die Röntgenstrahlung besteht aus Linien, deren Wellenlängen für das Metall, aus der die Anode besteht, charakteristisch sind.

b) Die Kathodenstrahlen schleudern aus den inneren Schalen der Metallanode Elektronen heraus. In die Lücken springen Elektronen der äußeren Schalen unter Abgabe von Photonen. Es entsteht eine Serie von Linien. Die intensivste Linie ist die K_α -Linie.

Moseley erkannte bereits 1913, dass die reziproke Wellenlänge der K_α -Röntgenlinie aller Elemente dem Quadrat der um eins verminderten Kernladungszahl Z proportional ist.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R_\infty (Z - 1)^2$$

R_∞ ist die schon behandelte Rydberg-Konstante (vgl. Abschn. 1.4.2). Aus den Röntgenspektren der Elemente können daher ihre Ordnungszahlen bestimmt werden.

Wirkt auf ein Elektron eine positive Kernladung $Z \cdot e$, so erhält man bei der Ableitung der Energiezustände statt Gl. (1.19)

$$E = - \frac{Z^2 m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

und statt Gl. (1.25)

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Für den Übergang eines Elektrons von der L-Schale auf die leere K-Schale folgt daraus

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R_{\infty} Z^2$$

Wenn die K-Schale aber mit einem Elektron besetzt ist, ist nur die abgeschirmte Kernladung $(Z - 1)e$ wirksam, man erhält das Moseley-Gesetz.

Im Moseley-Gesetz kommt zum Ausdruck, dass sich im Gegensatz zu den äußeren Elektronen die Energie der inneren Elektronen nicht periodisch mit Z ändert. Die Ionisierungsenergien der Tabelle 1.11 zeigen, dass die Energie des innersten Elektrons sich proportional mit Z^2 ändert.

2 Die chemische Bindung

Die Bindungskräfte, die zur Bildung chemischer Verbindungen führen, sind unterschiedlicher Natur. Es werden daher verschiedene **Grenztypen der chemischen Bindung** unterschieden. Dies sind

- die Ionenbindung,
- die Atombindung,
- die metallische Bindung,
- die van-der-Waals-Bindung.

Wir werden aber sehen, dass zwischen diesen Idealtypen fließende Übergänge existieren.

Außerdem wird noch ein spezieller Bindungstyp besprochen, die Wasserstoffbindung.

2.1 Die Ionenbindung

Für diesen Bindungstyp ist auch die Bezeichnung **heteropolare Bindung** üblich.

2.1.1 Allgemeines, Ionenkristalle

Ionenverbindungen entstehen durch Vereinigung von ausgeprägt metallischen Elementen mit ausgeprägt nichtmetallischen Elementen, also aus Elementen, die im PSE links stehen (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle) mit Elementen, die im PSE rechts stehen (Halogene, Sauerstoff).

Als typisches Beispiel einer Ionenverbindung soll Natriumchlorid NaCl besprochen werden.

Bei der Reaktion von Natrium mit Chlor werden von den Na-Atomen, die die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ besitzen, die 3s-Elektronen abgegeben. Dadurch entstehen die einfach positiv geladenen Ionen Na^+ . Diese Ionen haben die Elektronenkonfiguration des Edelgases Neon $1s^2 2s^2 2p^6$. Man sagt, sie haben Neonkonfiguration. Die Cl-Atome nehmen die abgegebenen Elektronen unter Bildung der einfach negativ geladenen Ionen Cl^- auf. Aus einem Cl-Atom mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ entsteht durch Elektronenaufnahme ein Cl^- -Ion mit der Argonkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Stellt man die Elektronen der äußersten Schale als Punkte dar, lässt sich dieser Vorgang folgendermaßen formulieren:



Durch Elektronenübergang vom Metallatom zum Nichtmetallatom entstehen aus den neutralen Atomen elektrisch geladene Teilchen, Ionen. Die positiv geladenen Ionen bezeichnet man als **Kationen**, die negativ geladenen als **Anionen**.

Wegen der veränderten Elektronenkonfiguration zeigen die Ionen gegenüber den neutralen Atomen völlig veränderte Eigenschaften. Cl- und Na-Atome sind chemisch aggressive Teilchen. Die Ionen Na^+ und Cl^- sind harmlose, reaktionsträge Teilchen. Die chemische Reaktionsfähigkeit wird durch die Elektronenkonfiguration bestimmt. Teilchen mit der abgeschlossenen Elektronenkonfiguration der Edelgase sind chemisch reaktionsträge. Dies gilt nicht nur für die Edelgasatome selbst, sondern auch für Ionen mit Edelgaskonfiguration.

Kationen und Anionen ziehen sich aufgrund ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladung an. Die Anziehungskraft wird durch das Coulomb'sche Gesetz (vgl. Abschn. 1.4.1) beschrieben. Es lautet für ein Ionenpaar

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_K e z_A e}{r^2} \quad (2.1)$$

Es bedeuten: z_K und z_A Ladungszahl des Kations bzw. Anions, e Elementarladung, ϵ_0 elektrische Feldkonstante, r Abstand der Ionen.

Die Anziehungskraft F ist proportional dem Produkt der Ionenladungen $z_K e$ und $z_A e$. Sie ist umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes r der Ionen.

Die elektrostatische Anziehungskraft ist ungerichtet, das bedeutet, dass sie in allen Raumrichtungen wirksam ist. Daher umgeben sich die positiven Na^+ -Ionen symmetrisch mit möglichst vielen negativen Cl^- -Ionen und die negativen Cl^- -Ionen mit positiven Na^+ -Ionen (vgl. Abb. 2.1). Aus den Elementen Natrium und Chlor bildet

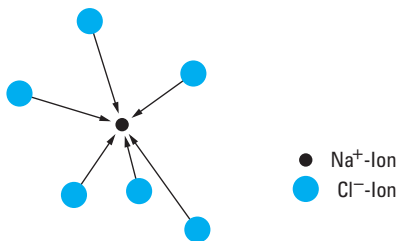


Abbildung 2.1 Da das elektrische Feld des Na^+ -Ions in jeder Raumrichtung wirkt, ist zwischen dem positiven Na^+ -Ion und allen Cl^- -Ionen eine Anziehungskraft wirksam. An das Na^+ -Ion lagern sich daher so viele negative Cl^- -Ionen an wie gerade Platz haben.

sich daher nicht eine Verbindung, die aus Na^+Cl^- -Ionenpaaren besteht, sondern es entsteht ein **Ionenkristall**, in dem die Ionen eine regelmäßige dreidimensionale Anordnung, ein **Kristallgitter** bilden. Abb. 2.2 zeigt die Anordnung der Na^+ - und Cl^- -Ionen im NaCl-Kristall. Jedes Na^+ -Ion ist von 6 Cl^- -Ionen und jedes Cl^- -Ion von 6 Na^+ -Ionen in oktaedrischer Anordnung umgeben. Charakteristisch für die ver-

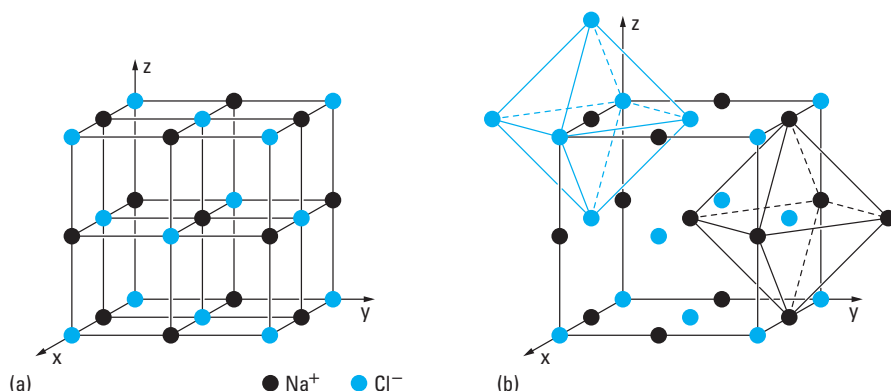


Abbildung 2.2 a) Kristallgitter des NaCl-Ionenkristalls (Natriumchlorid-Typ). In den drei Raumrichtungen existiert die gleiche periodische Folge von Na^+ - und Cl^- -Ionen. Damit die Struktur des Gitters besser sichtbar wird, sind die Ionen nicht maßstabgetreu, sondern nur als kleine Kugeln dargestellt. b) Im NaCl-Gitter hat jedes Na^+ -Ion 6 Cl^- -Ionen als Nachbarn, die ein Oktaeder bilden. Jedes Cl^- -Ion ist von 6 Na^+ -Ionen in oktaedrischer Anordnung umgeben. Für beide Ionensorten ist also die Koordinationszahl $\text{KZ} = 6$. Jedes Ion ist daher gleich stark an sechs Nachbarn gebunden.

verschiedenen Kristallgitter-Typen ist die **Koordinationszahl** KZ. Sie gibt die Anzahl der nächsten gleich weit entfernten Nachbarn eines Gitterbausteins an. Im NaCl-Kristall haben beide Ionensorten die Koordinationszahl sechs.

Kationen und Anionen nähern sich einander im Ionenkristall nur bis zu einer bestimmten Entfernung. Zwischen den Ionen müssen daher auch Abstoßungskräfte existieren. Diese Abstoßungskräfte kommen durch die gegenseitige Abstoßung der Elektronenhüllen der Ionen zustande. Bei größerer Entfernung der Ionen wirken im Wesentlichen nur die Anziehungskräfte. Bei dichter Annäherung der Ionen beginnen

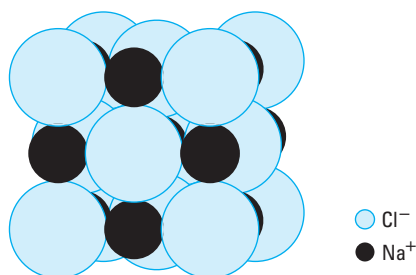


Abbildung 2.3 Darstellung des NaCl-Kristalls mit den Cl^- - und Na^+ -Ionen als Kugeln, maßstäblich richtig. Die Na^+ -Ionen haben einen Radius von 102 pm, die Cl^- -Ionen von 181 pm.

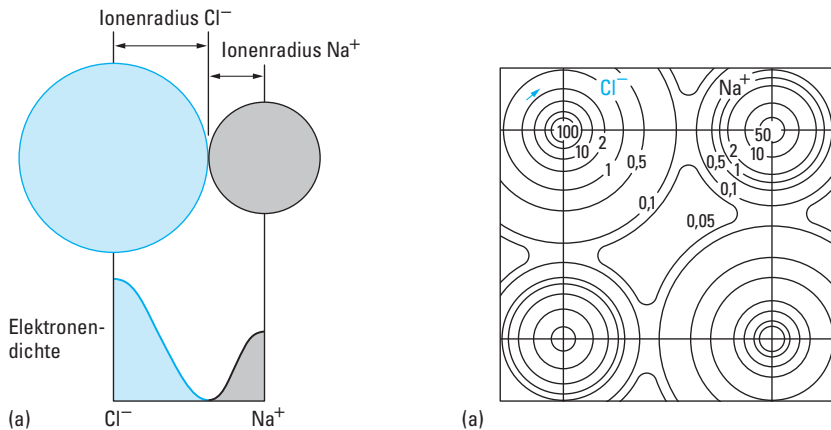


Abbildung 2.4 a) Schematischer Verlauf der Elektronendichte bei der Ionenbindung. Die Na^+ - und Cl^- -Ionen im NaCl-Gitter berühren sich, die Elektronenhüllen durchdringen sich nicht. Die Elektronendichte sinkt daher an der Berührungsstelle der Ionen auf annähernd null. b) Röntgenographisch bestimmte Elektronendichten in einem NaCl-Kristall. Die Linien verbinden Stellen gleicher Elektronendichte (die Zahlen bedeuten Elektronen/ 10^{-30} m^3). Sie nimmt mit der Entfernung vom Atomkern rasch ab. Auf der Verbindungslinie zwischen Na^+ - und Cl^- -Ionen nimmt sie auf nahezu null ab. Integriert man die Elektronendichte in den dadurch abgegrenzten kugelförmigen Ionenvolumina, erhält man für Na^+ 10,05, für Cl^- 17,70 Elektronen. Dies beweist den Aufbau des Gitters aus Ionen. Die fehlenden 0,25 Elektronen befinden sich in Zwischenräumen außerhalb der Kugeln.

Abstoßungskräfte wirksam zu werden, die mit weiterer Annäherung der Ionen wesentlich stärker werden als die Anziehungskräfte. Die Ionen nähern sich deshalb im Kristall bis zu einem Gleichgewichtsabstand, bei dem die Coulomb'schen Anziehungskräfte gerade gleich den Abstoßungskräften der Elektronenhüllen sind (vgl. Abb. 2.21). Die Ionen verhalten sich in einem Ionenkristall daher in erster Näherung wie starre Kugeln mit einem charakteristischen Radius (vgl. Abb. 2.3). Die Elektronenhüllen der Ionen durchdringen sich nicht, die Elektronendichte sinkt zwischen den Ionen fast auf Null (vgl. Abb. 2.4).

Ionenverbindungen bestehen also nicht aus einzelnen Molekülen, sondern sind aus Ionen aufgebaute Kristalle, in denen zwischen einem Ion und allen seinen entgegengesetzt geladenen Nachbarionen starke Bindungskräfte vorhanden sind. Ein Ionenkristall kann nur insgesamt als „Riesenmolekül“ aufgefasst werden. **Ionenverbindungen sind daher Festkörper mit hohen Schmelzpunkten** (vgl. Tabelle 2.8).

Da in Ionenkristallen die Ionen nur wenig beweglich sind, sind Ionenverbindungen meist schlechte Ionenleiter. Schmelzen von Ionenkristallen leiten dagegen den elektrischen Strom, da auch in der Schmelze Ionen vorhanden sind, die gut beweglich sind. Wenn sich Ionenkristalle in polaren Lösemitteln wie Wasser lösen, bleiben die Ionen erhalten. Da die Ionen frei beweglich sind, leiten solche Lösungen den elektrischen Strom (vgl. Abschn. 3.7.2).

In Ionenkristallen haben die meisten Ionen, die von den Elementen der Hauptgruppen gebildet werden, Edelgaskonfiguration. Ausnahmen sind Sn^{2+} und Pb^{2+} . Für die edelgasartigen Ionen besteht zwischen der Ionenladungszahl und der Stellung im Periodensystem ein einfacher Zusammenhang, der in der Tab. 2.1 dargestellt ist.

Tabelle 2.1 Ionen mit Edelgaskonfiguration

Hauptgruppe	Ionenladungszahl	Beispiele
I Alkalimetalle	+1	Li^+ , Na^+ , K^+
II Erdalkalimetalle	+2	Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}
III Erdmetalle	+3	Al^{3+}
VI Chalkogene	-2	O^{2-} , S^{2-}
VII Halogene	-1	F^- , Cl^- , Br^- , I^-

Die Bildung von Ionen mit Edelgaskonfiguration ist aufgrund der Ionisierungsenergien (vgl. Tab. 1.11) und Elektronenaffinitäten (vgl. Tab. 1.12) plausibel. Die Metallatome geben ihre Valenzelektronen relativ leicht ab, ein weiteres Elektron lässt sich aus Kationen mit Edelgaskonfiguration aber nur unter Aufbringung einer extrem hohen Ionisierungsenergie entfernen. Es gibt daher keine Ionenverbindungen mit Na^{2+} - oder Mg^{3+} -Ionen. Bei der Anlagerung eines Elektrons an ein Halogenatom wird Energie frei. Die Anlagerung von Elektronen an edelgasartige Anionen ist nur unter erheblichem Energieaufwand möglich, daher treten in Ionenverbindungen keine Cl^{2-} - oder O^{3-} -Ionen auf.

Es wird nun auch klar, warum Ionenverbindungen durch Reaktion von Metallen mit ausgeprägten Nichtmetallen entstehen. **Der Elektronenübergang von einem Reaktionspartner zum anderen ist begünstigt, wenn der eine eine kleine Ionisierungsenergie, der andere eine große Elektronenaffinität besitzt.** Die Alkalimetallhalogenide sind dementsprechend auch die typischsten Ionenverbindungen.

2.1.2 Ionenradien

Man kann die Ionen in Ionenkristallen in erster Näherung als starre Kugeln betrachten. Ein bestimmtes Ion hat in verschiedenen Ionenverbindungen auch bei gleicher Koordinationszahl zwar nicht eine genau konstante Größe, aber die Größen stimmen doch so weit überein, dass man jeder Ionensorte einen individuellen Radius zuordnen kann. Die Ionenradien können aus den Abständen, die zwischen den Ionen in Kristallgittern auftreten, ermittelt werden. Man erhält zunächst, wie in Abb. 2.5 dargestellt ist, aus den Kationen-Anionen-Abständen für verschiedene Ionenkombinationen die Radiensummen von Kation und Anion $r_A + r_K$. Zur Ermittlung der Radien selbst muss der Radius wenigstens eines Ions unabhängig bestimmt werden. Pauling hat den Radius des O^{2-} -Ions theoretisch zu 140 pm berechnet. Die in der Tabelle 2.2

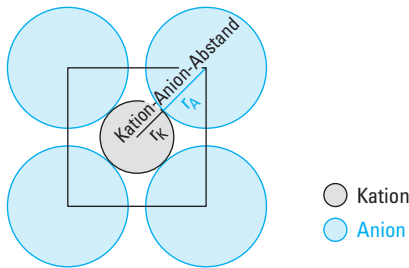


Abbildung 2.5 Das Kation ist oktaedrisch von Anionen umgeben. Dargestellt sind die vier Nachbarn in einer Ebene. Kation und Anionen berühren sich. Aus dem Abstand Kation-Anion im Gitter erhält man die Radiensumme von Kation und Anion $r_K + r_A$.

angegebenen Ionenradien basieren auf diesem Wert. Die Radien gelten für die Koordinationszahl 6. Ein weniger gebräuchlicher Radiensatz basiert auf einem O^{2-} -Radius von 126 pm, der aus röntgenographisch bestimmten Elektronendichteverteilungen abgeleitet wurde. Es ist also schwierig, absolute Radien zu bestimmen.

Für andere Koordinationszahlen ändern sich die Ionenradien. Mit wachsender Zahl benachbarter Ionen vergrößern sich die Abstoßungskräfte zwischen den Elektronenhüllen der Ionen, der Gleichgewichtsabstand wächst. Aus den bei verschiedenen Koordinationszahlen experimentell bestimmten Ionenradien ergibt sich, dass die relativen Änderungen für die einzelnen Ionen individuelle Größen sind und sich nur in erster Näherung eine mittlere Änderung angeben lässt (vgl. Fußnote der Tabelle 2.2). Dafür erhält man die folgende Abhängigkeit.

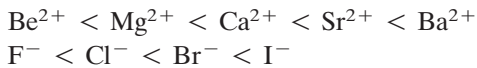
KZ	8	6	4
r	1,1	1,0	0,8

Bei den Koordinationszahlen 8, 6 und 4 verhalten sich die Radien für ein und dasselbe Ion annähernd wie 1,1:1:0,8. Das heißt also, dass das Bild von den starren Kugeln für isoliert betrachtete Ionen nicht gilt, sondern **dass sich die Ionenradien aus dem Gleichgewichtsabstand in einem bestimmten Kristall ergeben. In verschiedenen Verbindungen verhält sich ein bestimmtes Ion nur dann wie eine starre Kugel mit annähernd konstantem Radius, wenn die Anzahl seiner nächsten Nachbarn, die Koordinationszahl, gleich ist.**

Für die Ionenradien gelten folgende Regeln:

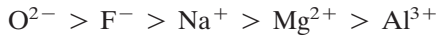
Kationen sind kleiner als Anionen. Ausnahmen sind die großen Kationen K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} . Sie sind größer als das kleinste Anion F^- .

In den Hauptgruppen des PSE nimmt der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl zu:



Der Grund dafür ist der Aufbau neuer Schalen.

Bei Ionen mit gleicher Elektronenkonfiguration (isoelektronische Ionen) nimmt der Radius mit zunehmender Ordnungszahl ab:



Für die Änderung der Radien sind zwei Ursachen zu berücksichtigen. Mit wachsender Kernladung wird die Elektronenhülle stärker angezogen. Mit wachsender Ionenladung verringert sich der Gleichgewichtsabstand im Gitter, da die Anziehungskraft nach dem Coulomb'schen Gesetz mit steigender Ionenladung zunimmt. Die Radien nehmen daher bei den isoelektronischen positiven Ionen viel stärker ab als bei den isoelektronischen negativen Ionen.

Gibt es von einem Element mehrere positive Ionen, nimmt der Radius mit zunehmender Ladung ab:



Tabelle 2.2 Ionenradien in pm

(Ionenradien werden häufig auch in der Einheit Ångström angegeben;

1 Å = 10^{-10} m = 100 pm).

H ⁻	154	Be ²⁺	45	Al ³⁺	54	Si ⁴⁺	40
F ⁻	133	Mg ²⁺	72	Ga ³⁺	62	Sn ⁴⁺	69
Cl ⁻	181	Ca ²⁺	100	Tl ³⁺	89	Pb ⁴⁺	78
Br ⁻	196	Sr ²⁺	118	Bi ³⁺	103	Ti ⁴⁺	61
I ⁻	220	Ba ²⁺	135	Sc ³⁺	75	V ⁴⁺	58
O ²⁻	140	Sn ²⁺	93	Ti ³⁺	67	Mn ⁴⁺	53
S ²⁻	184	Pb ²⁺	119	V ³⁺	64	Zr ⁴⁺	72
N ³⁻	171	Ti ²⁺	86	Cr ³⁺	62	Pd ⁴⁺	62
Li ⁺	76	V ²⁺	79	Mn ³⁺	65	Hf ⁴⁺	71
Na ⁺	102	Cr ²⁺	80	Fe ³⁺	65	W ⁴⁺	66
K ⁺	138	Mn ²⁺	83	Co ³⁺	61	Pt ⁴⁺	63
Rb ⁺	152	Fe ²⁺	78	Ni ³⁺	60	Ce ⁴⁺	87
Cs ⁺	167	Co ²⁺	75	Rh ³⁺	67	U ⁴⁺	89
NH ₄ ⁺	143	Ni ²⁺	69	La ³⁺	103	V ⁵⁺	54
Tl ⁺	150	Cu ²⁺	73	Au ^{3+*}	85	Nb ⁵⁺	64
Cu ⁺	77	Zn ²⁺	74	Ce ³⁺	101	Ta ⁵⁺	64
Ag ⁺	115	Pd ^{2+*}	86	Gd ³⁺	94	Cr ⁶⁺	44
Au ⁺	137	Cd ²⁺	95	Lu ³⁺	86	Mo ⁶⁺	59
		Pt ^{2+*}	80	V ³⁺	64	W ⁶⁺	60
		Hg ²⁺	102			U ⁶⁺	73

Die Radien gelten für die Koordinationszahl 6. Nur die mit * bezeichneten Radien sind für die quadratisch-planare Koordination angegeben.

Die Radien der Kationen sind empirische Radien, die aus Oxiden und Fluoriden ermittelt wurden. Sie entstammen dem Radiensatz von Shannon und Prewitt (Acta Crystallogr. (1976) A32, 751) Dort sind auch die Radien für andere Koordinationszahlen angegeben. Daraus wurde die oben angegebene mittlere Änderung der Radien mit der KZ ermittelt. Der Einfluss des Spinzustandes auf die Ionengröße wird im Abschn. 5.4.6 „Ligandenfeldtheorie“ behandelt.

2.1.3 Wichtige ionische Strukturen, Radenquotientenregel

In Ionenkristallen treten die Koordinationszahlen 2, 3, 4, 6, 8 und 12 auf. Da zwischen den Ionen ungerichtete elektrostatische Kräfte wirken, bilden die Ionen jeweils Anordnungen höchster Symmetrie (vgl. dazu Abb. 2.6 und Abb. 2.7).

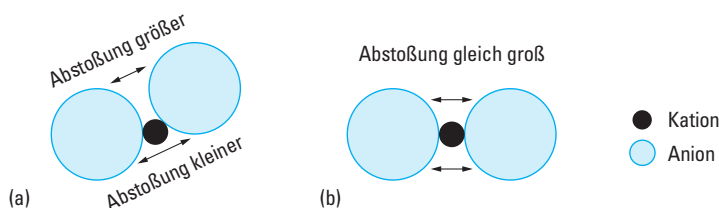


Abbildung 2.6 Die in a) dargestellte Anordnung der Ionen ist nicht stabil. Wegen der gegenseitigen Abstoßung der negativ geladenen Anionen geht a) in b) über. Die Anordnung a) ist nur bei gerichteter Bindung möglich. Entsprechend entstehen in Ionenkristallen auch bei anderen Koordinationszahlen Anordnungen höchster Symmetrie.

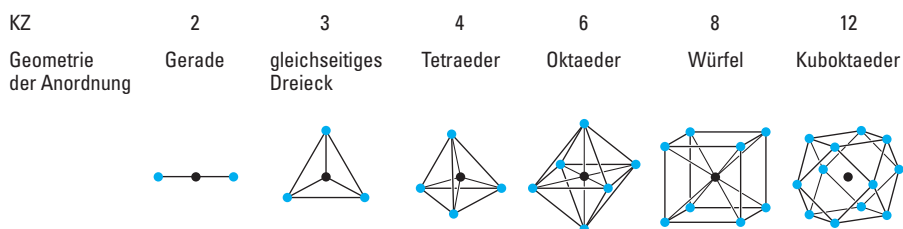


Abbildung 2.7 Koordinationszahlen und Geometrie der Anordnungen der Ionen in Ionenkristallen.

Zunächst sollen Strukturen besprochen werden, die bei Verbindungen der Zusammensetzungen AB und AB₂ auftreten. In den Abbildungen sind die Kristallstrukturen durch Elementarzellen dargestellt; diese genügen zur vollständigen Beschreibung des Kristallgitters (Elementarzelle s. Abschn. 2.7.1.2).

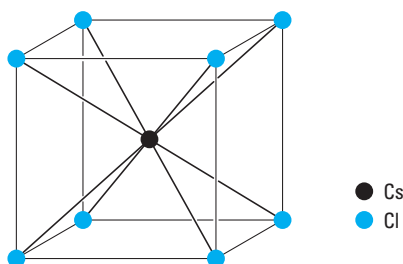


Abbildung 2.8 Caesiumchlorid-Typ (CsCl), KZ 8. Jedes Cs⁺-Ion ist von 8 Cl⁻-Ionen und jedes Cl⁻-Ion von 8 Cs⁺-Ionen in Form eines Würfels umgeben.

AB-Strukturen. Die wichtigsten AB-Gittertypen sind die Caesiumchlorid-Struktur, die Natriumchlorid-Struktur und die Zinkblende-Struktur. Sie sind in den Abb. 2.8, 2.2 und 2.9 dargestellt. Da bei den AB-Strukturen die Anzahl der Anionen und Kationen gleich ist, haben beide Ionensorten jeweils dieselbe Koordinationszahl. Beispiele für Ionenkristalle, die in den genannten Strukturen auftreten, enthält die Tabelle 2.4.

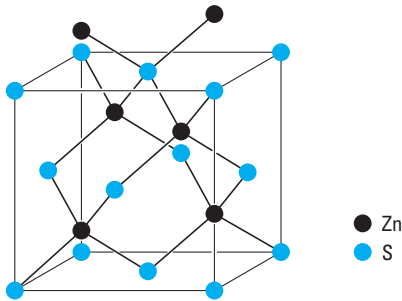


Abbildung 2.9 Zinkblende-Typ (ZnS), KZ 4. Die Zn-Atome sind von 4 S-Atomen und die S-Atome von 4 Zn-Atomen in Form eines Tetraeders umgeben.

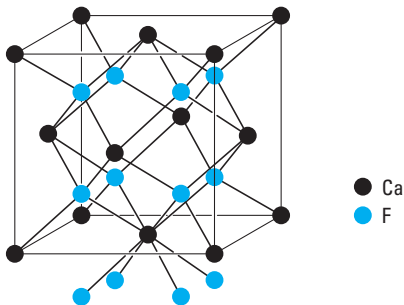


Abbildung 2.10 Fluorit-Typ (CaF_2), KZ 8:4. Die Ca^{2+} -Ionen sind würfelförmig von 8 F^- -Ionen umgeben, die F^- -Ionen sind von 4 Ca^{2+} -Ionen tetraedrisch koordiniert. Als Antifluorit-Typ bezeichnet man den AB_2 -Gittertyp, bei dem die negativen Ionen würfelförmig und die positiven Ionen tetraedrisch koordiniert sind. Beispiel Li_2O .

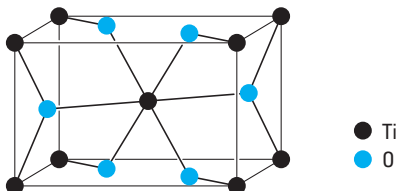


Abbildung 2.11 Rutil-Typ (TiO_2), KZ 6:3. Jedes Ti^{4+} -Ion ist von 6 O^{2-} -Ionen in Form eines etwas verzerrten Oktaeders umgeben, jedes O^{2-} -Ion von 3 Ti^{4+} -Ionen in Form eines nahezu gleichseitigen Dreiecks.

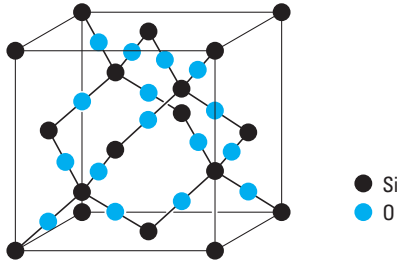


Abbildung 2.12 Cristobalit-Typ (SiO_2), KZ 4:2. Die Si-Atome sind tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben, die Sauerstoffatome sind von 2 Si-Atomen linear koordiniert.

AB_2 -Strukturen. Die wichtigsten AB_2 -Gittertypen sind die Fluorit-Struktur, die Rutil-Struktur und die Cristobalit-Struktur. Sie sind in den Abb. 2.10, 2.11 und 2.12 dargestellt. In den AB_2 -Strukturen ist das Verhältnis Anzahl der Anionen durch Anzahl der Kationen gleich zwei. Die Koordinationszahl der Anionen muss daher gerade halb so groß sein wie die der Kationen. Beispiele für die AB_2 -Strukturen sind in der Tabelle 2.5 angegeben.

Die besprochenen Strukturen sind keineswegs auf Ionenkristalle beschränkt. Wie wir später noch sehen werden, kommen diese Strukturen auch bei vielen Verbindungen vor, in denen andere Bindungskräfte vorhanden sind.

Wir wollen uns nun der Frage zuwenden, warum verschiedene AB- bzw. AB_2 -Verbindungen in unterschiedlichen Strukturen vorkommen. Da die Coulomb'schen Anziehungskräfte in allen Raumrichtungen wirksam sind, werden sich um ein Ion im Gitter möglichst viele Ionen entgegengesetzter Ladung so dicht wie möglich anlagern. In der Regel sind die Kationen kleiner als die Anionen, daher sind die Koordinationsverhältnisse im Gitter meist durch die Koordinationszahl des Kations bestimmt (vgl. Abb. 2.13). Die Anzahl der Anionen, mit denen sich ein Kation umgeben kann, hängt vom Größenverhältnis der Ionen ab, nicht von ihrer Absolutgröße (vergleiche Abb. 2.14). Die Koordinationszahl eines Kations hängt vom Radienquotienten $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ ab. Sind Kationen und Anionen gleich groß, können 12 Anionen um das Kation gepackt werden. Mit abnehmendem Verhältnis $r_{\text{K}}/r_{\text{A}}$ wird die maximal mögliche Zahl der Anionen, die mit dem Kation in Berührung stehen, kleiner.



Abbildung 2.13 Sind die Kationen kleiner als die Anionen, was meistens der Fall ist, werden die Koordinationsverhältnisse im Gitter durch die Koordinationszahl des Kations bestimmt. Bei den in der Zeichnung dargestellten Größenverhältnissen der Ionen ist die Koordinationszahl des Kations drei. An das Anion können sehr viel mehr Kationen angelagert werden, aber dann ließe sich kein symmetrisches Gitter aufbauen.

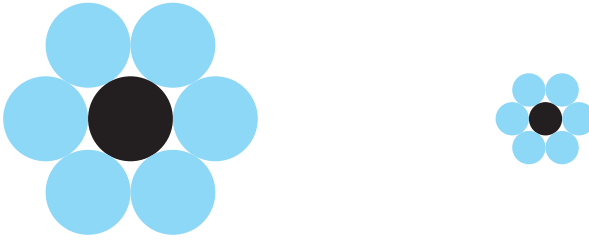


Abbildung 2.14 Die Koordinationszahl eines Kations hängt vom Größenverhältnis Kation/Anion ab, nicht von der Absolutgröße der Ionen. Ist der Radienquotient $r_K/r_A = 1$, lassen sich in einer Ebene gerade sechs Anionen um ein Kation packen.

Aus der Gittergeometrie lässt sich der Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl und dem Radienquotienten berechnen. Am Beispiel des Caesiumchloridgitters soll gezeigt werden, bei welchem Radienverhältnis der Übergang von der KZ 8 zur KZ 6 erfolgt. Ist das Verhältnis $r_K/r_A = 1$, berühren sich, wie Abb. 2.15a zeigt, Anionen und Kationen, aber nicht die Anionen untereinander. Sinkt r_K/r_A auf 0,732, haben sich die Anionen einander soweit genähert, dass sowohl Berührung der Anionen und Kationen als auch der Anionen untereinander erfolgt (Abb. 2.15b). Wird das Verhältnis $r_K/r_A < 0,732$, können sich nun, wie Abb. 2.15c zeigt, die Anionen den Kationen nicht mehr weiter nähern. Dies ist erst dann wieder möglich, wenn die Anionen von der würfelförmigen Anordnung mit der KZ 8 in die oktaedrische Koordination mit der KZ 6 übergehen.

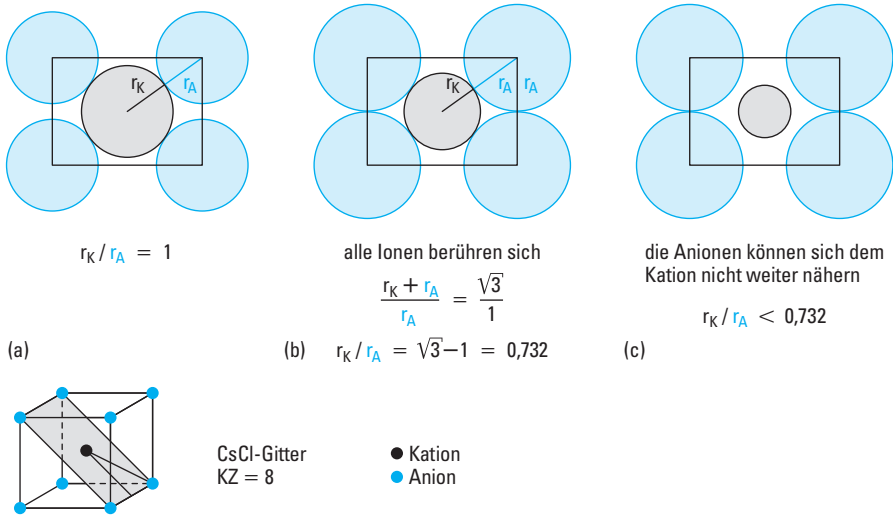


Abbildung 2.15 Stabilität der Caesiumchlorid-Struktur in Abhängigkeit vom Radienquotienten r_K/r_A .

In der Tabelle 2.3 sind die Bereiche der Radienverhältnisse für die verschiedenen Koordinationszahlen angegeben. Beispiele zum Zusammenhang zwischen Gittertyp

Tabelle 2.3 Radienquotienten und Koordinationszahl

Koordinations- zahl KZ	Koordinations- polyeder	Radienquotient r_K/r_A	Gittertyp
4	Tetraeder	0,225–0,414	Zinkblende, Cristobalit
6	Oktaeder	0,414–0,732	Natriumchlorid, Rutil
8	Würfel	0,732–1	Caesiumchlorid, Fluorit

Tabelle 2.4 Radienquotienten r_K/r_A einiger AB-Ionenkristalle

Caesiumchlorid-Struktur		Natriumchlorid-Struktur				Zinkblende-Struktur	
$r_K/r_A > 0,73$		$r_K/r_A = (0,41-0,73)$				$r_K/r_A = (0,22-0,41)$	
CsCl	0,94	BaO	0,97	LiF	0,56	BeO ³⁾	0,25
CsBr	0,87	KF ²⁾	0,96	CaS	0,54	BeS	0,19
NH ₄ Cl ¹⁾	0,83	CsF ²⁾	0,78	CoO	0,53		
TiCl	0,83	NaF	0,77	NaBr	0,52		
CsI	0,79	KCl	0,76	MgO	0,51		
NH ₄ Br ¹⁾	0,77	CaO	0,71	NiO	0,49		
TiBr	0,77	KBr	0,71	NaI	0,47		
		KI	0,64	LiCl	0,41		
		NaH	0,66	MgS	0,39		
		SrS	0,61	LiBr	0,38		
		MnO	0,59	LiI	0,34		
		NaCl	0,56				
		VO	0,56				

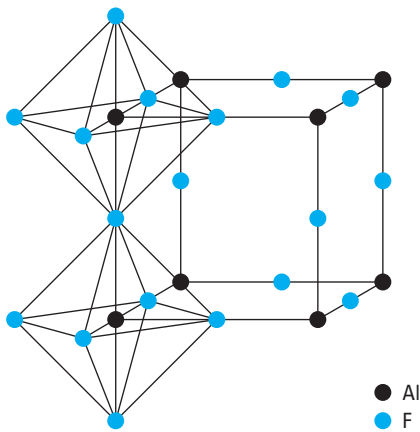
¹⁾ Die Hochtemperaturmodifikationen kristallisieren in der NaCl-Struktur.
²⁾ Da das Anion kleiner ist als das Kation, ist der Wert für r_A/r_K angegeben.
³⁾ BeO kristallisiert im Wurtzit-Typ, der dem Zinkblende-Typ eng verwandt ist. Die beiden Ionensorten sind ebenfalls tetraedrisch koordiniert (vgl. Abb. 2.55).

und Radienverhältnis sind für AB-Verbindungen in der Tabelle 2.4 und für AB₂-Verbindungen in der Tabelle 2.5 zusammengestellt (siehe auch Abb. 2.22). In einigen Fällen treten Abweichungen auf. So kristallisieren z. B. einige Alkalimetallhalogenide in der Natriumchlorid-Struktur, obwohl der Radienquotient Caesiumchlorid-Struktur erwarten ließe. Die Abhängigkeit der Koordinationszahl vom Radienquotienten gilt also nicht streng. Die Ursachen werden im Abschn. 2.1.4 diskutiert.

Auf die Vielzahl weiterer Strukturen kann nur kurz eingegangen werden. Eine wichtige **AB₃-Struktur** ist die Aluminiumfluorid-Struktur. Sie ist in der Abb. 2.16 dargestellt. Diese Struktur (bzw. eine leicht deformierte Variante) wird bei den Fluoriden AlF₃, ScF₃, FeF₃, CoF₃, RhF₃, PdF₃ sowie den Oxiden CrO₃, WO₃ und ReO₃ gefunden.

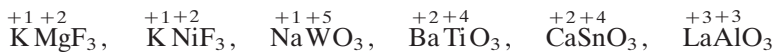
Tabelle 2.5 Radienquotienten r_K/r_A einiger AB_2 -Ionenkristalle

Fluorit-Struktur		Rutil-Struktur				Cristobalit-Struktur	
$r_K/r_A > 0,73$		$r_K/r_A = (0,41 - 0,73)$				$r_K/r_A = (0,22 - 0,41)$	
BaF ₂	1,02	MnF ₂	0,62	CaBr ₂	0,51	SiO ₂	0,29
PbF ₂	0,89	FeF ₂	0,59	SnO ₂	0,49	BeF ₂	0,26
SrF ₂	0,85	PbO ₂	0,56	MgH ₂	0,47		
BaCl ₂	0,75	ZnF ₂	0,56	WO ₂	0,46		
CaF ₂	0,75	CoF ₂	0,56	TiO ₂	0,44		
CdF ₂	0,71	CaCl ₂	0,55	VO ₂	0,42		
UO ₂	0,69	MgF ₂	0,54	CrO ₂	0,39		
SrCl ₂	0,62	NiF ₂	0,52	MnO ₂	0,38		
				GeO ₂	0,38		

**Abbildung 2.16** Idealisierter Aluminiumfluorid-Typ (AlF_3). Jedes Al^{3+} -Ion ist von 6 F^- -Ionen oktaedrisch umgeben. Die AlF_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Ecken dreidimensional verknüpft. Die F^- -Ionen sind linear von zwei Al^{3+} -Ionen koordiniert.

Die wichtigste **A₂B₃-Struktur** ist die Korund (α - Al_2O_3)-Struktur (Abb. 2.17). In ihr kristallisieren die Oxide Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , α - Fe_2O_3 , α - Ga_2O_3 und Rh_2O_3 .

Zwei häufig auftretende Strukturen sind die **Perowskit-Struktur** und die **Spinell-Struktur**. In beiden Strukturen treten Kationen in zwei verschiedenen Koordinationszahlen auf. Verbindungen mit Perowskit-Struktur (Abb. 2.18) haben die Zusammensetzung ABX_3 . Typische Vertreter des Perowskit-Typs sind die Verbindungen



Die Kationen können Ladungszahlen von +1 bis +5 haben, die Summe der Ladungen der A- und B-Ionen muss aber immer gleich der Summe der Ladungen der Anionen sein. Das kleinere der beiden Kationen hat die Koordinationszahl 6, das größere die Koordinationszahl 12. Ein Perowskit mit gemischtem Anionengitter ist ${}^{+2+3}BaScO_2F$.

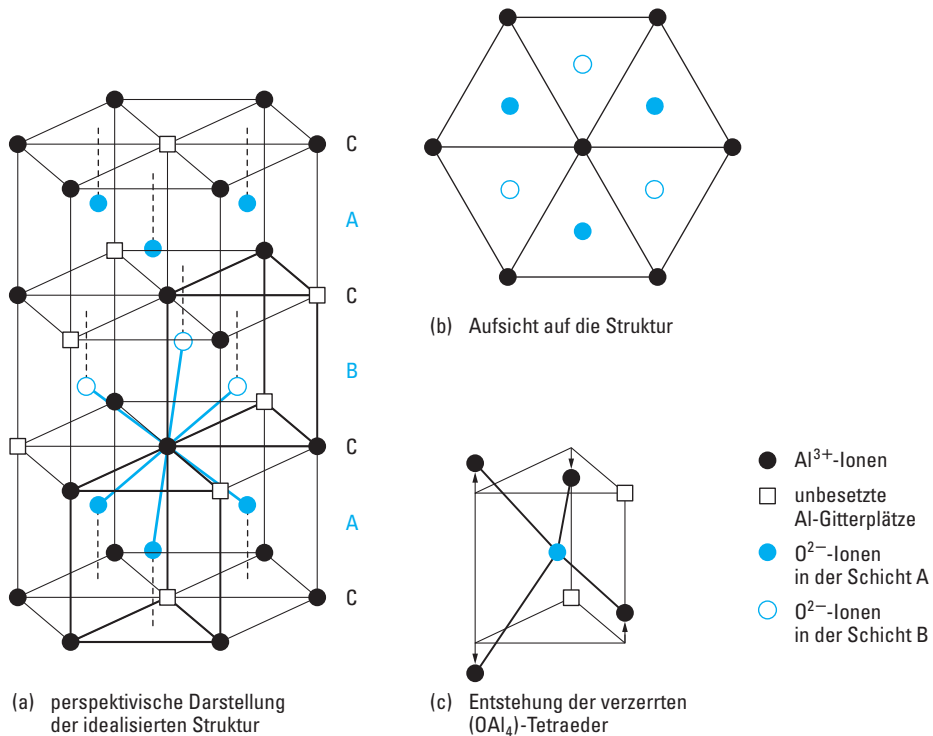


Abbildung 2.17 Korund-Typ (α - Al_2O_3) KZ 6:4

Die Sauerstoffionen bilden Schichten dichtester Packung, die in zwei Lagen übereinander gestapelt sind: **ABAB ...** (hexagonal-dichteste Kugelpackung; vgl. Abschn. 2.4.2). Zwischen je zwei Sauerstoffschichten befindet sich eine Aluminiumschicht C, in der jeder dritte Platz unbesetzt ist. Die Al³⁺-Ionen einer Schicht bilden Sechsringe, deren Mittelpunkte unbesetzt sind. In den aufeinander folgenden Schichten sind für die Leerstellen □ die drei Lagemöglichkeiten realisiert. Die Al³⁺-Ionen sind oktaedrisch von O²⁻-Ionen koordiniert. In der idealen Struktur hätten die O²⁻-Ionen eine prismatische Umgebung mit zwei unbesetzten Punktlagen. Durch die in c) dargestellte Verschiebung der Al³⁺-Ionen wird die Koordination annähernd tetraedrisch. Die Al-Sechsringe sind dadurch gewellt.

Sind die A-Kationen nur wenig größer als die B-Kationen, dann tritt bei den Verbindungen ABX_3 die **Ilmenit-Struktur** auf, die mit der Korund-Struktur eng verwandt ist. Alle Kationen sind oktaedrisch koordiniert. Beispiele: FeTiO_3 , MgTiO_3 , NiMnO_3 , LiNbO_3 .

Die Spinell-Struktur (Abb. 2.19) tritt bei Verbindungen der Zusammensetzung AB_2X_4 auf. In den Oxiden AB_2O_4 mit Spinell-Struktur müssen durch die Kationen acht negative Anionenladungen neutralisiert werden, was durch folgende drei Kombinationen von Kationen erreicht wird: ($\text{A}^{2+} + 2\text{B}^{3+}$), ($\text{A}^{4+} + 2\text{B}^{2+}$) und ($\text{A}^{6+} + 2\text{B}^{+}$). Man bezeichnet diese Verbindungen als (2,3)-, (4,2)- und (6,1)-Spinelle.