

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts war aus Experimenten bekannt, dass *Atome* aus mindestens zwei Arten von Teilchen bestehen, aus negativ geladenen **Elektronen** und positiv geladenen **Protonen**. Über ihre Anordnung im Atom informierten Versuche von *Lenard* (1903), *Rutherford* (1911) u. a. Danach befindet sich im Zentrum eines Atoms der **Atomkern**. Er enthält den größten Teil der Masse (99,95–99,98 %) und die gesamte positive Ladung des Atoms. Den Kern umgibt die **Atomhülle**. Sie besteht aus Elektronen = **Elektronenhülle** und macht das Gesamtvolumen des Atoms aus.

Der **Durchmesser** des Wasserstoffatoms beträgt ungefähr 10^{-10} m ($= 10^{-8}$ cm = 0,1 nm = 100 pm = 1 Å). Der Durchmesser eines Atomkerns liegt bei 10^{-12} cm, d. h., er ist um ein Zehntausendstel kleiner. Die Dichte des Atomkerns hat etwa den Wert 10^{14} g/cm³.

2.1 Atomkern

Nach der Entdeckung der Radioaktivität durch *Becquerel* 1896 fand man, dass aus den Atomen eines Elements (z. B. Radium) Atome anderer Elemente (z. B. Blei und Helium) entstehen können. Aus vielen Beobachtungen bzw. Experimenten erkannte man, dass die Kerne aus *subatomaren* Teilchen aufgebaut sind. Die Physik kennt mehr als 100 davon. Tatsächlich bestehen die Kerne aller Atome aus den gleichen für die *Chemie* und *Biologie* wichtigen Kernbausteinen = *Nukleonen*, den **Protonen** und den **Neutronen**. Diese vereinfachte Darstellung genügt für unsere Zwecke. Beim kompletten Atom kommen noch die **Elektronen** der Elektronenhülle hinzu (Tab. 2.1).

Aus den Massen von Elektron und Proton sieht man, dass das Elektron nur den 1/1837 Teil der Masse des Protons besitzt. (Über die Bedeutung von u s. Abschn. 2.1.1 und 4.1.)

Die Ladung eines Elektrons wird auch „elektrische Elementarladung“ (e_0) genannt. Sie beträgt: $e_0 = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ A s (1 A s = 1 C). Alle elektrischen Ladungsmengen sind ein ganzzahliges Vielfaches von e_0 .

Tab. 2.1 Wichtige Elementarteilchen (subatomare Teilchen)

	Symbol	Ladung	Relative Masse	Ruhemasse
Elektron	e	$-1 (-e)$	10^{-4}	0,0005 u; $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Proton	p	$+1 (+e)$	1	1,0072 u; $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Neutron	n	0 (elektrisch neutral)	1	1,0086 u; $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Die Massen sind in der 3. Stelle nach dem Komma aufgerundet

Die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich durch die Anzahl der subatomaren Teilchen.

- Jedes chemische Element ist durch die Anzahl der Protonen im Kern seiner Atome charakterisiert.

Die Protonenzahl heißt auch **Kernladungszahl**. Diese Zahl ist gleich der **Ordnungszahl**, nach der die Elemente im Periodensystem (s. Abb. 3.4) angeordnet sind. Die Anzahl der Protonen nimmt von Element zu Element jeweils um 1 zu. Ein chemisches Element besteht also aus Atomen gleicher Kernladung.

- Da ein Atom elektrisch neutral ist, ist die Anzahl seiner Protonen gleich der Anzahl seiner Elektronen.

Es wurde bereits erwähnt, dass der Atomkern praktisch die gesamte Atommasse in sich vereinigt und nur aus Protonen und Neutronen besteht. Die Summe aus der Zahl der Protonen und Neutronen wird **Nukleonenzahl** oder **Massenzahl** genannt. Sie ist stets ganzzahlig und bezieht sich auf ein bestimmtes Nuklid (Atomart).

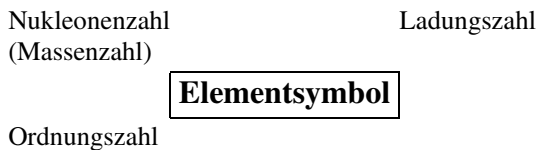
$$\text{Nukleonenzahl} = \text{Protonenzahl} + \text{Neutronenzahl}$$

Mit wachsender Kernladungszahl nimmt die Neutronenzahl überproportional zu. Der Neutronenüberschuss ist für die Stabilität der Kerne notwendig.

Die Massenzahl entspricht in den meisten Fällen nur ungefähr der Atommasse eines Elements. Chlor z. B. hat die Atommasse 35,45. Genauere Untersuchungen ergaben, dass Chlor in der Natur mit zwei **Atomarten** (*Nukliden*) vorkommt, die 18 bzw. 20 Neutronen neben jeweils 17 Protonen im Kern enthalten. Derartige Atome mit unterschiedlicher Massenzahl, aber gleicher Protonenzahl, heißen **Isotope** des betreffenden Elements. Nur 20 der natürlich vorkommenden Elemente sind sog. *Reinelemente*, z. B. F, Na, Al, P. Die übrigen Elemente sind Isotopengemische, sog. *Mischelemente*.

Die Isotope eines Elements haben chemisch praktisch die gleichen Eigenschaften. Wir ersehen daraus, dass ein Element nicht durch seine Massenzahl, sondern durch seine Kernladungszahl charakterisiert werden muss. Sie ist bei allen Atomen eines Elements gleich, während die Anzahl der Neutronen variieren kann. Es

ist daher notwendig, zur Kennzeichnung der Nuklide und speziell der Isotope eine besondere Schreibweise zu verwenden. Die vollständige Kennzeichnung eines Nuklids von einem Element ist auf folgende Weise möglich:



Beispiel $^{16}_8\text{O}^{2-}$ besagt: doppelt negativ geladenes, aus Sauerstoff der Kernladungszahl 8 und der Masse 16 aufgebautes Ion.

Anmerkung Im PSE (Abb. 3.4) und in der Ausklapptafel ist bei den Elementsymbolen die Atommasse angegeben. Sie bezieht sich dort auf das jeweilige **Nuklidgemisch** des entsprechenden Elements.

2.1.1 Atommasse

► Die Atommasse ist die Masse eines *Atoms* in der gesetzlichen atomphysikalischen Einheit: *atomare Masseneinheit*; Kurzzeichen: u (engl. amu von atomic mass unit), amu oder Dalton.

Eine **atomare Masseneinheit u** ist 1/12 der Masse des **Kohlenstoffisotops** der Masse 12 ($^{12}_6\text{C}$, s. Abschn. 4.1). In Gramm ausgedrückt ist **$u = 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$** .

Mit Bezug auf die Masse des $^{12}_6\text{C}$ -Isotops ist die Masse eines Protons und eines Neutrons etwa 1 u oder 1 amu oder 1 Dalton.

Die **Atommasse eines Elements** errechnet sich aus den Atommassen der Isotope unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit.

Beispiele

- Die Atommasse von Wasserstoff ist:
 $A_{\text{H}} = 1,0079 \text{ u}$ bzw. $1,0079 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.
- Die Atommasse von Chlor ist: $A_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ u}$ bzw. $35,453 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Die Zahlenwerte **vor** dem u sind die **relativen** (dimensionslosen) **Atommassen**. (Relativ = bezogen auf die Masse des Nuklids ^{12}C als Standardmasse.) Die in Gramm angegebenen Massen sind die **absoluten** (wirklichen) **Atommassen**.

2.1.1.1 Isotopieeffekte

Untersucht man das physikalische Verhalten isotoper Nuklide, findet man gewisse Unterschiede. Diese sind im Allgemeinen recht klein, können jedoch zur Isotopentrennung genutzt werden.

Unterschiede zwischen isotopen Nukliden auf Grund verschiedener Masse nennt man **Isotopieeffekte**.

Die Isotopieeffekte sind bei den Wasserstoff-Isotopen H, D und T größer als bei den Isotopen anderer Elemente, weil das Verhältnis der Atommassen 1 : 2 : 3 ist.

2.1.2 Radioaktive Strahlung

(Zerfall instabiler Isotope)

Isotope werden auf Grund ihrer Eigenschaften in **stabile** und **instabile** Isotope eingeteilt. Stabile Isotope zerfallen nicht. Instabile Isotope gibt es von leichten und schweren Elementen. Der größte stabile Kern ist $^{209}_{83}\text{Bi}$.

► Instabile Isotope (Radionuklide) sind radioaktiv, d. h., sie zerfallen in andere Nuklide und geben beim Zerfall Heliumkerne, Elektronen, Photonen usw. ab. Man nennt die Erscheinung radioaktive Strahlung oder Radioaktivität.

2.1.2.1 Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit

Die Zerfallsgeschwindigkeiten aller radioaktiven Substanzen folgen einem **Gesetz erster Ordnung**: Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt von der Menge des radioaktiven Materials ab (vgl. Abschn. 12.2.2). Sie ist für ein radioaktives Nuklid eine charakteristische Größe. Zum Begriff der Halbwertszeit s. Abschn. 12.2.4.

Für uns wichtig sind folgende **Strahlungsarten**:

- α -Strahlung
- β -Strahlung
- γ -Strahlung
- Neutronenstrahlen.

α -Strahlung

Es handelt sich um Teilchen, die aus zwei Protonen und zwei Neutronen aufgebaut sind. Es sind Kerne von Helium-Atomen: $^4_2\text{He}^{2+}$ (Ladung +2, Masse 4 u). Die kinetische Energie von α -Teilchen liegt, je nach Herkunft, zwischen 5 und 11 MeV. Unmittelbar nach seiner Emittierung nimmt der $^4_2\text{He}^{2+}$ -Kern Elektronen auf und kann als neutrales Heliumatom (Heliumgas) nachgewiesen werden.

Beispiel für eine Kernreaktion mit Emission von α -Teilchen:



β -Strahlung

β -Strahlen bestehen aus Elektronen (Ladung -1 , Masse 0,0005 u). Energie: 0,02–4 MeV. Reichweite ca. 1,5–8,5 m in Luft, je nach Quelle.

Beachte: Bei Kernreaktionen bleibt gewöhnlich die Elektronenhülle unberücksichtigt. Die Reaktionsgleichungen (Kernreaktionsgleichungen) können wie üblich überprüft werden, denn die Summe der Indexpzahlen muss auf beiden Seiten gleich sein.

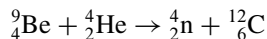
γ -Strahlung

Elektromagnetische Strahlung sehr kleiner Wellenlänge (ca. 10^{-10} cm, sehr harte Röntgenstrahlung). Sie ist nicht geladen und hat eine verschwindend kleine Masse (Photonenmasse), Kinetische Energie: 0,1–2 MeV.

γ -Strahlung begleitet häufig die anderen Arten radioaktiver Strahlung.

Neutronenstrahlen (n-Strahlen)

Beschießt man Atomkerne mit α -Teilchen, können Neutronen aus dem Atomkern herausgeschossen werden. Eine einfache, viel benutzte **Neutronenquelle** ist die Kernreaktion



Diese führte zur Entdeckung des Neutrons durch *Chadwick* 1932. Die Heliumkerne stammen bei diesem Versuch aus α -strahlendem Radium ${}^{226}_{88}\text{Ra}$. Die gebildeten Neutronen haben eine maximale kinetische Energie von 7,8 eV.

Neutronen sind wichtige Reaktionspartner für viele Kernreaktionen, da sie als ungeladene Teilchen nicht von den Protonen der Kerne abgestoßen werden.

2.1.2.2 Messung radioaktiver Strahlung

Die meisten Messverfahren nutzen die ionisierende Wirkung der radioaktiven Strahlung aus. *Fotografische Techniken* (Schwärzung eines Films) sind nicht sehr genau, lassen sich aber gut zu Dokumentationszwecken verwenden. *Szintillationszähler* enthalten Stoffe (z. B. Zinksulfid, ZnS), welche die Energie der radioaktiven Strahlung absorbieren und in sichtbare Strahlung (Lichtblitze) umwandeln, die fotoelektrisch registriert wird. Weitere Messgeräte sind die *Wilson'sche Nebelkammer* und das *Geiger-Müller-Zählrohr*.

2.1.2.3 Radioaktive Aktivität

Der radioaktive Zerfall eines Nuklids bedingt seine radioaktive *Aktivität* A . Sie ist unabhängig von der Art des Zerfalls. A ist identisch mit der Zerfallsrate, d. i. die Häufigkeit dN/dt , mit der N Atome zerfallen: $A = -dN/dt = \lambda \cdot N$, mit $\lambda =$ Zerfallskonstante.

Die Zerfallsrate wird als Zahl der Kernumwandlungen pro Sekunde angegeben. SI-Einheit: s^{-1} oder **Becquerel (Bq)**. Veraltet: 1 Ci (Curie) = $3,7 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{Bq} = 3,7 \text{GBq}$. *Beispiel:* Die EU-Einfuhr-Grenzwerte für die meisten Nahrungsmittel betragen bis zum 31. März 2010 jetzt 600 Bq pro kg.

Da die Aktivität nur die Zahl der Zerfallsprozesse pro Sekunde angibt, sagt sie nur wenig aus über die biologische Wirksamkeit einer radioaktiven Substanz. Letztere muss daher auf andere Weise gemessen werden. Biologisch wirksam ist ein

Beispiele für natürliche und künstliche Isotope

Isotop	Natürliche Häufigkeit	Strahlenart (Energie in MeV)	Halbwertszeit $t_{1/2}$ (a = Jahre, d = Tage)
Wasserstoff	${}^1_1\text{H}$ oder H (leichter Wasserstoff, Protium)	99,9855 %	–
	${}^2_1\text{H}$ oder D (Deuterium, schwerer Wasserstoff)	0,0148 %	–
	${}^3_1\text{H}$ oder T (Tritium)	β (0,0186)	12,3 a
	Mengenverhältnis	$1 : 1,1 \cdot 10^{-14} : 10^{-18}$	
Kohlenstoff	${}^{12}_6\text{C}$	98,892 %	–
	${}^{13}_6\text{C}$	1,108 %	–
	${}^{14}_6\text{C}$	β (0,156)	5730 a
Phosphor	${}^{31}_{15}\text{P}$	100 %	–
	${}^{32}_{15}\text{P}$	β (1,71)	5730 a
Cobalt	${}^{59}_{27}\text{Co}$	100 %	–
	${}^{60}_{27}\text{Co}$	β (0,314), γ (1,173; 1,332)	5,26 a
Iod	${}^{125}_{53}\text{I}$	γ (0,035)	60 d
	${}^{127}_{53}\text{I}$	100 %	–
	${}^{129}_{53}\text{I}$	β (0,150), γ (0,040)	$1,7 \cdot 10^7$ a
	${}^{133}_{53}\text{I}$	β (0,606; 0,33; 0,25 ...), γ (0,364; 0,637; 0,284 ...)	8,05 d
Uran	${}^{238}_{92}\text{U}$	99,276 %	α , β , γ
	${}^{235}_{92}\text{U}$	0,7196 %	α , γ

Radionuklid dadurch, dass die von ihm ausgehende Strahlung ionisierend wirkt. Dies hängt von der Art der Strahlung und ihrer Energie ab. Die sog. *Dosimetrie* basiert dabei auf der Ionisation der Luft in sog. Ionisationskammern. Diese dienen auch zur Eichung anderer Dosisinstrumente wie z. B. Filmstreifen. Hierbei sind folgende Angaben zu unterscheiden.

Ionendosis I

Quotient aus erzeugter Ionenladung Q und Masse m in der Luft in einem Messvolumen: $I = Q/m$; SI-Einheit: C kg^{-1} (Coulomb pro kg). Veraltet Röntgen (R); $1 \text{ R} = 258 \cdot 10^{-6} \text{ C kg}^{-1}$.

Ionendosisrate (Ionendosisleistung): dI/dt ; SI-Einheit: A kg^{-1} .

Energiedosis D

Quotient aus Energie W und Masse m von ionisierender Strahlung räumlich konstanter Energieflussdichte: $D = W/m$; SI-Einheit: J kg^{-1} oder Gray (Gy). Veraltet: Rad (rd) mit $1 \text{ rd} = 10^{-2} \text{ J kg}^{-1} = 10^{-2} \text{ Gy}$.

Energiedosisrate (Energiedosisleistung): dD/dt ; SI-Einheit: Gy s^{-1} ($= \text{W kg}^{-1}$).

Äquivalentdosis $D \cdot q$

Produkt aus der Energiedosis und (dimensionslosen) Bewertungsfaktoren. $D \cdot q = D \cdot \text{Qualitätsfaktor} \cdot \text{Wichtungsfaktor}$; SI-Einheit: J kg^{-1} oder **Sievert (Sv)**. Veraltet: rem; $1 \text{ rem} = 10^{-2} \text{ J kg}^{-1}$.

Beispiele für Qualitätsfaktoren der Strahlung: $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $\gamma = 1$, Protonen = 10, schnelle Neutronen = 10. Beispiele für Wichtungsfaktoren: Ganzkörper = 1, Lunge = 0,12, Schilddrüse = 0,03, Keimdrüse = 0,25, Brustdrüse = 0,15.

Für die biologische Wirkung ist die im Strahlenschutz verwendete Äquivalentdosis von besonderer Bedeutung.

Effektive Halbwertszeit $t_{1/2\text{eff}}$

Sie ist die Zeit, nach der die Gefährdung des Organismus auf die Hälfte gesunken ist. Sie wird berechnet aus der physikalischen Halbwertszeit $t_{1/2P}$, in der die Hälfte des radioaktiven Materials zerfallen ist, und der biologischen Halbwertszeit $t_{1/2B}$, in der die Hälfte einer chemischen Substanz aus dem Körper ausgeschieden wird, nach $t_{1/2\text{eff}} = (t_{1/2P} \cdot t_{1/2B}) : (t_{1/2P} + t_{1/2B})$.

$$^{131}_{53}\text{I} : \quad t_{1/2P} = 8 \text{ d}; \quad t_{1/2B} = 138 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 7,6 \text{ d}$$

$$^{90}_{38}\text{Sr} : \quad t_{1/2P} = 28,5 \text{ a}; \quad t_{1/2B} = 11 \text{ a}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 7,9 \text{ a}$$

$$^{137}_{55}\text{Cs} : \quad t_{1/2P} = 30,2 \text{ a}; \quad t_{1/2B} = 70 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 69,5 \text{ d}$$

$$^{226}_{88}\text{Ra} : \quad t_{1/2P} = 1600 \text{ a}; \quad t_{1/2B} = 55 \text{ a}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 53 \text{ a}$$

Radioaktive Zerfallsreihen

Bei Kernreaktionen können auch Nuklide entstehen, die selbst radioaktiv sind. Es gibt vier verschiedene radioaktive Zerfallsreihen. Endprodukt der Zerfallsreihen ist entweder ein *Blei-* oder *Bismut-Isotop*. Drei Zerfallsreihen kommen in der Natur vor: *Thorium-Reihe*, *Uran-Reihe*, *Aktinium-Reihe*.

Radioaktives Gleichgewicht

Stehen mehrere Radionuklide in einer genetischen Beziehung: Nuklid 1 \rightarrow Nuklid 2 \rightarrow Nuklid 3 usw., so stellt sich nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewicht ein. Hierbei werden in der Zeiteinheit ebenso viele Atome gebildet, wie weiter zerfallen. Die im radioaktiven Gleichgewicht vorhandenen Mengen radioaktiver Elemente verhalten sich wie die Halbwertszeiten bzw. umgekehrt wie die Zerfallskonstanten.

Beachte: Das radioaktive Gleichgewicht ist – im Gegensatz zum chemischen Gleichgewicht – nicht reversibel, d. h., es kann nicht von beiden Seiten erreicht werden. Es handelt sich auch im Allgemeinen nicht um einen stationären Zustand.

2.1.3 Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten von Isotopen

2.1.3.1 Altersbestimmung von uranhaltigen Mineralien

Uran geht durch radioaktiven Zerfall in Blei über. Ermittelt man in uranhaltigen Mineralien den Gehalt an Uranblei $^{206}_{82}\text{Pb}$, so kann man mit Hilfe der Gleichung

$$\ln([A_0]/[A]) = k \cdot t$$

(Abschn. 12.2.2) die Zeit t berechnen, die verging, bis die Menge Uran zerfallen war, welche der gefundenen Menge Blei entspricht. Das Alter bezieht sich dabei auf die Zeit nach der letzten Erstarrung des Gesteins, aus dem die Mineralien gewonnen wurden.

Andere Methoden benutzen die Nuklidverhältnisse: $^{40}_{18}\text{Ar}/^{40}_{19}\text{K}$ oder $^{87}_{38}\text{Sr}/^{87}_{37}\text{Rb}$ zur Altersbestimmung von Mineralien.

2.1.3.2 Altersbestimmungen von organischen Substanzen

Sie sind mit Hilfe des Kohlenstoffisotops $^{14}_6\text{C}$ (Radiokarbonmethode) möglich. Das Isotop entsteht in der Ionosphäre nach der Gleichung



Es ist eine (n,p)-Reaktion. Die Neutronen werden durch die kosmische Strahlung erzeugt. Wegen des Gleichgewichts zwischen gebildetem und zerfallendem ^{14}C ist das Mengenverhältnis zwischen ^{12}C und ^{14}C in der Luft und folglich im lebenden Organismus konstant. Nach dem Tode des Organismus bleibt der ^{12}C -Gehalt konstant, der ^{14}C -Gehalt ändert sich mit der Zeit. Aus dem Verhältnis ^{12}C zu ^{14}C kann man das Alter der toten organischen Substanz ermitteln (*Libby*, 1947).

Beispiel Grabtuch von Turin, „Ötzi“.

Mit Hilfe radioaktiver Isotope lassen sich chemische Verbindungen *radioaktiv markieren*, wenn man anstelle eines stabilen Isotops ein radioaktives Isotop des gleichen Elements als „radioaktiven Marker“ einbaut. Auf Grund der Strahlung des Isotops lässt sich sein Weg bei Synthesen oder Analysen oder z. B. im Stoffwechsel verfolgen. Sind markierte Substanzen in Nahrungsmitteln enthalten, lässt sich ihr Weg im Organismus beobachten. Ein radioaktiver Marker ist z. B. das $^{131}_{53}\text{I}$ -Isotop, das beim sog. Radioiodtest zur Lokalisierung von Geschwülsten in der Schilddrüse benutzt wird. Radioaktive Marker sind zu unentbehrlichen medizinischen Hilfsmitteln geworden. So kann man z. B. mit PET-Scannern (PET = Positronen-Emissions-Tomographie) chemische Abläufe im Körper in Echtzeit verfolgen. Dies gilt natürlich auch für andere Organismen.

Radionuklide finden auch als *Strahlungsquellen* vielfache Anwendung. Mit $^{60}_{27}\text{Co}$ werden z. B. Tumore bestrahlt. Durch Bestrahlen werden Lebensmittel sterilisiert oder Gase ionisiert. So werden α - und β -Strahler in den Strahlungsionisationsdetektoren von Gaschromatografen benutzt. Durch radioaktive Strahlen wird aber auch die Erbmasse verändert. Auf diese Weise lassen sich z. B. neue Pflanzenarten züchten.

Breite Anwendung finden Radionuklide ferner bei der Werkstoffprüfung. Aus der Durchlässigkeit der Materialien lassen sich Rückschlüsse auf Wanddicke, Materialfehler usw. ziehen.

2.1.3.3 Aktivierungsanalyse

Die Aktivierungsanalyse dient der quantitativen Bestimmung eines Elements in einer Probe. Dabei wird die Probe mit geeigneten nuklearen Geschossen „bombardiert“ und die Intensität der radioaktiven Strahlung gemessen, welche durch den Beschuss hervorgerufen wird (Bildung radioaktiver Isotope). Als Geschosse werden meist Neutronen benutzt (Neutronenaktivierung). Für die Analyse genügen wenige mg Substanz. Von der aktivierten Probe wird meist ein Gammapektrum aufgenommen (Messung der Energieverteilung und -intensität der ausgesandten Gammaquanten). Die Auswertung des Spektrums zur Bestimmung von Art und Menge der in der Probe enthaltenen Elemente erfolgt mittels Computer.

Beispiel Nachweis von Quecksilber in biologischen und organischen Materialien.

2.2 Elektronenhülle

Erhitzt man Gase oder Dämpfe chemischer Substanzen in der Flamme eines Bunsenbrenners oder im elektrischen Lichtbogen, so strahlen sie Licht aus. Wird dieses Licht durch ein Prisma oder Gitter zerlegt, erhält man ein diskontinuierliches Spektrum, d. h. ein **Linienpektrum**.

- ▶ Trotz einiger Ähnlichkeiten hat jedes Element ein charakteristisches Linienpektrum (Bunsen, Kirchhoff, 1860).

Die Spektrallinien entstehen dadurch, dass die Atome Licht nur in diskreten Quanten (Photonen) ausstrahlen. Dies hat seinen Grund in der Struktur der Elektronenhülle.

Abbildung 2.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum von atomarem Wasserstoff.

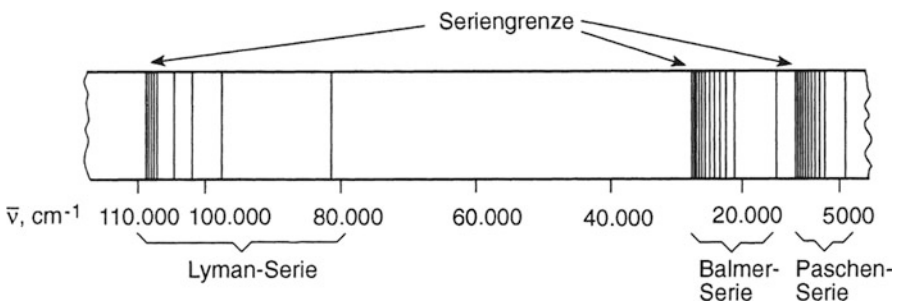


Abb. 2.1 Emissionsspektrum von atomarem Wasserstoff (Ausschnitt). $\bar{\nu}$ Wellenzahl in cm^{-1}

2.2.1 Atommodell von Niels Bohr (1913)

Von den klassischen Vorstellungen über den Bau der Atome wollen wir hier nur das Bohr'sche Atommodell skizzieren.

2.2.1.1 Bohr'sches Modell vom Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton und einem Elektron. Das Elektron (Masse m , Ladung $-e$) bewegt sich auf einer Kreisbahn vom Radius r ohne Energieverlust = **strahlungsfrei** mit der Lineargeschwindigkeit v (= ungefähre Lichtgeschwindigkeit) um den Kern (Masse m_p , Ladung $+e$).

- Die Umlaufbahn ist stabil, weil die *Zentrifugalkraft*, die auf das Elektron wirkt (mv^2/r), gleich ist der *Coulomb'schen Anziehungskraft* zwischen Elektron und Kern ($e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$).

Da eine Kreisbahn nur durch den Radius r bestimmt wird, hat *Bohr* nur eine **Quantisierungsbedingung** für sein Modell gebraucht, um die Energie des Elektrons auf seiner Umlaufbahn zu berechnen und gleichzeitig zu berücksichtigen, dass dabei nur ausgewählte Energiewerte (= Bahnen) zulässig sind. Er führte die sog. **Hauptquantenzahl n** ein. Für n dürfen nur **ganze Zahlen** (1, 2, ... bis ∞) eingesetzt werden. Zu jedem Wert von n gehört eine Umlaufbahn mit einer bestimmten Energie. Diese entspricht einem „stationären Zustand“ (diskretes Energieniveau) des Atoms.

- Der stabilste Zustand eines Atoms (*Grundzustand*) ist der Zustand niedrigster Energie.

Höhere Zustände (Bahnen) heißen **angeregte Zustände**. Abbildung 2.2 zeigt die Elektronenbahnen und die zugehörigen Energien für das Wasserstoffatom in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n .

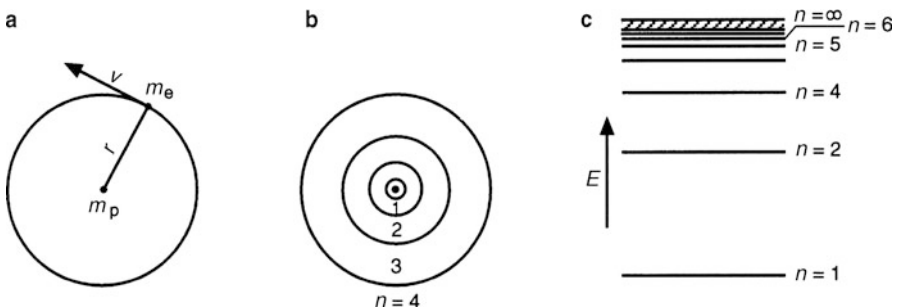


Abb. 2.2 Bohr'sches Atommodell. **a** Bohr'sche Kreisbahn. **b** Bohr'sche Kreisbahnen für das Wasserstoffatom mit $n = 1, 2, 3$ und 4 . **c** Energieniveaus für das Wasserstoffatom mit $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$

Anmerkung Das Elektron besitzt aufgrund seines Abstands vom Kern eine potenzielle Energie. Je größer der Abstand umso größer der Energiewert.

2.2.1.2 Atomspektren (Absorptions- und Emissionsspektroskopie)

Nach *Bohr* sind Übergänge zwischen verschiedenen Bahnen bzw. energetischen Zuständen (Energieniveaus) möglich, wenn die Energiemenge, die der Energiedifferenz zwischen den betreffenden Zuständen entspricht, entweder zugeführt (**absorbiert**) oder in Form von elektromagnetischer Strahlung (Photonen) ausgestrahlt (**emittiert**) wird. Erhöht sich die Energie eines Atoms, und entspricht die Energiezufuhr dem Energieunterschied zwischen zwei Zuständen E_m und E_n , dann wird ein Elektron auf die höhere Bahn mit E_n angehoben. Kehrt es in den günstigeren Zustand E_m zurück, wird die Energiedifferenz $\Delta E = E_n - E_m$ als Licht (Photonen) ausgestrahlt, s. Abb. 2.2.

Für den Zusammenhang der Energie eines Photons mit seiner Frequenz ν gilt eine von *Einstein* (1905) angegebene Beziehung:

$$E = h \cdot \nu$$

Anmerkung: Ein praktisches Beispiel für die Anhebung eines Elektrons ist der erste Schritt in der Photosynthese von Pflanzen s. Abb. 41.1.

- Die Frequenz einer Spektrallinie in einem Atomspektrum ist demnach gegeben durch $\nu = \Delta E/h$. Die Linien in einem Spektrum entsprechen allen möglichen Elektronenübergängen, vgl. Abb. 2.3.

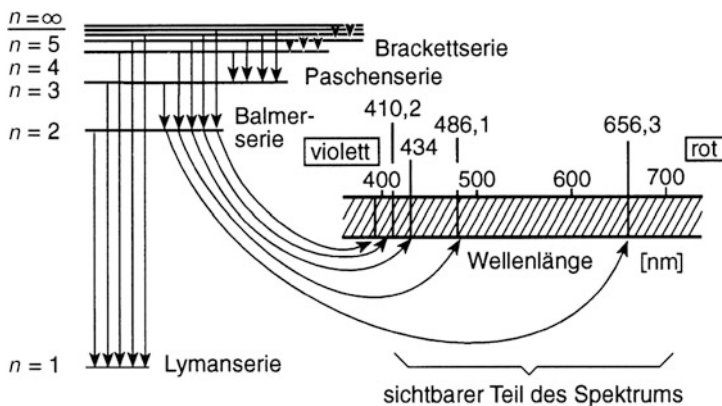


Abb. 2.3 Elektronenübergänge und Spektrallinien am Beispiel des Wasserstoffspektrums. (Nach E. Mortimer)

2.2.1.3 Verbesserungen des Bohr'schen Modells

Sommerfeld und *Wilson* erweiterten das Bohr'sche Atommodell, indem sie es auf **Ellipsenbahnen** ausdehnten. Ellipsenbahnen haben im Gegensatz zum Kreis **zwei** Freiheitsgrade, denn sie sind durch die beiden Halbachsen bestimmt. Will man daher die Atomspektren durch Übergänge zwischen Ellipsenbahnen beschreiben, braucht man demzufolge zwei Quantenbedingungen. Man erhält zu der Hauptquantenzahl n die Nebenquantenzahl ℓ .

- Die Nebenquantenzahl ℓ bestimmt den Bahndrehimpuls des Elektrons.

Als **dritte** Quantenzahl wurde die **magnetische Quantenzahl** m eingeführt.

- Die magnetische Quantenzahl m bestimmt die Neigung der Ebene einer Ellipsenbahn gegen ein äußeres magnetisches Feld.

Trotz dieser und anderer Verbesserungen versagt das Bohr'sche Modell in mehreren Fällen. Vor allem aber entbehren die stationären Zustände jeder theoretischen Grundlage.

2.2.2 Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoffatoms

Das wellenmechanische Modell berücksichtigt die Beobachtung, dass sich freie Elektronen je nach Versuchsanordnung wie Teilchen mit Masse, Energie und Impuls oder aber wie Wellen verhalten. Ferner beachtet es die **Heisenberg'sche Unschärfebeziehung**, wonach es im atomaren Bereich unmöglich ist, von einem Teilchen gleichzeitig Ort und Impuls mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen.

- Das *Elektron des Wasserstoffatoms* wird als eine kugelförmige, stehende (in sich selbst zurücklaufende) Welle im Raum um den Atomkern aufgefasst. Die maximale Amplitude einer solchen Welle ist eine Funktion der Ortskoordinaten x , y und z : $\psi(x, y, z)$. Das Elektron kann durch eine solche **Wellenfunktion** beschrieben werden.

ψ selbst hat keine anschauliche Bedeutung. Nach *M. Born* kann man jedoch das Produkt $|\psi|^2 dx dy dz$ als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, das Elektron in dem Volumenelement $dV = dx dy dz$ anzutreffen (**Aufenthaltswahrscheinlichkeit**). Nach *E. Schrödinger* lässt sich das Elektron auch als Ladungswolke mit der Dichte ψ^2 auffassen (**Elektronendichteverteilung**).

1926 verknüpfte *Schrödinger* Energie und Welleneigenschaften eines Systems wie des Elektrons im Wasserstoffatom durch eine homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung.

- Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet in stark vereinfachter Form:

$$H\psi = E\psi$$

H heißt **Hamilton-Operator** und bedeutet die Anwendung einer Rechenoperation auf ψ . H stellt die allgemeine Form der Gesamtenergie des Systems dar. E ist der Zahlenwert der Energie für ein bestimmtes System.

► Wellenfunktionen ψ , die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, heißen **Eigenfunktionen**. Die Energiewerte E , welche zu diesen Funktionen gehören, nennt man **Eigenwerte**.

Die Eigenfunktionen entsprechen den stationären Zuständen des Atoms im Bohr'schen Modell.

Die Eigenfunktionen (Einteilchen-Wellenfunktionen) $\psi_{n,\ell,m}$ nennt man **Atomorbitale (AO)** (Mulliken, 1931).

Das Wort Orbital ist ein Kunstwort und deutet die Beziehung zum Bohr'schen Kreis an (englisch: orbit = Planetenbahn, Bereich).

Die Indizes n, ℓ, m entsprechen der Hauptquantenzahl n , der Nebenquantenzahl ℓ und der magnetischen Quantenzahl m . Die Quantenzahlen ergeben sich in diesem Modell gleichsam von selbst.

Aus mathematischen Gründen gilt:

$\psi_{n,\ell,m}$ kann nur dann eine **Lösung der Schrödinger-Gleichung** sein, wenn die Quantenzahlen folgende Werte annehmen:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \text{ (ganze Zahlen)}$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots \text{ bis } n - 1$$

$$m = +\ell, +(\ell - 1), \dots, 0, \dots, -(\ell - 1), -\ell;$$

$$m \text{ kann maximal } 2\ell + 1 \text{ Werte annehmen.}$$

Atomorbitale werden durch ihre Nebenquantenzahl ℓ gekennzeichnet, wobei man den Zahlenwerten für ℓ aus historischen Gründen Buchstaben in folgender Weise zuordnet:

$$\begin{array}{cccc} \ell = 0, & 1, & 2, & 3, \dots \\ | & | & | & | \\ s, & p, & d, & f, \end{array}$$

Man sagt, ein Elektron besetzt ein Atomorbital, und meint damit, dass es durch eine Wellenfunktion beschrieben werden kann, die eine Lösung der Schrödinger-Gleichung ist. Speziell spricht man von einem s-Orbital bzw. p-Orbital und versteht darunter ein Atomorbital, für das die Nebenquantenzahl ℓ den Wert 0 bzw. 1 hat.

Zustände gleicher Hauptquantenzahl bilden eine sog. *Schale*. Innerhalb einer Schale bilden die Zustände gleicher Nebenquantenzahl ein sog. *Niveau* (Unterschale): z. B. s-Niveau, p-Niveau, d-Niveau, f-Niveau.

Den Schalen mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$ werden die Buchstaben **K, L, M** usw. zugeordnet.

Elektronenzustände, welche die gleiche Energie haben, nennt man **entartet**. Im freien Atom besteht das p-Niveau aus drei, das d-Niveau aus fünf und das f-Niveau aus sieben entarteten AO.

2.2.3 Elektronenspin

Die Quantenzahlen n , ℓ und m genügen nicht zur vollständigen Erklärung der Atomspektren, denn sie beschreiben gerade die Hälfte der erforderlichen Elektronenzustände. Dies veranlasste 1925 *Uhlenbeck* und *Goudsmit* zu der Annahme, dass jedes Elektron neben seinem räumlich gequantelten Bahndrehimpuls einen Eigendrehimpuls hat. Dieser kommt durch eine Drehung des Elektrons um seine eigene Achse zustande und wird **Elektronenspin** genannt. Der Spin ist ebenfalls gequantelt. Je nachdem ob die Spinstellung parallel oder antiparallel zum Bahndrehimpuls ist, nimmt die **Spinquantenzahl** s die Werte $+1/2$ oder $-1/2$ an. Die Spinrichtung wird durch einen Pfeil angedeutet: \uparrow bzw. \downarrow . (Die Werte der Spinquantenzahl wurden spektroskopisch bestätigt.)

- Durch die vier Quantenzahlen n , ℓ , m und s ist der Zustand eines Elektrons im Atom eindeutig charakterisiert.

Jeder Satz aus den vier Quantenzahlen kennzeichnet einen anderen Typ von Elektronenbewegung.

n gibt die „Schale“ an (K, L, M usw.) und bestimmt die Orbitalgröße.

ℓ gibt Auskunft über die Form eines Orbitals (s, p, d usw.).

m gibt Auskunft über die Orientierung eines Orbitals im Raum.

s gibt Auskunft über die Spinrichtung (Drehsinn) eines Elektrons.

2.2.4 Grafische Darstellung der Atomorbitale

Der Übersichtlichkeit wegen zerlegt man oft die Wellenfunktion $\psi_{n,\ell,m}$ – unter Verwendung von Polarkoordinaten (Abb. 2.4) – in ihren sog. **Radialteil** $R_{n,\ell}(r)$, der nur eine Funktion vom Radius r ist, und in die sog. **Winkelfunktion** $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$. Beide Komponenten von ψ werden meist getrennt betrachtet.

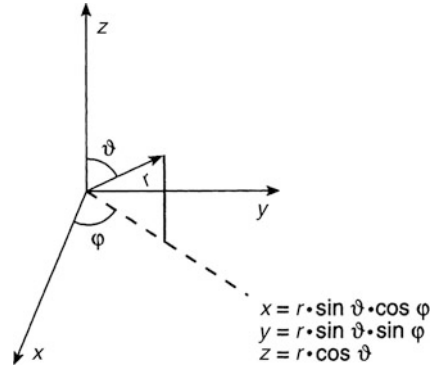
$$\psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) \equiv \text{Atomorbitale}$$

2.2.4.1 Die Winkelfunktion der Wellenfunktion

Zur bildlichen Darstellung der Winkelfunktion benutzt man häufig sog. **Polardigramme**. Die Diagramme entstehen, wenn man den Betrag von $Y_{\ell,m}$ für jede Richtung als Vektor vom Koordinatenursprung ausgehend aufträgt. Die Richtung des Vektors ist durch die Winkel φ und ϑ gegeben. Sein Endpunkt bildet einen Punkt auf der Oberfläche der räumlichen Gebilde in Abb. 2.5–2.7. **Die Polardigramme haben für unterschiedliche Kombinationen von ℓ und m verschiedene Formen oder Orientierungen.**

Für **s-Orbitale** ist $\ell = 0$. Daraus folgt: m kann $2 \cdot 0 + 1 = 1$ Wert annehmen, d. h., m kann nur null sein. Das Polardigramm für s-Orbitale ist daher **kugelsymmetrisch**.

Abb. 2.4 Polarkoordinaten und ihre Beziehungen zu rechtwinkligen Koordinaten.
 $x = r \sin \vartheta \cdot \cos \varphi$; $y = r \sin \vartheta \cdot \sin \varphi$; $z = r \cos \vartheta$



Für **p-Orbitale** ist $\ell = 1$. m kann demnach die Werte $-1, 0, +1$ annehmen. Diesen Werten entsprechen drei verschiedene Orientierungen der p-Orbitale im Raum. Die Richtungen sind identisch mit den Achsen des kartesischen Koordinatenkreuzes. Deshalb unterscheidet man meist zwischen **p_x -**, **p_y -** und **p_z -Orbitalen**. Die Polardiagramme dieser Orbitale ergeben *hantelförmige Gebilde*. Beide Hälften einer solchen Hantel sind durch eine sog. *Knotenebene* getrennt. In dieser Ebene ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons praktisch null.

Für **d-Orbitale** ist $\ell = 2$. m kann somit die Werte annehmen: $-2, -1, 0, +1, +2$. Abbildung 2.7 zeigt die graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{2,m}$ dieser fünf d-Orbitale. Vier d-Orbitale sind rosettenförmig. Beachte, dass gegenüberliegende Orbitallappen gleiches Vorzeichen haben, weil an zwei Knotenebenen eine Vorzeichenumkehr stattfindet.

Abb. 2.5 **a** Grafische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{0,0}$. **b** Elektronendichteverteilung im 1s-AO

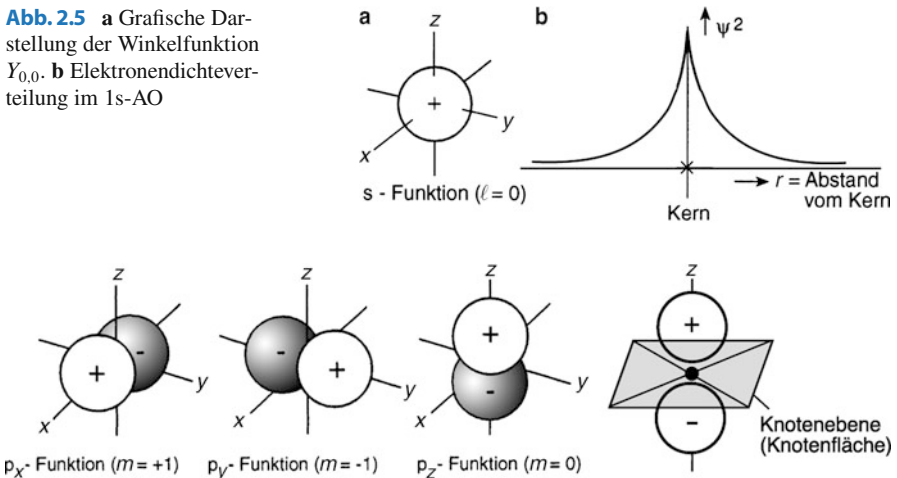


Abb. 2.6 Grafische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{1,m}$

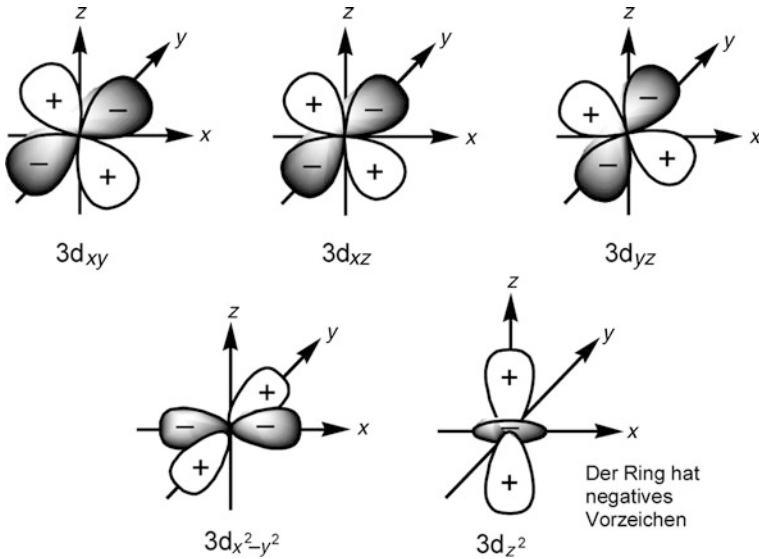


Abb. 2.7 Grafische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{2,m}$

Beim Durchgang durch die sog. Knotenebene (Knotenfläche) ändert sich das Vorzeichen der Funktion von $+$ nach $-$ bzw. von $-$ nach $+$ (= Phasenwechsel der Funktion).

Bei den d-AO sind *zwei* Knotenebenen bzw. zwei kegelförmige Knotenflächen (d_{z^2}) vorhanden. Gegenüberliegende Orbitallappen haben daher gleiches Vorzeichen.

Anmerkung Die Vorzeichen in den Abb. 2.5–2.7 ergeben sich aus der mathematischen Beschreibung der Elektronen durch Wellenfunktionen. Bei der Kombination von Orbitalen bei der Bindungsbildung und der Konstruktion von Hybrid-Orbitalen werden die Vorzeichen berücksichtigt.

2.2.4.2 Der Radialteil der Wellenfunktion

- Der Radialteil $R_{n,\ell}(r)$ der Wellenfunktion $\psi_{n,\ell,m}$ ist außer von der Nebenquantenzahl ℓ auch von der Hauptquantenzahl n abhängig.

Abbildung 2.8 zeigt die Radialfunktionen $R_{n,\ell}(r)$ und das Quadrat von $R_{n,\ell}(r)$ multipliziert mit der Oberfläche ($4\pi r^2$) einer Kugel vom Radius r um den Atomkern in Abhängigkeit von r (Entfernung vom Kern).

In Abb. 2.9 sieht man, dass die Radialfunktion für das **2s-Orbital** einmal den Wert 0 annimmt. Das **2s-Orbital** besitzt *eine* kegelförmige *Knotenfläche*.

Den Unterschied zwischen der Winkelfunktion und einem kompletten Orbital verdeutlicht Abb. 2.10 am Beispiel eines 2p-Orbitals (Abb. 2.11).

Abb. 2.8 Radialfunktion $R_{n,\ell}(r)$ und das Quadrat der Radialfunktion multipliziert mit der Oberfläche ($4\pi r^2$) einer Kugel

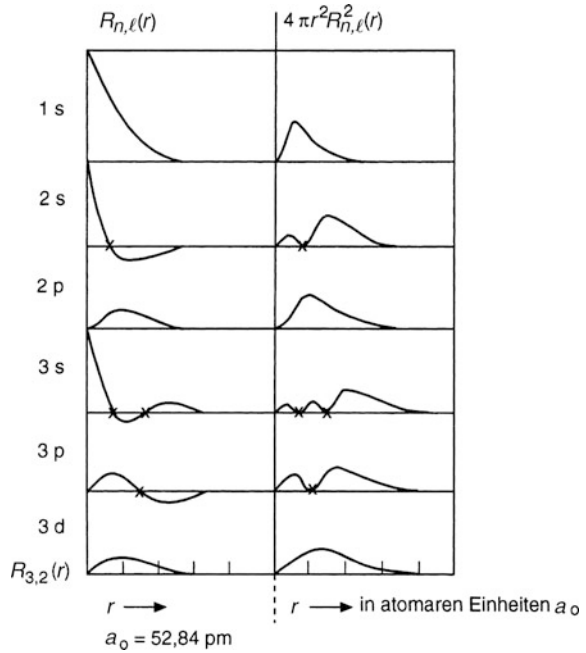


Abb. 2.9 ψ^2 von 2s-Elektronen

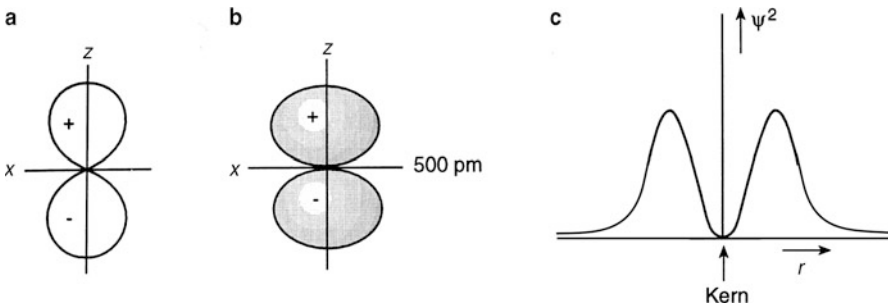
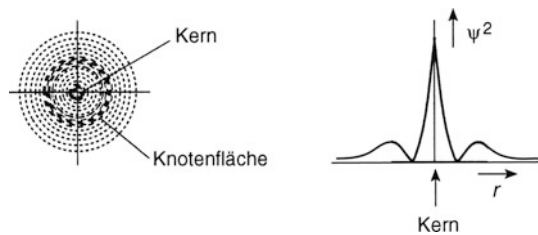


Abb. 2.10 **a** Darstellung der Winkelfunktion: $Y_{l,m}$. **b** Darstellung eines „kompletten“ 2p-Orbitals des H-Atoms durch Begrenzungslinien. Durch Rotation um die senkrechte Achse entsteht das dreidimensionale Orbital, wobei ein Elektron in diesem Orbital mit 99 % Wahrscheinlichkeit innerhalb des Rotationskörpers anzutreffen ist. **c** Darstellung von ψ^2 von 2p-Elektronen

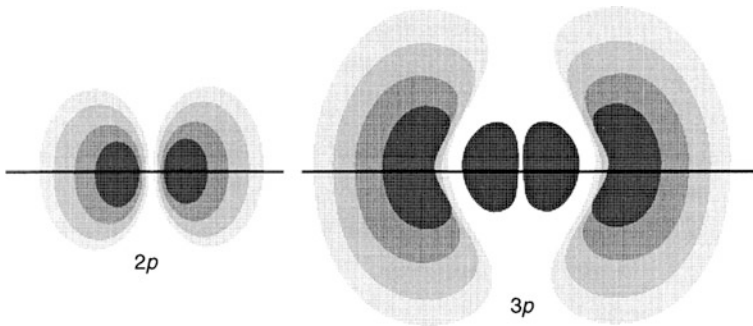


Abb. 2.11 Konturliniendiagramm für 2p- und 3p-Orbitale. Die verschiedenen schraffierten Zonen entsprechen von innen nach außen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 %, 40 %, 60 % und 80 %. (Nach Becker u. Wentworth, 1976)

2.2.5 Mehrelektronenatome

Die Schrödinger-Gleichung lässt sich für Atome mit mehr als einem Elektron nicht exakt lösen. Man kann aber die Elektronenzustände in einem Mehrelektronenatom näherungsweise durch Wasserstoff-Orbitale wiedergeben, wenn man die Abhängigkeit der Orbitale von der Hauptquantenzahl berücksichtigt. Die Anzahl der Orbitale und ihre Winkelfunktionen sind die gleichen wie im Wasserstoffatom.

- Jedes Elektron eines Mehrelektronenatoms wird wie das Elektron des Wasserstoffatoms durch die vier Quantenzahlen n , ℓ , m und s beschrieben.

2.2.5.1 Pauli-Prinzip, Pauli-Verbot

Nach einem von *Pauli* ausgesprochenen Prinzip stimmen keine zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen überein.

Haben zwei Elektronen z. B. gleiche Quantenzahlen n , ℓ , m , müssen sie sich in der Spinquantenzahl s unterscheiden. Hieraus folgt:

- Ein Atomorbital kann höchstens mit zwei Elektronen, und zwar mit antiparallelem Spin besetzt werden.

2.2.5.2 Hund'sche Regel

- Besitzt ein Atom energetisch gleichwertige (entartete) Elektronenzustände, z. B. für $\ell = 1$ drei entartete p-Orbitale, und werden mehrere Elektronen eingebaut, so erfolgt der Einbau derart, dass die Elektronen die Orbitale zuerst mit parallelem Spin besetzen. Anschließend erfolgt paarweise Besetzung mit antiparallelem Spin, falls genügend Elektronen vorhanden sind.

Beispiel Es sollen drei und vier Elektronen in ein p-Niveau eingebaut werden:



► *Beachte:* Niveaus unterschiedlicher Energie werden in der Reihenfolge zunehmender Energie mit Elektronen besetzt (Abb. 2.12).

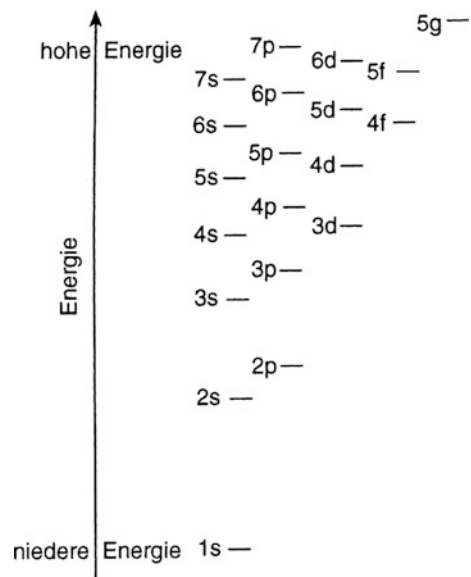
Die Elektronenzahl in einem Niveau wird als Index rechts oben an das Orbitalsymbol geschrieben. Die Kennzeichnung der Schale, zu welcher das Niveau gehört, erfolgt so, dass man die zugehörige Hauptquantenzahl vor das Orbitalsymbol schreibt. *Beispiel:* $1s^2$ (sprich: eins s zwei) bedeutet: In der K-Schale ist das s-Niveau mit zwei Elektronen besetzt.

In Abb. 2.12 sieht man:

1. Die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus werden mit höherer Hauptquantenzahl n kleiner.
2. Bei gleichem Wert für n ergeben sich wegen verschiedener Werte für ℓ und m unterschiedliche Energiewerte. So ist das 4s-Niveau energetisch günstiger (tieferer Energiewert) als das 3d-Niveau.

► Die Elektronenanordnung in einem Atom nennt man auch seine **Elektronenkonfiguration**.

Abb. 2.12 Energieniveauschema für vielelektronige Atome



Schale	Hauptquantenzahl n	Nebenquantenzahl l	Elektronentypus	Magnetische Quantenzahl m	Spinquantenzahl $s = \pm 1/2$	Elektronen je Teilschale maximal	Maximale Elektronenzahl für die ganze Schale
K	1	0	s	0	$\pm 1/2$	2	2
L	2	0	s	0	$\pm 1/2$	2	8
		1	p	-1,0,+1	$\pm 1/2$	$3 \times 2 = 6$	
M	3	0	s	0	$\pm 1/2$	2	18
		1	p	-1,0,+1	$\pm 1/2$	$3 \times 2 = 6$	
		2	d	-2,-1,0,+1,+2	$\pm 1/2$	$5 \times 2 = 10$	
N	4	0	s	0	$\pm 1/2$	2	32
		1	p	-1,0,+1	$\pm 1/2$	$3 \times 2 = 6$	
		2	d	-2,-1,0,+1,+2	$\pm 1/2$	$5 \times 2 = 10$	
		3	f	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	$\pm 1/2$	$7 \times 2 = 14$	

Abb. 2.13 Mögliche Besetzung der Elektronenschalen und Energieniveaus eines Atoms mit Elektronen

Jedes Element hat seine charakteristische Elektronenkonfiguration.

Abbildung 2.12 gibt die energetische Reihenfolge der Orbitale in (neutralen) Mehrelektronenatomen an, wie sie experimentell gefunden wird.

Ist die Hauptquantenzahl $n = 1$, so existiert nur das 1s-AO.

Besitzt ein Atom ein Elektron und befindet sich dieses im 1s-AO, besetzt das Elektron den stabilsten Zustand (Grundzustand).

Ist die Hauptquantenzahl $n = 1$, so existiert nur das 1s-AO.

Besitzt ein Atom ein Elektron und befindet sich dieses im 1s-AO, besetzt das Elektron den stabilsten Zustand (Grundzustand).

Abbildung 2.13 zeigt den Zusammenhang zwischen den vier Quantenzahlen und die mögliche Besetzung der einzelnen Schalen und Niveaus mit Elektronen.

► Die maximale Elektronenzahl einer Schale ist $2n^2$.

Für die Reihenfolge der Besetzung beachte Abb. 2.12!

Chemie für Biologen

Latscha, H.P.; Kazmaier, U.

2016, XXIV, 756 S. 161 Abb. in Farbe., Softcover

ISBN: 978-3-662-47783-0