Chemie für Ingenieure

von

Dr. rer. nat. Angelika Vinke

Prof. Dr. Gerolf Marbach

Prof. Dr. rer. nat. Johannes Vinke

3., korrigierte und überarbeitete Auflage

Oldenbourg Verlag München

Lektorat: Dr. Gerhard Pappert
Herstellung: Tina Bonertz
Titelbild: thinkstockphotos.de
Einbandgestaltung: hauser lacour

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.dnb.de abrufbar.

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data
A CIP catalog record for this book has been applied for at the Library of Congress.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechts.

© 2013 Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH
Rosenheimer Straße 143, 81671 München, Deutschland
www.degruyter.com/oldenbourg
Ein Unternehmen von De Gruyter

Gedruckt in Deutschland

Dieses Papier ist alterungsbeständig nach DIN/ISO 9706.

ISBN 978-3-486-73605-2
eISBN 978-3-486-78096-3

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung 1

2 Atome 3

2.1 Atomaufbau . . . 3

2.2 Isotope . . . 7

2.3 Bohrsches Atommodell . . . 8

2.4 Orbitalmodell: Entwicklung und Struktur . . . 13
- 2.4.1 Theorie nach de Broglie . . . 13
- 2.4.2 Heisenbergsche Unschärferelation . . . 14
- 2.4.3 Ergebnisse der Schrödingergleichung . . . 15
- 2.4.4 Atomorbitale und Quantenzahlen . . . 17

2.5 Aufbauprinzip der Elektronenschalen . . . 22

Übungsaufgaben . . . 27

3 Periodensystem der Elemente 29

3.1 Perioden und Gruppen . . . 30

3.2 Periodizität der Eigenschaften . . . 33
- 3.2.1 Atom- und Ionenradien . . . 33
- 3.2.2 Metallcharakter . . . 35
- 3.2.3 Ionisierungsenergie . . . 36
- 3.2.4 Elektronenaffinität und Elektronegativität . . . 38

Übungsaufgaben . . . 39

4 Kernreaktionen 41

4.1 Natürliche Kernumwandlungen . . . 42
- 4.1.1 Radioaktiver Zerfall . . . 42
- 4.1.2 Kinetik des radioaktiven Zerfalls . . . 45

4.2 Künstliche Kernumwandlungen . . . 46
- 4.2.1 Einfache Kernreaktionen . . . 46
- 4.2.2 Kernspaltung und Kernfusion . . . 48

Übungsaufgaben . . . 50

5 Chemische Bindung 53

5.1 Atombindung ... 54
5.1.1 Einfachbindung ... 55
5.1.2 sp^3-Hybridorbitale ... 57
5.1.3 Atomgitter (Diamant-Struktur) ... 60
5.1.4 Doppelbindung und Dreifachbindung ... 61
5.1.5 Bindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen ... 64
5.1.6 Polare Atombindung ... 66

5.2 Ionenbindung ... 68

5.3 Metallbindung ... 75
5.3.1 Elektronengasmodell und Energiebändertheorie ... 76
5.3.2 Isolatoren und Halbleiter ... 79
5.3.3 Dotierung ... 80

5.4 Zwischenmolekulare Bindungen ... 81
5.4.1 Van der Waals Bindungen ... 81
5.4.2 Permanente Dipole ... 83
5.4.3 Wasserstoffbrückenbindungen ... 83

Übungsaufgaben ... 85

6 Aggregatzustände der Stoffe 87

6.1 Fester Zustand – Kristallgitter ... 89

6.2 Flüssiger Zustand ... 89
6.2.1 Verdampfungsprozess ... 90
6.2.2 Siedepunkt ... 90
6.2.3 Schmelzpunkt (Gefrierpunkt) ... 91

6.3 Gasförmiger Zustand ... 91
6.3.1 Ideale Gase ... 91
6.3.2 Reale Gase ... 93

Übungsaufgaben ... 93

7 Energetik chemischer Reaktionen – Thermodynamik 95

7.1 Verlauf chemischer Reaktionen – Definition eines Systems ... 95

7.2 1. Hauptsatz der Thermodynamik ... 96

7.3 Hess'scher Wärmesatz ... 102

7.4 2. Hauptsatz der Thermodynamik ... 103

Übungsaufgaben ... 107

8 Chemische Kinetik 109

8.1 Energie der zusammenstoßenden Teilchen – Aktivierungsenergie E_A ... 109

8.2 Orientierung der Reaktionspartner zueinander ... 110

8.3 Reaktionsgeschwindigkeit v ... 111

8.4 Reaktionsordnung ... 113
8.4.1 Reaktion 0. Ordnung ... 113
8.4.2 Reaktion 1. Ordnung ... 114
8.4.3 Reaktion 2. Ordnung ... 115
8.5 Molekularität ... 115
Übungsaufgaben ... 115

9 Stöchiometrie 117
9.1 Chemische Formeln und Molekulargewicht ... 117
9.2 Stoffmenge und Avogadrokonstante ... 119
9.3 Molvolumen ... 120
9.4 Reaktionen in Lösung ... 122
9.4.1 Stoffmengenkonzentration und Äquivalentkonzentration ... 122
9.4.2 Verdünnte Lösungen ... 123
9.5 Chemische Reaktionsgleichungen ... 124
9.6 Stöchiometrische Massenberechnungen ... 126
Übungsaufgaben ... 127

10 Chemisches Gleichgewicht 131
10.1 Massenwirkungsgesetz ... 131
10.1.1 Massenwirkungsgesetz für homogene Systeme ... 133
10.1.2 Massenwirkungsgesetz für heterogene Systeme ... 135
10.2 Prinzip vom kleinsten Zwang ... 137
10.2.1 Konzentrationsänderung ... 137
10.2.2 Temperaturänderung ... 139
10.2.3 Druckänderung ... 140
10.2.4 Katalysator ... 141
10.2.5 Anwendungsbeispiele für das Prinzip des kleinsten Zwanges ... 142
Übungsaufgaben ... 143

11 Säuren und Basen 145
11.1 Autoprotolyse des Wassers – Ionenprodukt ... 146
11.1.1 Ionenprodukt des Wassers ... 147
11.1.2 pH-Wert ... 148
11.2 Säure- und Baseverhalten ... 149
11.2.1 Säuren und Basen nach Brönsted ... 149
11.2.2 Säure-Base-Verhalten im Periodensystem ... 151
11.3 Säure- und Basegleichgewichte ... 152
11.3.1 Säure- und Basekonstanten ... 153
11.3.2 pH-Wert-Berechnung ... 155
Übungsaufgaben ... 162

12 Redoxreaktionen 165

12.1 Oxidation und Reduktion ... 165

12.2 Oxidationszahl ... 166

12.3 Redoxgleichungen ... 168

Übungsaufgaben ... 170

13 Elektrochemie 1 – Grundlagen 173

13.1 Strom, Spannung und Widerstand ... 173

13.2 Elektrolytische Leitfähigkeit ... 174

13.3 Elektrochemische Zellen ... 175

13.4 Elektromotorische Kraft ... 177

13.5 Elektrodenpotential ... 178
13.5.1 Entstehung ... 178
13.5.2 Messung ... 179
13.5.3 Elektrochemische Spannungsreihe ... 180
13.5.4 Elektrodenpotential und Konzentration ... 181
13.5.5 EMK-Berechnung ... 183
13.5.6 Konzentrationskette ... 184

Übungsaufgaben ... 185

14 Elektrochemie 2 – Anwendungen 187

14.1 Elektrolyse ... 187

14.2 Galvanische Zellen ... 189
14.2.1 Primärelemente (Batterien) ... 189
14.2.2 Sekundärelemente (Akkumulatoren) ... 192
14.2.3 Brennstoffzellen ... 194

14.3 Korrosion ... 195
14.3.1 Chemische und elektrochemische Korrosion ... 196
14.3.2 Korrosionsarten ... 197
14.3.3 Korrosionsschutz ... 198

14.4 Potentiometrie ... 200
14.4.1 Messung des pH-Wertes ... 200
14.4.2 Messung des O_2-Gehalts ... 201

Übungsaufgaben ... 202

Lösungen zu den Übungsaufgaben 205

Literatur 223

Index 225

Formelzeichen, Abkürzungen 231

Vorwort

Was ist Chemie?

Die Chemie befasst sich mit den Eigenschaften und dem Verhalten von Materie. Die Chemie untersucht die Fragen: Was ist Materie? – Woraus besteht Materie? – Warum verhalten sich manche Stoffe so und nicht anders? Die Chemie ist die Lehre von den Stoffen (Stoffaufbau und Stoffbeschreibung) und von den stofflichen und energetischen Veränderungen.

Die Chemie ist wie die Physik und Biologie, eine fundamentale Naturwissenschaft.

Der Mensch ist ständig umgeben von natürlichen oder künstlich hergestellten chemischen Produkten wie Textilien, Kraftstoffen, Düngemitteln, Kunststoffen, Lebensmitteln, Arzneimitteln, Kosmetika und Farben etc. Alles was wir wahrnehmen (essen, trinken, fühlen, schmecken, riechen, sehen und denken) ist entweder das Produkt eines chemischen Prozesses oder ist Bestandteil einer gerade ablaufenden chemischen Reaktion. Aus diesem Grund umfasst das Fachgebiet der Chemie wohl das größte Gebiet innerhalb der Naturwissenschaften. Jede Veränderung an uns oder unserer Umwelt hat ihre Ursachen in der Welt der Materie aufgebaut aus Molekülen und Atomen.

In der Chemie werden grundlegende Zusammenhänge mit Hilfe naturwissenschaftlicher Gesetze entdeckt und weiterentwickelt. Allerdings beschränken sich die Chemiker nicht allein auf das Erforschen von Grundlagen, sondern sie veredeln, optimieren und realisieren diese chemisch-energetischen Prozesse soweit, dass der Mensch und seine ihn umgebende Natur einen Nutzen daraus ziehen kann. Diese Entwicklungen laufen zwangsläufig auf einen Kompromiss hinaus, zwischen maximalem Nutzen für den Menschen und geringstmöglicher Schadwirkung auf die belebte und unbelebte Natur, deren Teil der Mensch ist.

Da sich die Zahl der Menschen aufgrund einer hochentwickelten Medizin (Geburtenzunahme und höheres Lebensalter) auf unserem Planeten stetig erhöht, sind die Anforderungen und Herausforderungen an die Naturwissenschaften, vor allem an die Chemie, in Forschung und Entwicklung sehr hoch anzusetzen. Der Mensch sollte sich allerdings bei all seinen Überlegungen bewusst sein, dass auch seine Denkabläufe chemischer Natur sind.

1 Einführung

In diesem Lehrbuch sollen die wichtigsten Grundlagen der Chemie vermittelt werden. Dieses Buch befasst sich deshalb auch mit der Neugier. Vor der Frage nach dem „wie?“ muss zunächst immer die Frage nach dem „warum?“ gestellt werden. Die Frage nach dem „warum?“ ist daher Ausgangspunkt des naturwissenschaftlichen Denkens überhaupt, besonders jedoch in der Chemie.

Mit Hilfe dieser Frage wollen wir uns grundsätzliches Wissen aneignen, über den Feinaufbau der Materie, über die Kräfte zwischen den atomaren und molekularen Bausteinen und über die energetischen Verhältnisse bei der Wechselwirkung zwischen den elementaren Partikeln. Diese Betrachtungen und die daraus resultierenden Erkenntnisse erlauben uns dann allgemein gültige, theoretische Zusammenhänge zu erkennen. Einzelergebnisse der Experimentalchemie werden auf wenige, allgemein geltende Gesetzmäßigkeiten zurückgeführt. Diese erlauben dann Voraussagen z.B. über den Ablauf einer chemischen Reaktion. Grundlage dafür sind Kenntnisse über den Atomaufbau.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist der Modellcharakter aller Atomvorstellungen. Mit Hilfe der Modelle können Eigenschaften der Stoffe erklärt werden. Die Modelle behalten solange ihre Gültigkeit, bis ein Widerspruch zu den entdeckten Eigenschaften der Materie aufgetreten ist.

Ist ein Modell, das beobachtete Phänomene erklärbar machte, nicht mehr ausreichend, muss der Chemiker ein neues, leistungsfähigeres Modellsystem entwickeln. Dieses sollte das ursprüngliche System ergänzen und verfeinern oder gegebenenfalls ersetzen.

2 Atome

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten der Materie können nur verstanden und vorhergesagt werden, wenn Detailkenntnisse über den Aufbau und den Zusammenhalt der Elementarteilchen vorhanden sind. Unterschiedliche Eigenschaften der Materialien und die daraus resultierenden Anwendungsbereiche (z.B. Reinmetall oder Legierung) sind für den Ingenieur bei der Werkstoffauswahl zu berücksichtigen.

In diesem Kapitel sollen allgemeine Aussagen über Atome, deren Aufbau, Masse, Ladung etc. gemacht werden. Atommodelle sollen dabei eine Hilfestellung bieten, um das Verhalten dieser Teilchen besser verstehen zu lernen.

Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelten E. Rutherford und N. Bohr erste Modelle über den Atomaufbau. Unter anderem postulierten sie, dass Atome nicht die kleinsten Bausteine der Materie sind, sondern aus noch kleineren Teilchen, den Elementarteilchen wie Protonen, Neutronen und Elektronen aufgebaut sind. Nach heutigem Wissensstand existieren darüberhinaus noch viele andere Elementarteilchen (Quarks etc.), die zum Teil ineinander umwandelbar sind. Das bis heute benutzte einfache Modell von Niels Bohr, sowie die mathematisch schwer zu berechnenden Orbitalmodelle sind nicht unbedingt als reale Zustände zu sehen, sondern stellen Hilfen dar, um den Atomaufbau zu verstehen.

2.1 Atomaufbau

Unter einem **Element** versteht man Materie aus einer Atomart. Ein **Atom** ist der kleinste, mit einfachen chemischen Mitteln nicht teilbare Baustein. Früher glaubte man, dass das Atom nicht weiter zerlegbar ist. Die Kernspaltung war noch nicht bekannt. Der Name leitet sich ab vom griechischen Wort atomos (= unteilbar). Den Aufbau von Atomen beschreiben wir über drei Elementarteilchen, nämlich **Protonen**, **Neutronen** und **Elektronen**. Diese Teilchen bilden die Basis für alle beobachtbaren materiellen Erscheinungen. Protonen p^+, Neutronen n und Elektronen e^- werden durch die beiden wichtigsten Kenngrößen, Masse m (in g) und elektrische Ladung q (in Coulomb, 1 C = 1 As (Ampèresekunde)) charakterisiert.

Tabelle 2.1: Masse und Ladung der Elementarteilchen

Teilchen	Masse, m [g]	Ladung, q [C]
Proton, p^+	$1{,}6725 \cdot 10^{-24}$	$+1{,}6022 \cdot 10^{-19}$
Neutron, n	$1{,}6748 \cdot 10^{-24}$	
Elektron, e^-	$9{,}1 \cdot 10^{-28}$	$-1{,}6022 \cdot 10^{-19}$

Die Ladung $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C ist die kleinste bisher gemessene Ladung. Deshalb werden die Ladungen von Teilchen immer als ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung betrachtet. Man benutzt daher die relativen Ladungen $+1$ und -1.

Lange Zeit war umstritten, wie man sich den Aufbau der Atome aus Elementarteilchen vorstellen sollte. Ablenkungsversuche in elektrischen Feldern lieferten schon im vorigen Jahrhundert die Hinweise, dass Atome aus positiv und negativ geladenen Teilchen aufgebaut sind. Man stellte sich das Atom als kompaktes Teilchen vor, in dem die Ladungen gleichmäßig verteilt vorliegen. Diese Vorstellung erwies sich als falsch, als E. Rutherford 1911 den im Folgenden beschriebenen Streuversuch durchführte. Er beschoss eine 500 nm dünne Goldfolie ($1\,\text{nm} = 10^{-9}\,\text{m}$), in der ca. 1000 Atomschichten übereinander lagen, mit Alpha(α)-Teilchen, die durch radioaktiven Zerfall von Radium entstanden waren. α-Teilchen sind zweifach positiv geladene Heliumkerne (He^{2+}, s. Kap. 4.1.1)

Die Goldfolie war von einem Zinksulfidschirm umgeben, der die Eigenschaft besitzt, an den Stellen aufzuleuchten, an denen α-Teilchen auftreffen.

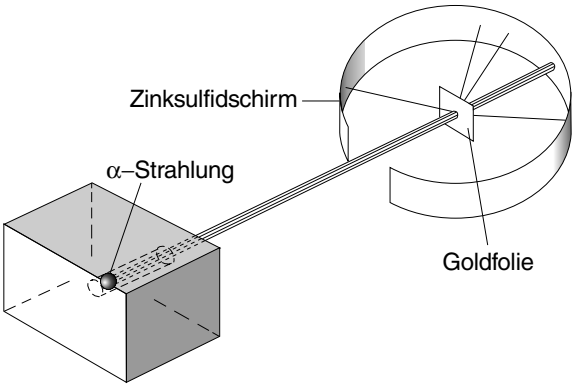

Abbildung 2.1: Aufbau des Streuversuches von Rutherford

Wenn man von der ursprünglichen Annahme ausgeht, dass Atome kompakte Teilchen darstellen, in denen positive und negative Elementarteilchen gleichmäßig verteilt vorliegen, müssten die Heliumteilchen stark gestreut (abgelenkt) werden, und nur wenige sollten die Metallfolie ungehindert durchdringen können. Tatsächlich wurden aber nur sehr wenige Heliumteilchen gestreut, und die meisten Teilchen durchdrangen das Metall, wobei einige schwach abgelenkt wurden. Rutherford schloss aus diesen Beobachtungen, dass ein Atom im Innern fast „leer“ ist und die positiv geladenen Heliumteilchen durch positive Zentren innerhalb der Goldatome abgelenkt wurden. Die schwache Ablenkung beruht auf der elektrostatischen Anziehung zwischen den negativ geladenen Zentren (Elektronen) der Goldatome und den α-Teilchen. Die Auswertung des Streuversuchs führte zum Kernmodell des Atoms.

Ein Atom kann man sich nun so vorstellen, dass der Kern positiv geladene Teilchen (Protonen) enthält und von einer negativ geladenen Hülle umgeben ist. Diese äußere Hülle des Kerns wird von den sich um den Kern bewegenden Elektronen gebildet.

Halten wir also fest. Der Hauptanteil der Atommasse befindet sich im Kern, während die äußere Hülle in der Hauptsache aus „leerem Raum“ besteht. Wenn der Radius eines Atoms 10^{-10} m

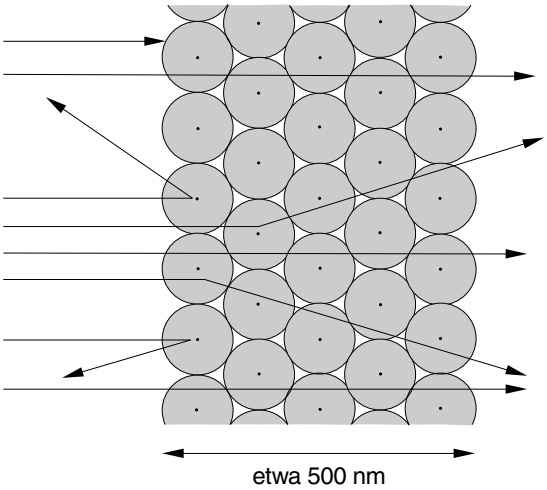

Abbildung 2.2: Beschuss einer dünnen Goldfolie mit α-Teilchen

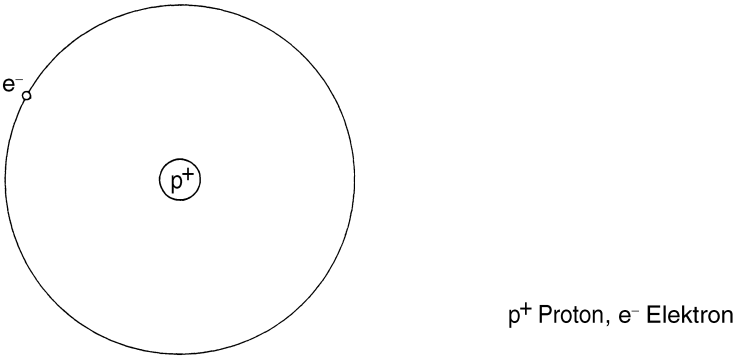

Abbildung 2.3: Atommodell nach Rutherford für das Wasserstoffatom

beträgt, dann ist der Radius des Atomkerns etwa 10^{-14} bis 10^{-15} m. Um die Größenverhältnisse besser zu veranschaulichen, sei folgender Vergleich gemacht: Man stelle sich vor, der Radius eines Atoms beträgt 100 m, dann wäre der Kernradius nur 1–10 mm.

Zusätzlich zu den Protonen enthalten Atomkerne mit Ausnahme des Wasserstoffatoms noch Neutronen. Neutronen sind nicht geladen. Der Kern wird aus Protonen und Neutronen gebildet, die durch Kernbindungskräfte zusammengehalten werden. Die ungeladenen Neutronen haben dabei die Aufgabe elektrostatische Abstoßungskräfte, die im Atomkern durch die gleichgeladenen Protonen hervorgerufen werden, abzuschwächen. Das Atom ist elektrisch neutral, d.h. die Zahl der Protonen ist gleich der Zahl der Elektronen. Die Neutronenzahl ist größer oder gleich der Zahl der Protonen (Ausnahme Wasserstoff, ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$).

Protonen und Neutronen sind annähernd gleich schwer, während ein Elektron ca. 1840 mal leichter ist. Die Masse der Elektronen wird daher bei Massenberechnungen oft vernachlässigt.

Die Zahl **Z** heißt **Kernladungszahl** oder **Ordnungszahl**. Die Zahl **A** beschreibt die Summe aus Protonen und Neutronen und heißt **Massenzahl** oder **Nukleonenzahl**. Ein Gebilde aus **Z** Protonen und **A** − **Z** Neutronen bezeichnet man als Atomkern. Jedem Element wird ein eigenes Symbol zugeordnet. Um den Aufbau des Atomkerns eines bestimmten Elementes eindeutig zu bestimmen, setzt man vor das Elementsymbol links oben die Massenzahl und links unten die Ordnungzahl ($^{A}_{Z}E$).

Beispiele:

$^{1}_{1}H$ (Wasserstoff) oder $^{16}_{8}O$ (Sauerstoff)

In einem neutralen Atom ist die Protonenzahl gleich der Elektronenzahl. Die Anzahl der Kernbausteine lässt sich auch für Ionen angeben. Ionen sind geladene Teilchen. Positiv geladene Teilchen bezeichnet man als Kationen, negativ geladene als Anionen. In Kationen ist die Zahl der Elektronen kleiner als die Zahl der Protonen. In Anionen ist die Zahl der Elektronen größer als die Zahl der Protonen. Der Name Kation bzw. Anion deutet daraufhin, dass ein Kation von der negativ geladenen Elektrode („Kathode“) und ein Anion von der positiv geladenen Elektrode („Anode“) angezogen wird (s. Kap. 13.2).

Tabelle 2.2: Elementarteilchen verschiedener Atome und Ionen

Teilchen	Kernladungszahl	Massenzahl	p^+	n	e^-
$^{1}_{1}H$	1	1	1		1
$^{4}_{2}He$	2	4	2	2	2
$^{23}_{11}Na$	11	23	11	12	11
$^{23}_{11}Na^+$	11	23	11	12	**10**
$^{32}_{16}S$	16	32	16	16	16
$^{32}_{16}S^{2-}$	16	32	16	16	**18**

Die Massenzahl unterscheidet sich von den im Periodensystem (PSE, Kap. 3) angegebenen **relativen Atommassen** geringfügig. Dafür gibt es drei Ursachen:

1. Die meisten Elemente kommen als Gemisch verschiedener Isotope vor (s. Kap. 2.2).

2. Die relative Atommasse wird auf $1/12$ der Masse ($1{,}6606 \cdot 10^{-24}$ g) des Standardatoms $^{12}_{6}C$ bezogen.

   (Da die Masse eines einzelnen Atoms extrem klein ist, wird die relative Atommasse der einzelnen Atomsorten angegeben.)

   Beispiel:

   Die Masse des Wasserstoffatoms ergibt sich aus der Masse des Protons ($1{,}6725 \cdot 10^{-24}$ g) und des Elektrons ($0{,}00091 \cdot 10^{-24}$ g) zu $1{,}67341 \cdot 10^{-24}$ g. Dividiert durch $1{,}6606 \cdot 10^{-24}$ g würde sich für das Wasserstoffatom eine relative Atommasse von 1,0037 berechnen lassen.

3. Protonen und Neutronen werden im Atomkern durch Kernbindungskräfte zusammengehalten. Nach Einstein besteht eine Äquivalenz zwischen Energie und Masse (s. Kap. 4). Ein geringer Anteil der Kernmasse wird durch Kernbindungsenergie verbraucht. Daraus resultiert ein Massendefekt.

Berücksichtigt man alle drei Faktoren für das Element Wasserstoff, so resultiert eine relative Atommasse von 1,008.

2.2 Isotope

Ein Atom mit einer bestimmten Kernladungszahl und einer bestimmten Nukleonenzahl bezeichnet man als **Nuklid**. Atome einer Atomsorte der gleichen Ordnungzahl aber unterschiedlicher Nukleonenzahl nennt man **Isotope** (griech.: isos topos = gleiche Stelle). Isotope findet man an der gleichen Stelle im Periodensystem.

Isotope eines Elements besitzen die gleiche Anzahl an Protonen, aber eine unterschiedliche Neutronenzahl. Ihre chemischen Eigenschaften sind sehr ähnlich, so dass sie in der Regel nicht unterschieden werden. Sie differieren ja auch lediglich in ihrer Masse. Nur etwa 20 Elemente kommen in der Natur als reine Elemente (**Reinelement**) vor (Beispiel Aluminium). Die anderen Elemente liegen als Isotopengemische (**Mischelemente**) vor.

Die Anzahl der Isotope ist für jedes Element verschieden. Isotope besitzen das gleiche Elementsymbol. Man unterscheidet sie, indem man links oben, vor das Elementsymbol, die jeweilige Massenzahl schreibt.

Beispiel:

Das Element Chlor besteht aus den natürlich vorkommenden Isotopen ${}^{35}_{17}\mathrm{Cl}$ und ${}^{37}_{17}\mathrm{Cl}$.

${}^{35}_{17}\mathrm{Cl}$: 17 Protonen 18 Neutronen	und	${}^{37}_{17}\mathrm{Cl}$: 17 Protonen 20 Neutronen

Bei natürlich vorkommenden Elementen ist das Verhältnis der verschiedenen Isotope zueinander konstant. Das Element Chlor besteht zu 75,77 % aus ${}^{35}_{17}\mathrm{Cl}$-Isotopen der Massenzahl 35 und zu 24,23 % aus ${}^{37}_{17}\mathrm{Cl}$-Isotopen der Massenzahl 37.

Die relative Atommasse von Chlor ($= 35{,}5$) berechnet sich dann aus dem Anteil der jeweiligen Isotope gemäß: $(0{,}7577 \cdot 35) + (0{,}2423 \cdot 37) = 35{,}5$.

Vom Wasserstoff sind drei Isotope (${}^{1}_{1}\mathrm{H}$, ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$, ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$) bekannt: ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ wird als Wasserstoff, ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ als Deuterium (griech.: deuteron = das Zweite), und ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ als Tritium (griech.: triton = das Dritte) bezeichnet. Die schweren Isotope des Wasserstoffs haben Eigennamen. Anstatt ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ und ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ werden die Sonderzeichen D und T benutzt.

${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ ist ein schwereres Wasserstoffatom, das im Kern neben dem Proton noch ein Neutron besitzt. Der Anteil in der Natur beträgt ca. 0,015 %. Der Kern des dritten Wasserstoff-Isotops ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ ist aus einem Proton und zwei Neutronen aufgebaut. Tritium wird hauptsächlich künstlich erzeugt, kommt aber auch in sehr geringen Spuren in der Natur vor. Alle anderen in der Natur

vorkommenden oder künstlich hergestellten Isotope werden nur durch die Angabe ihrer Massenzahl unterschieden, d.h. sie besitzen keine eigenen Namen.

Tritium ist zudem radioaktiv (β-Strahler $t_{1/2} = 12$ a (Abk.: a, lat.: anno = Jahr). Wann Isotope radioaktiv und damit instabil sind, werden wir in Kap. 4.1.1 erörtern. Isotope finden vielfach Anwendung bei der Aufklärung von chemischen Reaktionsmechanismen. Man spricht hier von Tracerexperimenten (engl.: to trace = verfolgen), da man mit Hilfe der markierten Atome, Reaktionen gut beobachten kann. Die entstehenden Produkte lassen auf den Reaktionsmechanismus schließen.

Beispiel: Verseifung eines Carbonsäureesters zu Carbonsäure und Alkohol

Gegeben ist folgender Carbonsäuremethylester: $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-{}^{18}O-CH_3$

Ein Sauerstoffatom ist mit ^{18}O markiert. Je nachdem an welcher Stelle die Bindung des Esters gelöst wird, könnten theoretisch folgende Produkte gebildet werden:

$$R-\overset{\overset{\displaystyle {}^{16}O}{\|}}{C}-{}^{18}O-H \;+\; H-{}^{16}O-CH_3 \quad \text{oder} \quad R-\overset{\overset{\displaystyle {}^{16}O}{\|}}{C}-{}^{16}O-H \;+\; H-{}^{18}O-CH_3$$

Das markierte Sauerstoffatom befindet sich entweder in der Carbonsäure oder im Alkohol (Methanol). Führt man die Reaktion durch, so lässt sich markierter Alkohol nachweisen. Die Bindungsspaltung findet also zwischen dem Carboxylkohlenstoffatom und dem ^{18}O-Atom statt.

Im Rahmen der Nuklearmedizin werden radioaktive Isotope bei der Diagnose (Kontrastmittel) und zur Behandlung von bösartigen Tumoren (z.B. der γ-Strahler ^{60}Co; s. Kap. 4.1.1) eingesetzt. Auch bei der Durchführung von Knochendichtemessungen mischt man Spuren von radioaktiven Substanzen bei.

Die Altersbestimmung von archäologischen Funden mit Hilfe des radioaktiven Isotop ^{14}C ist heute eine Standardmethode (s. Kap. 4.1.2). Ebenso können Materialprüfungen (Dickenmessung) und die Überprüfung von Schweißnähten durchgeführt werden, indem die Schwächung der Strahlung durch einen Detektor angezeigt wird.

2.3 Bohrsches Atommodell

Die chemischen Eigenschaften eines Elements ergeben sich im Wesentlichen aus der Feinstruktur der Atomhülle; also aus der Anordnung der Elektronen innerhalb der den Kern umgebenden Hülle. Aus experimentellen Daten wurden verschiedene Modelle für die Elektronenverteilung in der äußeren Hülle entwickelt.

Nach dem Modell von Rutherford kreisen die Elektronen auf Bahnen im Abstand r (Radius) mit der Geschwindigkeit v um den Atomkern wie Planeten um die Sonne. **Coulombkraft** (F_C) (elektrostatische Anziehung; s. Kap. 5.2) und **Zentrifugalkraft** (F_Z) sind dabei gleich groß.

Das **Coulombsche Gesetz** beschreibt die elektrostatische Anziehung zwischen Proton und Elektron. Für die **Coulombkraft** gilt:

$$F_C = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$$

e: Elementarladung
ε_0: elektrische Feldkonstante ($= 8{,}854 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{A^2\,s^4\,kg^{-1}\,m^{-3}}$)
r: Radius

Bewegt sich das Elektron der Masse m im Abstand r mit der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn, so ist die **Zentrifugalkraft** F_Z gegeben durch:

$$F_\mathrm{Z} = mv^2/r$$

Beide Kräfte müssen gleich groß sein, um eine stabile Bahn des Elektrons zu gewährleisten. Mit $-F_\mathrm{C} = F_\mathrm{Z}$ erhält man folgende Beziehung:

$$e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2 = mv^2/r$$

daraus folgt:

$$e^2/4\pi\varepsilon_0 r = mv^2$$

Die Gesamtenergie des Elektrons ergibt sich als Summe aus kinetischer Energie E_kin $(= mv^2/2)$ und potentieller Energie E_pot. Für die Gesamtenergie gilt dann:

$$E = E_\mathrm{kin} + E_\mathrm{pot}\,.$$

Daraus folgt dann:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - e^2/4\pi\varepsilon_0 r$$

mit $mv^2 = e^2/4\pi\varepsilon_0 r$ erhalten wir:

$$E = \frac{1}{2}e^2/4\pi\varepsilon_0 r - e^2/4\pi\varepsilon_0 r = -e^2/8\pi\varepsilon_0 r$$

Die Energie des Elektrons hängt nach diesem Modell nur vom Abstand r ab.

Physikalisch ist dieses Modell unmöglich, da ein bewegtes, geladenes Teilchen wie das Elektron Energie verlieren und irgendwann in den Kern stürzen würde.

Wie sieht nun die Feinstruktur der Elektronenhülle aus:

Hinweise dazu ergaben sich aus den Linienspektren angeregter Wasserstoff- und Metallatome. Niels Bohr entwickelte 1913 ein Modell für die Elektronenstruktur des einfachsten Atoms, also des Wasserstoffatoms (Symbol H).

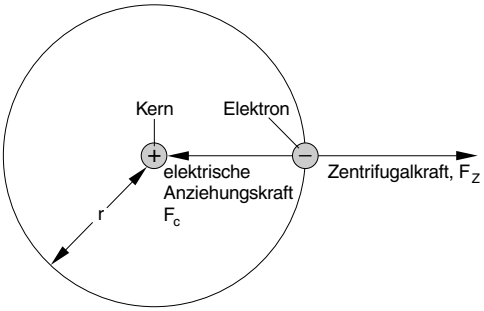

Abbildung 2.4: Atommodell nach Rutherford und Bohr für das Wasserstoffatom

Weißes Licht (Sonnenlicht) lässt sich in die einzelnen Farben (Wellenlängen) zerlegen, die dann in Form von Spektrallinien als Spektrum sichtbar werden. Dazu dient ein Prisma, oder beispielsweise Regentropfen, die einen Regenbogen erkennbar werden lassen. Die Farben des Regenbogens gehen ohne scharfe Linien ineinander über. Man bezeichnet ein solches Spektrum als **kontinuierliches Spektrum**.

Hocherwärmte, angeregte Atome senden nur Licht bestimmter Wellenlänge aus. Bei einer bestimmten Atomsorte treten daher nur bestimmte Farben des Lichts und damit bestimmte Linien auf. Natriumdampflampen erzeugen gelbes Licht, wobei das Spektrum (**diskontinuierlich**) nur aus einer Linie mit definierter Wellenlänge besteht (s. Abb. 2.5). Jedes Alkalimetall erzeugt ein eigenes **Linienspektrum** (s. Abb. 2.6).

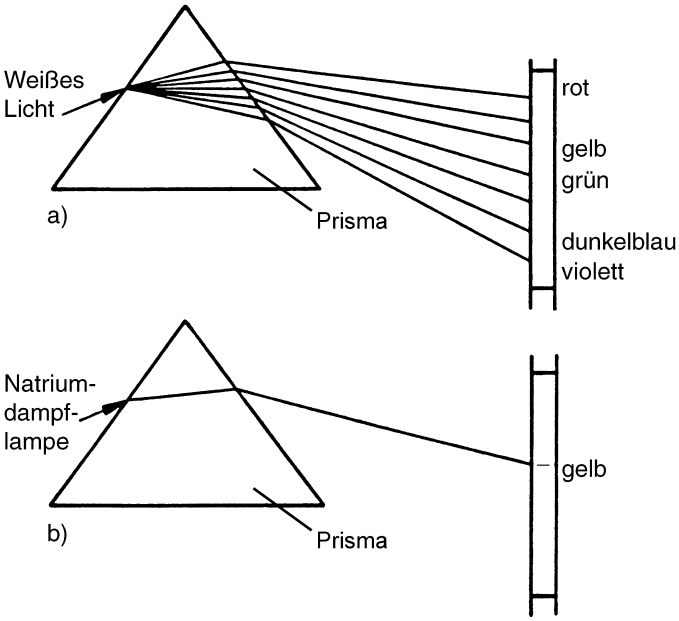

Abbildung 2.5: a) Kontinuierliches Spektrum – b) Linienspektrum des Natriums

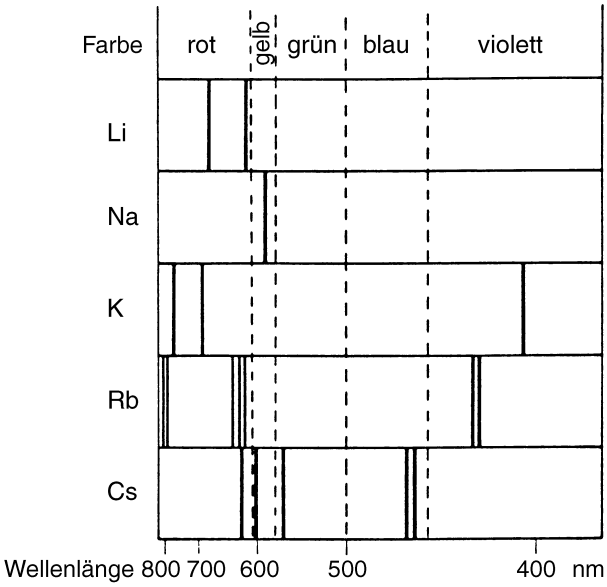

Abbildung 2.6: Linienspektren der Alkalimetalle im sichtbaren Bereich

Bohrs Theorie geht von folgenden Annahmen aus:

Der Kern des Wasserstoffatoms besteht aus einem Proton. Das Elektron des Wasserstoffatoms bewegt sich strahlungslos auf einer kreisförmigen Bahn um das Proton. Es sind aber nur bestimmte, konzentrische Bahnen in den Abständen r um den Atomkern erlaubt, auf denen ein Elektron kreisen kann, ohne Energie zu verlieren. Diese Bahnen werden als **Energieniveaus**, **Energiezustände** oder **Schalen** bezeichnet. Jede dieser Bahnen wird mit einem Buchstaben K, L, M, N, ... oder der Quantenzahl, $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ gekennzeichnet.

In Abb. 2.7 befindet sich das Elektron des Wasserstoffatoms auf der Bahn mit der Quantenzahl $n = 3$.

Elektronen halten sich nur in bestimmten Bahnen auf und besitzen daher eine bestimmte potentielle Energie. Je größer der Abstand r vom Atomkern ist, umso größer ist die potentielle Energie, E_{pot}, des Elektrons.

Der Übergang eines Elektrons von einer höheren Bahn zu einer niedrigeren Bahn wird von der Abgabe elektromagnetischer Strahlung begleitet. Auf der innersten Schale befindet sich das Elektron im **Grundzustand** (geringste Energie). Um das Elektron von der ersten Schale ($n = 1$) auf eine höhere Schale ($n = 2$) zu bringen (höhere potentielle Energie), muss Energie zugeführt werden. Diese Energie kann z.B. durch Zufuhr von Wärme oder Licht erfolgen.

Auf der höheren Schale befindet sich das Elektron im **angeregten Zustand**. Die Verweildauer im angeregten Zustand beträgt ca. 10^{-8} s. Durch Emission eines Lichtquants, dessen Wellenlänge der Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen entspricht, kann das Elektron auf eine niedrigere Bahn oder die ursprüngliche Bahn zurückfallen. Auf diese Weise können Spek-

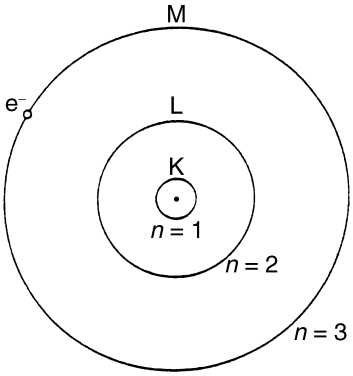

Abbildung 2.7: Bohrsche Elektronenbahnen (K-, L-, M-Schalen)

trallinien wie sie beim Wasserstoff und den Alkalimetallen auftreten, den Elektronensprüngen zwischen verschiedenen Energieniveaus zugeordnet werden.

Die Energie eines Elektrons in der Bahn n lässt sich nach Bohr berechnen, indem man von der Annahme ausgeht, dass die elektrostatische Anziehungskraft zwischen Atomkern und Elektron und die auftretende Zentrifugalkraft gleich groß sind. Auch die Energie im atomaren Bereich wird in Form von nicht teilbaren Portionen, sogenannten **Quanten** übertragen bzw. aufgenommen. Die Energiequanten des Lichts werden **Photonen** (griech.: phos = Licht) genannt, und sind nach Max Planck als

$$E = h \cdot \nu \qquad (\nu = \text{Frequenz}) \text{ definiert.}$$

Mit $\nu = c/\lambda$ (λ = Wellenlänge) gilt:

$$E = h \cdot c/\lambda$$

$h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ (Plancksches Wirkungsquantum = Proportionalitätsfaktor mit der Einheit einer Wirkung (= Energie · Zeit))
$c = 3 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m/s}$ (Lichtgeschwindigkeit)

Übergänge auf die erste Bohrsche Bahn liegen für das Elektron des Wasserstoffs im ultravioletten Bereich des Spektrums. Übergänge auf die zweite Bahn finden wir im sichtbaren (s. Abb. 2.8) und Übergänge auf die dritte Bahn im infraroten Bereich. Die Energie eines Elektronenübergangs ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge. Findet man eine Linie bei einer hohen Wellenlänge, so hat ein Übergang mit einer geringen Energieabgabe stattgefunden.

Beispiel:

Das Alkalimetall Natrium sendet beim Erhitzen gelbes Licht der Wellenlänge $\lambda = 589\,\mathrm{nm}$ aus. Wie groß ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Bahnen, die das Elektron überwinden muss?

Mit $1\,\mathrm{nm} = 10^{-9}\,\mathrm{m}$ ergibt sich folgende Berechnung:

$$E = 6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot (3 \cdot 10^{8})/(589 \cdot 10^{-9})\,(\mathrm{J\,s\,m})/(\mathrm{m\,s}) = 3{,}37 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J}$$

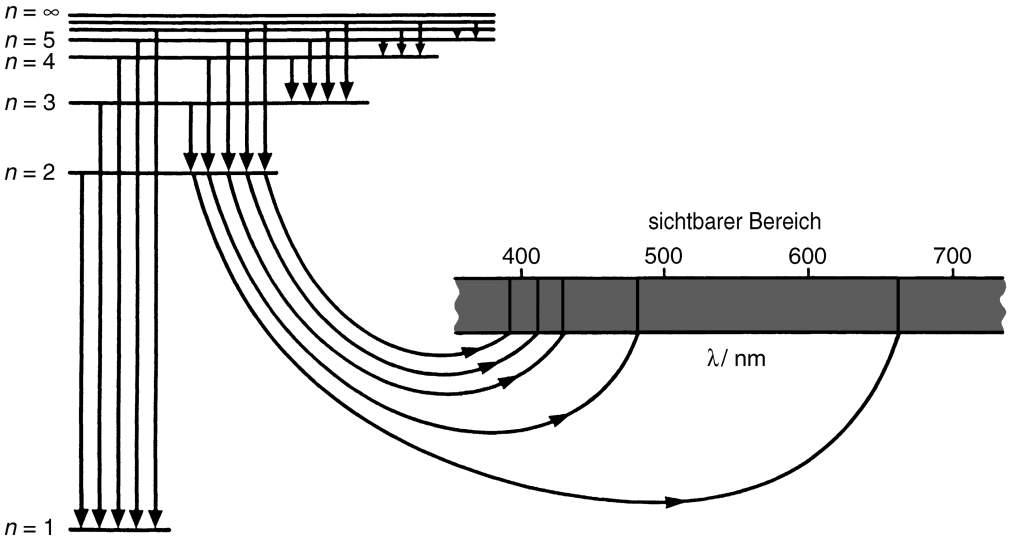

Abbildung 2.8: Elektronenübergänge als Ursache der Linienspektren

Zur Beschreibung von Atomen höherer Ordnungszahl ist das Bohrsche Atommodell nicht ausreichend (z.B. Erklärung für mehr als eine Wertigkeitsstufe!). Ein besseres Modell erhält man, wenn man dem Elektron neben seinem Teilchencharakter auch Welleneigenschaften zuordnet.

2.4 Orbitalmodell: Entwicklung und Struktur (Feinstruktur einer Bohrschen Energiebahn)

2.4.1 Theorie nach de Broglie

Die Welleneigenschaften des Elektrons werden in der Theorie von **L.-V. de Broglie** behandelt. Unter einer Welle versteht man dabei eine zeit- und ortsabhängige Veränderung einer Größe. Setzt man die mathematische Beziehung, $E = h \cdot \nu$, zwischen Energie und Frequenz des Lichts in Beziehung zur Einsteinschen Gleichung, in der die Energie eines Teilchens gegeben ist durch, $E = m \cdot c^2$, so ergibt sich:

$$E = h \cdot \nu = m \cdot c^2$$

mit $\nu = c/\lambda$ und $E = h \cdot c/\lambda = m \cdot c^2$ folgt daraus

$$E = m \cdot c/h = 1/\lambda$$

Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Masse eines Photons dar. Es wird deutlich, dass eine strikte Unterscheidung zwischen Teilchen- und Wellencharakter des Lichts nicht möglich ist. Man spricht in diesem Fall vom **Welle-Teilchen-Dualismus**.

De Broglie zeigte, dass nicht nur elektromagnetische Wellen Teilchencharakter aufweisen, sondern, dass umgekehrt auch Teilchen wie Elektronen, Welleneigenschaften besitzen. Solche Materiewellen zeigen beispielsweise Interferenz und Beugung. Für die Energie eines Elektrons mit der Masse m, und der Geschwindigkeit v, gilt somit:

$$E = m \cdot v/h = 1/\lambda$$

Wichtige Größen zur Beschreibung eines Teilchens sind der Impuls p, und die Wellenlänge λ. Mit $p = m \cdot v$ lässt sich daraus die Gleichung von **de Broglie** ableiten:

$$p \cdot \lambda = h$$

In dieser Gleichung werden Impuls und Wellenlänge miteinander verknüpft.

Beispiel:

Eine Kugel der Masse 30 g fliegt mit einer Geschwindigkeit von 100 km/h. Wie groß wäre die zugehörige Wellenlänge?

Mit $\lambda = h/p = h/(m \cdot v)$ gilt:

$$6{,}63 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{kg\,m^2\,s^{-1}}/0{,}03\,\mathrm{kg} \cdot 27{,}8\,\mathrm{m\,s^{-1}} = 7{,}94 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{m}$$
$$(1\,\mathrm{J} = 1\,\mathrm{N\,m} \text{ und } 1\,\mathrm{N} = 1\,\mathrm{kg\,m\,s^{-2}} \text{ gilt } 1\,\mathrm{J\,s} = 1\,\mathrm{kg\,m^2\,s^{-1}})$$

Die Wellenlänge der Kugel ist extrem klein. Wellenlängen dieser Größenordnung lassen sich nicht mehr messen.

2.4.2 Heisenbergsche Unschärferelation

Der Welle-Teilchen-Dualismus bedingt ein physikalisches Phänomen. Es ist unmöglich beide Erscheinungsformen eines Elektrons (Ort und Wellenlänge) gleichzeitig zu erfassen und durch eine Messung zu bestimmen. Je genauer man die Wellenlänge eines Elektrons bestimmt, um so ungenauer ist der ihm zugewiesene Ort. Ist einem Elektron ein exakt bestimmter Ort zugeordnet worden, dann ist es unmöglich eine exakte Wellenlänge zu benennen.

Der obengenannte Zusammenhang wurde von W. Heisenberg in seiner „**Unschärferelation**“ wie folgt interpretiert:

Um den Ort eines Elektrons zu bestimmen, muss, um eine hinreichende Genauigkeit zu gewährleisten, eine Energie aufgewendet werden, die so groß ist, dass ihre Wirkung mit dem Elektron dessen Impuls spezifisch verändert. Die daraus resultierende Unsicherheit bei der anschließenden Messung des Impulses Δp, lässt eine sinnvolle Aussage über die Bewegung eines Elektrons nicht mehr zu. Umgekehrt verändert eine hinreichend genaue Impulsmessung den Aufenthaltsort des Elektrons, so dass die daraus herrührende Unbestimmtheit des Ortes Δx, keine exakte Berechnung beider Größen zulässt.

1927 postulierte W. Heisenberg folgende Beziehung:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

Das Produkt aus der Unschärfe des Ortes, sowie des Impulses eines Teilchens ist nie kleiner als h. Für große Teilchen mit einer großen Masse ($\Delta p = m\Delta v$) spielt die Unschärferelation nur eine untergeordnete Rolle. Für kleine Teilchen mit geringer Masse hat die Unschärferelation von Heisenberg folgende Bedeutung: Der Aufenthaltsort oder die Geschwindigkeit eines Elektrons lässt sich exakt bestimmen, aber es ist nie möglich beide Größen gleichzeitig zu erfassen. Um beispielsweise den genauen Ort eines Elektrons zu bestimmen, müsste man es „beobachten“, d.h. mit Lichtquanten sehr hoher Energie bestrahlen. Dadurch würde gleichzeitig der Impuls des Elektrons verändert. Zur Veranschaulichung sei folgender Vergleich gemacht. Ein Tischtennisball trifft auf einen ruhenden Tischtennisball gleicher Größe und Masse. In dem Augenblick des Aufpralls verläßt der ruhende Ball seinen Platz (Δx). Würde das Experiment mit einer ruhenden Eisenkugel gleicher Größe ausgeführt, verändert sich der Aufenthaltsort der Eisenkugel wegen der großen Masse nicht. Der Aufenthaltsort wäre exakt bestimmbar. Berücksichtigt man die Unschärferelation, so gelangt man zu dem Resultat, dass das Bohrsche Atommodell nicht korrekt sein kann, da so präzise Aussagen über Bahn und Impuls und damit über die Geschwindigkeit eines Elektrons nicht gemacht werden können.

Beispiel:

Die Geschwindigkeit des Elektrons im Wasserstoffatom beträgt im Grundzustand $2{,}18 \cdot 10^6\,\mathrm{m\,s^{-1}}$. Die Unbestimmtheit der Geschwindigkeit ist ca. $10^4\,\mathrm{m\,s^{-1}}$.

Wie exakt lässt sich der Aufenthaltsort des Elektrons bestimmen?

$$\begin{aligned}
&\Delta x = h/\Delta p = h/m \cdot \Delta v \\
&= 6{,}63 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{kg\,m^2\,s^{-1}}/9{,}1 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg} \cdot 10^4\,\mathrm{m\,s^{-1}} = 0{,}73 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{m} = 73\,\mathrm{nm} \\
&(\text{mit } 1\,\mathrm{J\,s} = 1\,\mathrm{kg\,m^2\,s^{-1}})
\end{aligned}$$

Die Unbestimmtheit des Ortes entspricht ca. 73 nm. Der 1. Bohrsche Radius des Wasserstoffs beträgt 0,053 nm. Das bedeutet, dass die Unschärfe des Aufenthaltsorts des Elektrons um den Faktor 1380 größer ist als der Bohrsche Radius. Eine Bestimmung des Aufenthaltsortes des Elektrons ist demnach unmöglich.

2.4.3 Ergebnisse der Schrödingergleichung

Die Kenntnis über das Wellenverhalten der Elektronen und die Unschärferelation lieferten den Ansatz für ein neues Atommodell. Die Bohrschen Elektronenbahnen mit genau definiertem Radius und Energieinhalt werden zu dreidimensionalen Räumen, in denen sich die Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an bestimmten Orten aufhalten. Diese Elektronenaufenthaltsbereiche nennt man **Atomorbitale** (Abkürzung AO, engl.: orbit = Raum, s. Kap. 2.4.4). Die Elektronen können sich in verschiedenen Orbitalen unterschiedlicher Energie aufhalten.

Betrachtet man ein Elektron als eindimensionale, zeitunabhängige, stehende Welle, so lässt sich ein Vergleich mit der schwingenden Saite einer Geige oder einem schwingenden Seil ziehen. Die Amplitude der Welle am Ort x ist gegeben durch die Wellenfunktion Ψ.

$$\Psi_n = \sin \pi \cdot n \cdot x \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \ldots$$