

# 1 Einführung in die Anorganische und Allgemeine Chemie

## 1.1 Atome, Elemente und Periodensystem

## 1

### 1.1.1 Elemente und Verbindungen

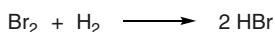
In der Chemie ist man stets versucht, die Eigenschaften von Stoffen aus der Struktur ihrer kleinsten Teilchen heraus zu erklären. Diese kleinsten Teilchen von **chemischen Elementen** sind **Atome**. Atome können sich zu Assoziaten, den sogenannten **Molekülen** zusammenschließen. Diese bilden die kleinsten Teilchen der **chemischen Verbindungen**. Zur Verdeutlichung der Begriffe ein Beispiel: Die Stoffe Brom und Wasserstoff sind gasförmige Elemente. Es gibt keine Methode, diese beiden Stoffe in einfachere Stoffe zu zerlegen. Ferner unterscheiden sich beide Gase in Farbe, Geruch und Siedepunkt. Gasförmiges Brom wird bei 60 °C flüssig, hat eine braungelbe Eigenfarbe und einen üblen Geruch. Bei geringem Druck kann man Brom aber auch bei tiefer Temperatur gasförmig halten. Wasserstoff kann erst bei sehr viel tieferer Temperatur verflüssigt werden. Wasserstoff ist farblos und geruchlos. Werden beide Gase in ein Gefäß gefüllt, dann bildet sich ein Gasgemisch. Es entsteht dabei kein neuer Stoff. Bei Abkühlung des Systems zum Beispiel mit Eis, wird die Hauptmenge des Broms flüssig, der Wasserstoff wird gasförmig bleiben. Mit dieser einfachen Methode können beide Stoffe wieder getrennt werden.

Der britische Chemiker *John Dalton* hat sich Atome als starre Kugeln vorgestellt. Die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich nach *Dalton* im Wesentlichen durch ihr Gewicht. Es gibt also Bromatome und Wasserstoffatome. Die Bromatome sind dabei wesentlich schwerer als die Wasserstoffatome. Wasserstoffatome sind die leichtesten Atome, die in der Natur vorkommen. Ein Bromatom ist fast 80-mal schwerer als ein Wasserstoffatom. Die Zahl 80 ist die **relative Atommasse** von Brom. Entsprechend ist die relative Atommasse von Wasserstoff 1. Elemente werden durch Elementsymbole abgekürzt. Die Elementsymbole leiten sich von den griechischen und lateinischen Namen der Elementstoffe her. Das Element Brom (griech. *bromos*, Gestank) erhält das Symbol Br und dem Element Wasserstoff (lat. *hydrogenium*) wird das Symbol H zugeordnet. Nur wenige Elemente haben aber isolierte Atome als kleinste Bausteine. Sowohl bei Wasserstoff als auch bei Brom verbinden sich die Atome zu zweiatomigen Molekülen. Dabei verbinden sich die beiden Atome so fest zu einem Teilchen, sodass man die entstandene Bindung nur unter sehr großem Energieaufwand trennen kann. Die kleinsten Teilchen der Elemente sind in den meisten Fällen ebenfalls Moleküle. Elemente sind es aber gleichwohl, da ihre

Moleküle nur aus einer einzigen Atomsorte bestehen. Die kleinsten Teilchen des Elements Brom sind also Brommoleküle, Schreibweise  $\text{Br}_2$ . Entsprechend gilt für Wasserstoffmoleküle  $\text{H}_2$ . Beim Erhitzen des  $\text{H}_2/\text{Br}_2$ -Gasgemischs kommt es im System zu einigen Veränderungen. So verschwindet die braune Farbe des Broms und das Gasgemisch gibt Wärme an die Umgebung ab. In diesem Fall liegt eine **chemische Reaktion** vor. Es entsteht ein völlig neues Gas. Dieses ist farblos, hat einen stechenden Geruch, wird bei Eiskühlung nicht flüssig und löst sich hervorragend unter saurer Reaktion in Wasser. Das entstandene Gas besteht ebenfalls aus zweiatomigen Molekülen, die aber aus einem Wasserstoffatom und einem Bromatom zusammengesetzt sind. Bei diesem Vorgehen wurde also eine chemische Verbindung, in diesem Fall Bromwasserstoff ( $\text{HBr}$ ), hergestellt.

### 1.1.2 Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen werden mithilfe chemischer **Reaktionsgleichungen** beschrieben. Die Herstellung zusammengesetzter Verbindungen aus einfachen Stoffen bezeichnet man als **Synthese**. Die Synthese von Bromwasserstoff aus den Elementen lässt sich über die folgende Gleichung formulieren:



Brom und Wasserstoff reagieren zu Bromwasserstoff. Oder genauer: Ein Brommolekül, bestehend aus zwei Bromatomen, reagiert mit einem Wasserstoffmolekül, bestehend aus zwei Wasserstoffatomen, zu zwei Bromwasserstoffmolekülen, bestehend aus einem Wasserstoff- und einem Bromatom.

Bei der Formulierung chemischer Reaktionsgleichungen sind strenge **Regeln** zu beachten. So gilt das Gesetz der **Massekonstanz**. Die Zahl der Atome eines jeden Elements muss auf der Seite der Ausgangsstoffe (**Edukte**) und auf der Seite der Produkte gleich groß sein. Es dürfen keine Atome verschwinden und es können keine Atome aus dem Nichts entstehen. Das Erwärmen oder Belichten des Eduktgemischs der Mischung von  $\text{H}_2$ - und  $\text{Br}_2$ -Molekülen bewirkte, dass sich die Wasserstoffmoleküle und die Brommoleküle in Atome aufgespalten haben. Diese Atome reagierten dann zu neuen Molekülen. Die Moleküle einer chemischen Verbindung bestehen dann aus mindestens zwei verschiedenen Atomsorten. • Abb. 1.1 veranschaulicht dieses kleine Experiment.

■ **MERKE** Die kleinsten Teilchen eines Stoffes sind im Regelfall Moleküle. Diese bestehen aus Atomen, die sich zu einem Teilchen, dem Molekül zusammengeschlossen haben. Chemische Elemente bestehen aus einer Sorte von Atomen. Es gibt also so viele verschiedene Atomsorten, wie es chemische Elemente gibt. Inzwischen sind 118 verschiedene chemische Elemente bekannt.

### 1.1.3 Aufbau von Atomen aus Elementarteilchen

Bisher wurden die Atome nur nach ihrer Masse unterschieden. Wie können diese Atome sich aber untereinander zu Molekülen verbinden? Die einfache Vorstellung, dass es sich bei Atomen um verschieden schwere Kugeln handelt, kann diese Frage nicht beantworten. Schon früh in der Zeit *Daltons* wurde vermutet, dass es die Kräfte der neuentdeckten Elektrizität sind, die die Atome zusammenhalten. Der britische Physiker *Rutherford* konnte zeigen, dass ein Atom aus einem kompakten **Atomkern** und einer sehr massearmen und durchlässigen **Atomhülle** besteht. Der Atomkern ist **elektrisch positiv** geladen,

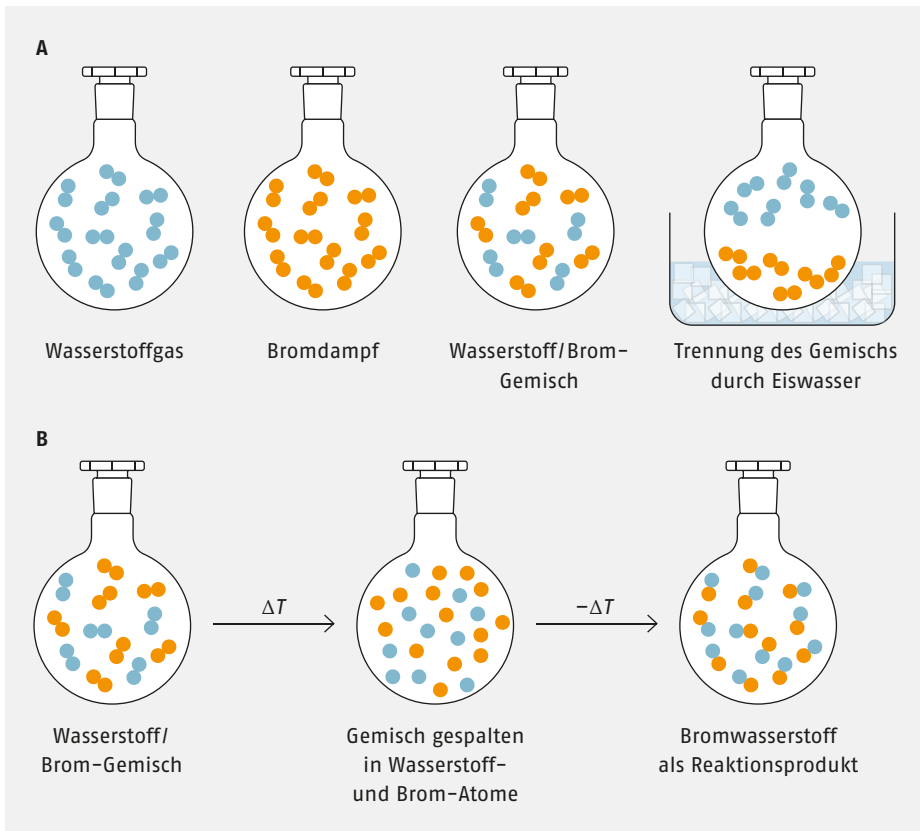


Abb. 1.1 Bildung und Trennung eines Gasgemischs aus Wasserstoffgas und Bromdampf (A) sowie chemische Reaktion zu Bromwasserstoffgas (B)

die Atomhülle gleicht mit ihrer **elektrisch negativen** Ladung die Kernladung aus. Damit sind einfache Atome elektrisch neutrale Körper. Jede in der Natur vorkommende elektrische Ladung ist ein ganzzahliges Vielfaches einer **Elementarladung**, die den Wert von  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Coulomb besitzt. Diese Elementarladungen sind an **Elementarteilchen** gebunden.

Der Atomkern besteht aus zwei Arten von Elementarteilchen, den **Protonen** und den **Neutronen**. Beide Teilchen sind etwa gleich schwer und die Masse beträgt  $1,67 \cdot 10^{-27}$  kg. Dies entspricht einer Einheit der relativen Atommasse. Das Proton ist Träger einer positiven Elementarladung; es ist einfach positiv geladen. Das Neutron ist elektrisch neutral und beeinflusst nur die Masse des Atoms. Ein so aufgebauter Atomkern wird von **Elektronen** umkreist. Ein Elektron ist ein Elementarteilchen, das eine negative Elementarladung trägt, aber kaum Masse besitzt. Die Masse eines Elektrons entspricht dem 1/1823-ten Teil der Masse eines Protons. Daher tragen die Elektronen zum Atomgewicht fast nichts bei, sie kompensieren aber die positive Kernladung. Ein Elektron ist also einfach negativ geladen. Je mehr Protonen der Atomkern besitzt, umso stärker ist er positiv geladen.

Die Zahl der Protonen im Kern wird als **Kernladungszahl** bezeichnet. Diese Zahl bestimmt, zu welchem Element ein Atom gehört. Die Atome des Elements Wasserstoff sind die kleinsten und einfachsten Atome, die in der Natur vorkommen. Ein Wasserstoff-

atom besitzt ein Proton und im Regelfall keine Neutronen im Kern. Es gibt aber Wasserstoffatome, die ein oder zwei Neutronen im Atomkern haben. Diese sind schwerer als normale Wasserstoffatome und werden **Wasserstoffisotope** genannt. Die Zahl der Protonen und die Zahl der Neutronen geben die relative Atommasse des Atoms an. Ein normales Wasserstoffatom hat beispielsweise die Atommasse 1, ein Wasserstoffatom mit einem Neutron die Atommasse 2 und ein Wasserstoffatom mit zwei Neutronen die Atommasse 3. Diese Wasserstoffisotope haben nur eine geringe Häufigkeit, sie führen aber dazu, dass die durchschnittliche Atommasse einer natürlichen Wasserstoffprobe etwas größer als 1 ist. Bei jedem Element kommen Isotope vor. Folglich sind die relativen Atommassen der Elemente niemals ganze Zahlen. Die Zahl der Elektronen in der Atomhülle ist in einem neutralen Atom immer gleich der Kernladungszahl und bestimmt die Eigenschaften des Elements.

#### 1.1.4 Periodensystem der Elemente

Werden alle Elemente nach ihrer Kernladungszahl angeordnet, fällt auf, dass die chemischen Elemente in regelmäßigen Abständen immer wieder ähnliche Eigenschaften aufweisen. So handelt es sich bei den Metallen Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) um wachswichte Metalle (M), die an der Luft korrodieren und mit Wasser heftig reagieren, wobei basische Lösungen entstehen. Die einfachste Verbindung mit Wasserstoff ist binär, das heißt, sie bilden Hydride der Zusammensetzung  $MH = LiH, NaH, KH, RbH, CsH$ . Die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Iod sind alle Nichtmetalle, die entweder gasförmig vorliegen oder zumindest sehr leicht verdampfbar sind. Mit Wasserstoff bilden sie ebenfalls binäre Verbindungen ( $HF, HCl, HBr, HI$ ), die mit Wasser jedoch saure Lösungen bilden. Werden alle Elemente mit solchen ähnlichen Eigenschaften mit steigender Kernladungszahl untereinander gestellt, dann erhält man das **Periodensystem der Elemente (PSE)**.

■ Tab. 1.1 zeigt die **Hauptgruppen** des PSE. Hinter den Elementen Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba) machen die Kernladungszahlen seltsame Sprünge von 10 bis 24 Kernladungen. Offensichtlich fehlen Elemente, die zu den **Nebengruppen** des

■ Tab. 1.1 Periodensystem der Hauptgruppenelemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$H_1^1$							$He_2^4$
$Li_7^3$	$Be_9^4$	$B_{11}^5$	$C_{12}^6$	$N_{14}^7$	$O_{16}^8$	$F_{19}^9$	$Ne_{20,2}^{10}$
$Na_{23}^{11}$	$Mg_{24,3}^{12}$	$Al_{27}^{13}$	$Si_{28}^{14}$	$P_{31}^{15}$	$S_{32}^{16}$	$Cl_{35,5}^{17}$	$Ar_{40}^{18}$
$K_{39}^{19}$	$Ca_{40}^{20}$	$Ga_{69,7}^{31}$	$Ge_{72,6}^{32}$	$As_{75}^{33}$	$Se_{79}^{34}$	$Br_{80}^{35}$	$Kr_{83,8}^{36}$
$Rb_{85,5}^{37}$	$Sr_{87,6}^{38}$	$In_{114,8}^{49}$	$Sn_{118,7}^{50}$	$Sb_{121,8}^{51}$	$Te_{127,6}^{52}$	$I_{127}^{53}$	$Xe_{131,3}^{54}$
$Cs_{133}^{55}$	$Ba_{137,3}^{56}$	$Tl_{204,4}^{81}$	$Pb_{207,2}^{82}$	$Bi_{209}^{83}$	$Po_{209}^{84}$	$At_{210}^{85}$	$Rn_{222}^{86}$
$Fr_{223}^{87}$	$Ra_{226}^{88}$						

Metalle  
Nichtmetalle  
Edelgase

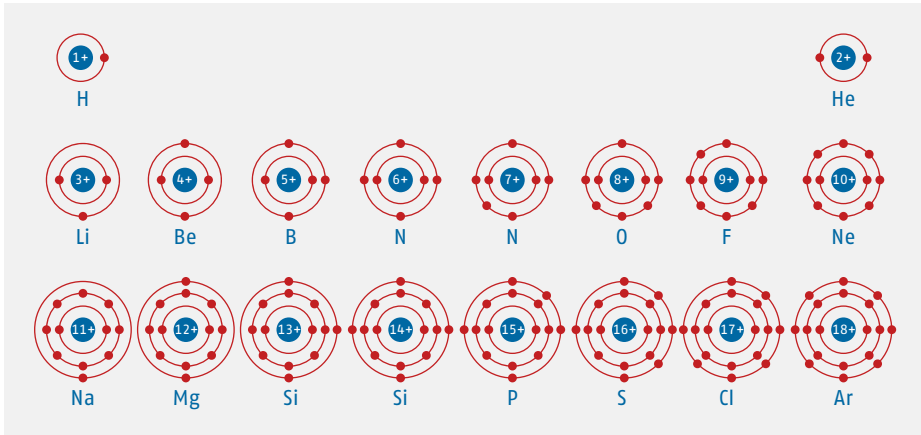
PSE gehören. Das Zustandekommen dieser Nebengruppen sowie die Eigenschaften der Nebengruppenelemente werden im Buch später ausführlich besprochen werden. In ■ Tab. 1.1 ist neben jedem Elementsymbol oben die Kernladungszahl und unten die durchschnittliche Massezahl angegeben. Es gibt acht Hauptgruppen. In der achten Hauptgruppe stehen die Elemente Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr) und Xenon (Xe). Diese Elemente werden **Edelgase** genannt. Alle diese Elemente sind bei normalem Druck (1 atm) und normaler Temperatur (25 °C) gasförmig. Ihre kleinsten Teilchen sind keine Moleküle, sondern einfache neutrale Atome. Alle anderen Elementgase wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod liegen in Form zweiatomiger Moleküle vor. Die Atome der Edelgase zeigen eine auffallend geringe Tendenz, chemische Reaktionen einzugehen. Sie verhalten sich „edel“, daher der Name Edelgas.

Welche Eigenschaften zeichnen Metalle und Nichtmetalle jeweils aus? Metalle sind glänzende, verformbare Feststoffe, aus denen viele Gegenstände hergestellt werden können und die den elektrischen Strom leiten. Diese Eigenschaften sind in der Tat typisch für Metalle. Mit Nichtmetallen reagieren sie unter Bildung kristalliner Salze, die dann oft, aber nicht immer wasserlöslich sind. Salze sind niemals leicht zu verdampfen und nur bei relativ hohen Temperaturen zu schmelzen. Schmelzen und Lösungen von Salzen leiten den elektrischen Strom.

Metalle findet man vor allem bei schweren Elementen, also ganz unten im Periodensystem, oder in weiter Entfernung zu den Edelgasen, die zu den Nichtmetallen zählen. Die Nichtmetalle bilden untereinander Molekülverbindungen, die entweder gasförmig, flüssig oder zumindest relativ leicht verdampfbar sind. Mit den Metallen bilden sie die oben genannten Salze.

### 1.1.5 Struktur der Atomhülle

Die Eigenschaften der Elemente des PSE lassen sich aus dem Aufbau ihrer Atome ableiten. Daher ist es wichtig den Atomaufbau zu verstehen. Der erste Physiker, der sich damit beschäftigte, war der dänische Wissenschaftler *Niels Bohr*. Er ging davon aus, dass sich die Elektronen in der Atomhülle auf Kreisbahnen bestimmter Energie um den Atomkern bewegen, den **Elektronenschalen**. Die erste Elektronenschale bietet Platz für zwei Elektronen, alle folgenden Schalen bieten Platz für acht Elektronen. Ist eine Schale voll, wird die nächsthöhere besetzt. Die äußerste, am weitesten vom Atomkern entfernte Elektronenschale bezeichnet man als **Valenzschale**. Bei Betrachtung der Elektronenbesetzungsstruktur in den Elektronenhüllen der Elemente für die ersten drei Perioden, fällt sofort Folgendes auf: Die Zahl der Elektronen in der Valenzschale ist für Elemente der gleichen Hauptgruppe gleich groß. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Ähnlichkeiten der Elemente in ihren chemischen Eigenschaften durch die Elektronenbesetzung der Valenzschale verursacht werden. Ferner fällt auf, dass die Edelgase, die kaum chemische Reaktionen eingehen, vollständig gefüllte Valenzschalen besitzen. Es sind dies zwei Elektronen auf der ersten Schale und acht Elektronen auf allen weiteren Schalen. Dieser **Edelgaszustand** schafft einen stabilen Zustand, der die Reaktionsfähigkeit der Atome stark einschränkt. Eine mit acht Elektronen besetzte Valenzschale wird **Elektronenoktett** genannt. Ein Elektronenoktett ist ein stabiler Zustand und wird daher häufig verwirklicht. Die Elemente, die weniger als vier Elektronen, also weniger als ein halbes Elektronenoktett auf der Valenzschale besitzen, sind meistens Metalle. In ● Abb. 1.2 wird dieser Schalenaufbau anhand der Elemente der ersten drei Perioden im PSE veranschaulicht.



• **Abb. 1.2** Elektronenbesetzung für die Elemente der ersten drei Perioden im PSE nach dem Bohrschen Modell

Metallatome erreichen ein Elektronenoktett, wenn sie Elektronen an die Umgebung abgeben. Nichtmetallatome können ein Elektronenoktett erreichen, wenn sie Elektronen aus der Umgebung aufnehmen. Es gehört zu den Eigenschaften von Metallatomen, dass sie Elektronen nicht so fest binden. Die Tendenz zu Metalleigenschaften nimmt bei schweren Elementen zu. Dort sind die Elektronen weit vom Kern entfernt und daher lockerer an den Kern gebunden.

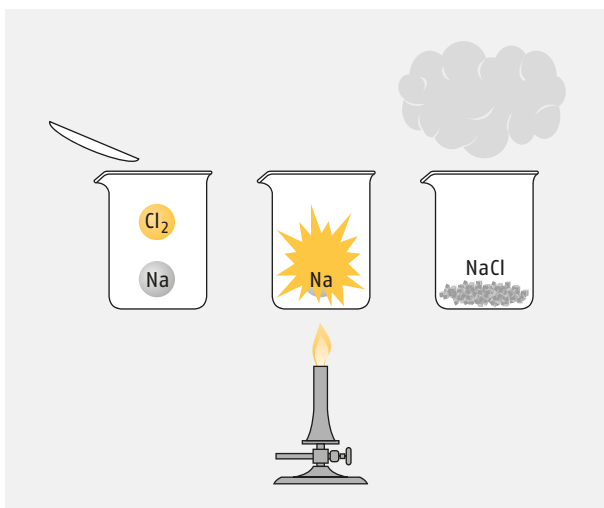
Die Stellung eines Elements im Periodensystem bestimmt nicht nur das Gewicht und die Kernladung eines Elementatoms oder ob ein Element ein Metall ist oder nicht. Sie hat auch Einfluss auf die Größe der Atome. Innerhalb einer Periode nimmt der Atomradius ab, da die Kernladung zunimmt und die Elektronen der Elektronenhülle einer stärkeren Anziehungskraft ausgesetzt sind. Innerhalb einer Gruppe nimmt der Atomradius von oben nach unten hin zu, da immer neue Elektronenschalen der Hülle hinzugefügt werden. Alle dies hat großen Einfluss auf die Reaktivität der Atome.

## 1.2 Redoxprozess und Bindigkeit

### 1.2.1 Chemische Reaktionen durch Elektronenübertragung

Wie in • Abb. 1.3 gezeigt, füllt man ein Becherglas mit Chlorgas und legt ein Stück Natrium hinein. Nach kurzem Erwärmen wird der Inhalt des Becherglases explodieren und es entstehen farblose Kristalle. Dabei handelt es sich um Kochsalz, welches z. B. in der Küche als Gewürz eingesetzt wird.

Was ist bei diesem kleinen Experiment geschehen? Das Element Natrium steht in der ersten Hauptgruppe des Periodensystems. In der Valenzschale hat es genau ein Elektron. Verliert es dieses eine Elektron an die Umgebung, dann bekommt das übrig gebliebene Atomfragment genau die gleiche **Elektronenkonfiguration** (Verteilung der Elektronen auf die Schalen) wie das Edelgas Neon. Das Atomfragment, besteht aus einem Natriumatomkern und einer Elektronenhülle, die genau ein Elektron weniger hat, als es der Neutrale Zustand fordert. Das Teilchen trägt daher eine positive Gesamtladung. Atome, die elektrisch geladen sind, werden **Ionen** genannt (griech. *ionos*, der Wanderer). Ionen bewegen



• **Abb. 1.3** Synthese von Natriumchlorid aus den Elementen

1

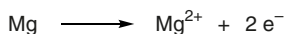
sich aufgrund elektrostatischer Kräfte im elektrischen Feld. Ein positiv geladenes Ion wird als **Kation** bezeichnet. Kationen wandern im elektrischen Feld immer zur negativ geladenen Elektrode, der **Kathode**.

Verliert ein Atom ein oder mehrere Elektronen an Reaktionspartner, spricht man von einer **Oxidation**. Nachfolgend als Beispiel die Oxidation von Natrium:



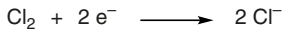
Ein Natriumatom geht über in ein Natrium-Kation und ein Elektron. Unterscheidet sich der Ladungszustand eines Atoms vom Neutralzustand, dann wird dieser Ladungszustand durch die **Oxidationsstufe** angegeben. Das Element Natrium hat die Kernladungszahl 11. Im Neutralzustand müsste es 11 Elektronen in der Atomhülle haben. Das Natrium-Ion hat aber ein Elektron weniger, als der Neutralzustand es fordert. Daher hat  $\text{Na}^+$  die Oxidationsstufe +I.

Das Element Magnesium besitzt zwei Elektronen in der Valenzschale. Um zur selben Elektronenkonfiguration wie das Edelgas Neon zu kommen, muss es zwei Elektronen abgeben (Oxidation) und hat daher im Magnesium-Ion die Oxidationsstufe +II:

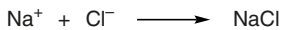


Die Oxidation und die Bildung von Kationen ist eine typische Eigenschaft von Metallen, deren Valenzelektronen nur locker in der Atomhülle gebunden sind. Bei der Bildung von Kochsalz findet ja eine Reaktion mit dem Nichtmetall Chlor statt. Chlor ist ein Elementgas und kommt daher in Form zweiatomiger Moleküle vor. Durch die Hitze des Brenners gespalten, entstehen Chloratome. Ein Chloratom, es steht in der siebten Hauptgruppe des PSE, hat in seiner Valenzschale sieben Elektronen. Zur Elektronenkonfiguration des benachbarten Edelgas-Elements Argon fehlt nur ein einziges Elektron. Nimmt ein Chloratom ein Elektron auf, dann entsteht ein Atom, das elektrisch negativ geladen ist. Es ist also ein negatives Ion entstanden. Solche negativ geladenen Ionen wandern im elektrischen Feld zum Pluspol, also zur **Anode**, und werden daher **Anionen** genannt.

Die Bildung von Anionen ist eine typische Eigenschaft von Nichtmetallen. Dabei werden Elektronen in ein neutrales Atom eingebaut. Allgemein wird der Einbau von Elektronen als **Reduktion** bezeichnet, z. B. die Reduktion von Chlorgas:



Ein Chlormolekül bildet unter Aufnahme von zwei Elektronen zwei Chlorid-Ionen. Durch den Einbau des Elektrons hat das Chlorid-Ion jetzt ein Elektron mehr als Chlor im Neutralzustand. Die Oxidationsstufe von Chlor in Chlorid ist daher  $-I$ . Die entstandenen Natrium- und Chlorid-Ionen bilden zusammen eine neue chemische Verbindung, Kochsalz bzw. Natriumchlorid:



■ **MERKE** Metalle neigen dazu, Elektronen abzugeben und Oxidationen einzugehen. Sie erreichen ein Elektronenoktett durch Abgabe von Valenzelektronen und bevorzugen hohe Oxidationsstufen. Nichtmetalle neigen dazu, Elektronen aus der Umgebung aufzunehmen und Reduktionen einzugehen. Sie vervollständigen das Elektronenoktett, indem sie Elektronen einbauen und bevorzugen niedrige Oxidationsstufen.

Die maximale Oxidationsstufe eines chemischen Elements ist gleich der Gruppennummer im PSE. So bezeichnet man die Elemente der ersten Hauptgruppe als **Alkalimetalle**. Ihre maximale Oxidationsstufe ist  $+I$ , weil sie in der ersten Hauptgruppe stehen. In der zweiten Hauptgruppe stehen die **Erdalkalimetalle**. Ihre maximale Oxidationsstufe ist  $+II$ . Die Elemente der siebten Hauptgruppe zählen zu den Nichtmetallen und werden als **Halogene** bezeichnet. Ihre maximale Oxidationsstufe ist  $+VII$ . Da alle Halogene Nichtmetalle sind, bilden ihre Atome keine siebenwertigen Kationen. Die Oxidationsstufe  $+VII$  kann jedoch auf indirekte Weise durchaus realisiert werden. Die minimale Oxidationsstufe, in der ein Element auftreten kann, berechnet sich nach • Gleichung 1.1:

$$(\text{Ox})_{\min} = 8 - N$$

Gleichung 1.1

| Ox Oxidationsstufe | N Gruppennummer im PSE

Für die Alkalimetalle ist die minimale Oxidationsstufe  $-VII$ , für die Erdalkalimetalle  $-VI$ . Diese Oxidationsstufen werden niemals realisiert, da Metalle zur Abgabe von Elektronen neigen und nur schwer zusätzliche aufnehmen können. In besonderen Fällen können auch Metalle in niedrigen (d. h. negativen) Oxidationsstufen vorkommen.

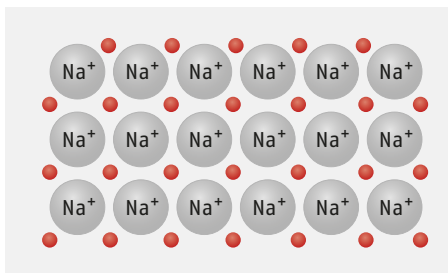
### 1.2.2 Arten chemischer Bindungen

#### Die Metallbindung

Um zu verstehen, wie sich Elemente zu chemischen Verbindungen verbinden, ist es wichtig, die drei wichtigsten **chemischen Bindungstypen** zu kennen:

- die **Metallbindung**,
- die **Ionenbindung** und
- die **kovalente Bindung**.





● **Abb. 1.4** Natriumkristall: ein Modell für die Metallbindung. Die Natrium-Ionen sind grau, die frei beweglichen Elektronen rot dargestellt.

Bei der Synthese von NaCl (● Abb. 1.3) kommt der Elektronenübertritt von Natrium zu Chlor durch das Bestreben der einzelnen Atome nach einem Oktett in der Valenzschale zustande. Wie liegen die Natriumatome im Natriummetall jedoch vor? Alle Natriumatome geben ihre Valenzelektronen an den ihn umgebenden Raum ab und bilden  $\text{Na}^+$ -Ionen. Diese werden dann durch ein Gas freibeweglicher Elektronen zusammengehalten. Mit dieser vereinfachten Vorstellung der Metallbindung können die wichtigsten Eigenschaften der Metalle erklärt werden. ● Abb. 1.4 zeigt einen Natriumkristall als Modell der Metallbindung. Metalle begegnen uns in unserer Alltagswelt als Werkstoffe in vielen Gegenständen. Eine sehr wichtige mechanische Eigenschaft der Metalle ist ihre gute Verformbarkeit (**Duktilität**). Da sich das Elektronengas jeder Form problemlos anpassen kann, können die Lagen an Metall-Ionen beliebig gegeneinander verschoben werden.

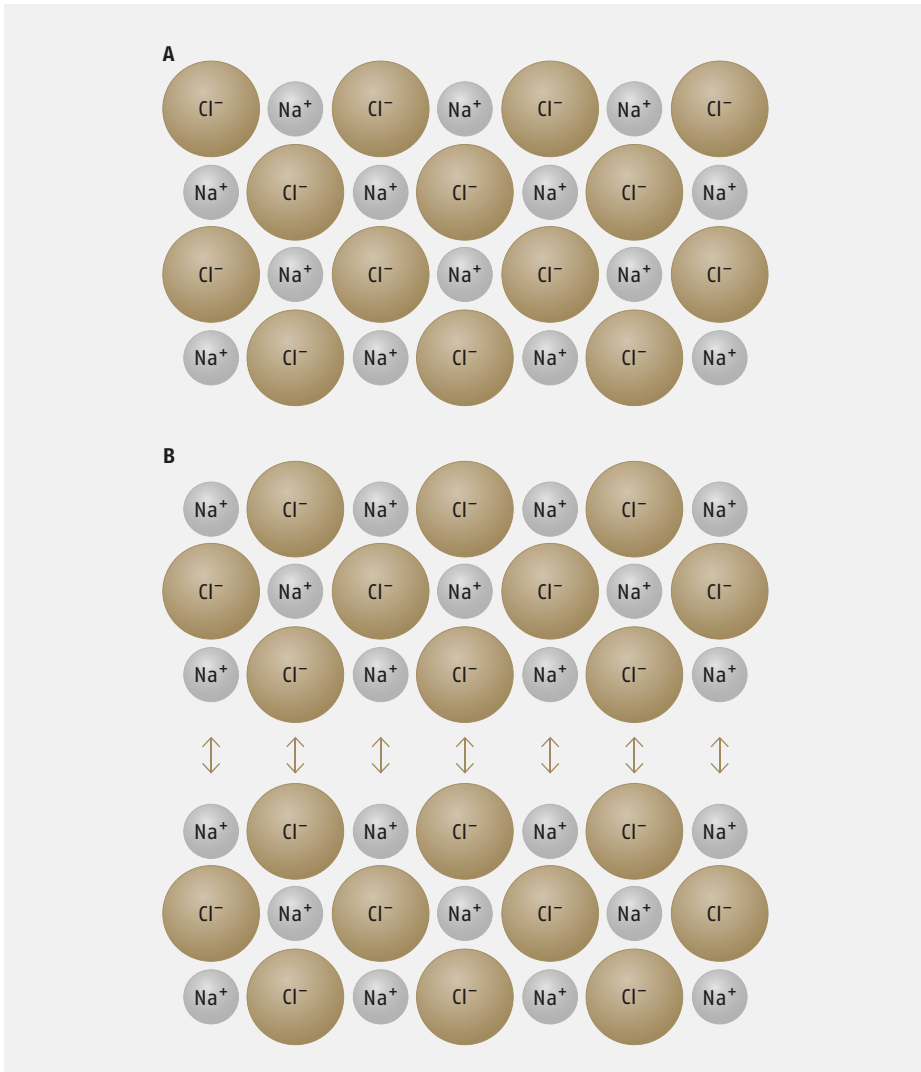
Der Zusammenhalt der Kristallbausteine wird dadurch nicht gestört. Das Elektronengas hat auch die Eigenschaft, Licht aller Wellenlängen aufzunehmen und in alle Richtungen wieder abzugeben. Daher eignen sich Metalloberflächen als Spiegel und der typische metallische Glanz wird verständlich. Schließlich sind Metalle als hervorragende Leiter für den elektrischen Strom bekannt. Elektronen können sehr leicht von außen dem Elektronengas zugefügt und an anderer Stelle wieder entnommen werden. Auf diese Weise lassen sich elektrische Ladungen leicht transportieren.

### Ionenbindungen

Treffen Chloratome auf die Oberfläche des Natriumkristalls, entnehmen sie Elektronen aus dem Elektronengas und werden so zu negativ geladenen Anionen. Diese können die positive Ladung der  $\text{Na}^+$ -Ionen ebenso gut ausgleichen wie die Elektronen. Sie sind aber nicht so beweglich. Kationen und Anionen kompensieren ihre Ladung, in dem sie sich in einer genau festgelegten Ordnung positionieren. Es entsteht ein **Ionenkristall**. ● Abb. 1.5 zeigt die Anordnung der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen im Kochsalzkristall.

Der Kochsalzkristall ist ein einfaches Beispiel für das Modell der Ionenbindung. Die gegensätzlich geladenen Ionen werden durch die elektrostatische Anziehung positiver und negativer elektrischer Ladungen zusammengehalten (● Abb. 1.5A). Es gibt also keine NaCl-Moleküle. Es gibt nur eine kleinste NaCl-Struktureinheit, die sich im Kristall beliebig oft wiederholt.

Eine wichtige Eigenschaft der elektrischen Kräfte ist, dass sie in alle Richtungen des Raums gleichmäßig wirksam sind. Ionenbindungen sind daher **nicht gerichtet**. Dasselbe gilt auch für die Kräfte zwischen Ionen und Elektronengas im Metall. Im Unterschied zu Metallen sind Salzkristalle aber spröde. Will man sie durch mechanische Bearbeitung in eine bestimmte Form bringen, dann zerbrechen sie. Anders als das bewegliche Elektronengas sind die Anionen auf bestimmte Plätze im Gitter festgelegt. Verschiebt man zwei



• **Abb. 1.5** Kochsalzkristall: Die Ionen werden durch die elektrostatische Anziehung ungleichnamiger Ladungen (Coulombkräfte) zusammengehalten (A). Verschiebt man die Ionenlagen gegeneinander, dann werden zwischen den gleichgeladenen Ionen Abstoßungskräfte wirksam (B).

Lagen von Ionen gegeneinander, so kommen, wie in • Abb. 1.5B gezeigt, gleich geladene Ionenreihen in direkte Nachbarschaft. Die wirksamen Abstoßungskräfte sprengen dann das Kristallgefüge. Durch die starke Anziehung der Ionen untereinander haben Salze sehr hohe Schmelzpunkte; es ist viel Energie nötig, um die Anziehungskräfte zwischen den Ionen zu überwinden. Erst diese Salzschnmelzen können den elektrischen Strom leiten. Taucht man z. B. zwei Graphitelektroden in eine Salzschnmelze und legt zwischen beiden Elektroden eine Spannung an, wandern die Kationen zur Kathode (zum negativen Pol) und die Anionen zur Anode (zum positiven Pol). Im Salzkristall selbst sind die Ladungen ortsfest und eine Stromleitung ist nicht möglich.

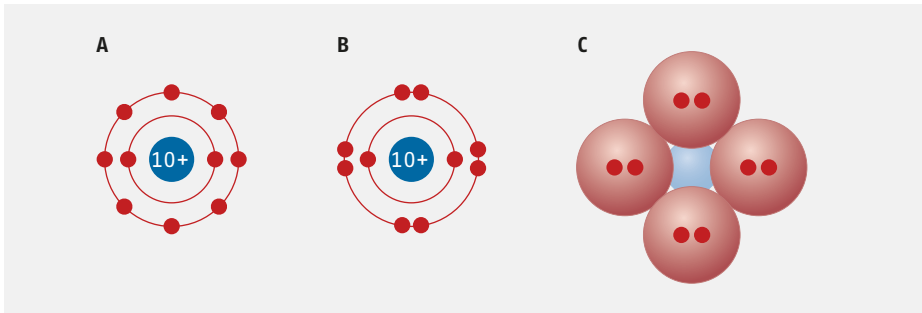
## Kovalente Bindungen

Um kovalente Bindungen verstehen zu können, muss der Aufbau eines Atoms genauer diskutiert werden. Dazu ist ein leistungsfähiges Atommodell notwendig. Das einfachste Atommodell findet man bei *Dalton*. Danach sind Atome starre Kugeln. Dieses Atommodell erklärt überzeugend die Massenverhältnisse in denen sich Stoffe bei chemischen Reaktionen untereinander verbinden. Ein verfeinertes Atommodell hat *Niels Bohr* entwickelt. Danach bewegen sich die Elektronen um die Atomkerne auf kreisförmigen, festgelegten Bahnen (Schalen). Üblicherweise ist eine Schale mit acht Elektronen komplett besetzt und darauf beruht die Oktettregel. Das Bohrsche Atommodell erklärt nicht nur das PSE, es kann mit der Oktettregel auch die Metall- und Ionenbindung erklären. Zum Verständnis der kovalenten Bindung und insbesondere der räumlichen Strukturen der dabei entstehenden Moleküle ist es jedoch unzureichend. Hierfür eignet sich das quantenmechanische Orbitalmodell, welches von theoretischen Physikern und Mathematikern wie *Schrödinger* und *Pauli* entwickelt wurde. Dieses Modell ist so bedeutsam und wichtig, dass ihm das ganze Kapitel 2 gewidmet ist. Bis dahin soll ein vereinfachtes Atommodell verwendet werden. Es ist das Kugelwolkenmodell von *George Elbert Kimball*. Das Bohrsche Atommodell wird modifiziert, in dem für das Elektronenoktett auf der Valenzschale eine Unterstruktur angenommen wird. Sie besteht aus vier kugelförmigen Elektronenwolken, die jeweils zwei Elektronen aufnehmen können. Dadurch wird es möglich, die Bindigkeiten der Hauptgruppen-Element-Atome mit einem sehr anschaulichen Konzept zu verstehen. Die räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül wird aber mit diesem Atommodell nicht immer richtig vorhergesagt.

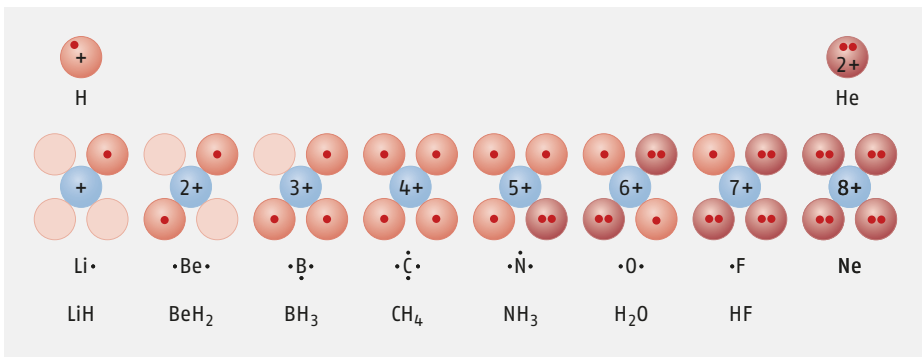
Für alle Atommodelle gilt das Gleiche wie für alle Modellvorstellungen in der Naturwissenschaft generell. Sie sind nach ihrer Leistungsfähigkeit zu beurteilen. So sind Atome keine starren Kugeln, es gibt keine kreisförmigen Umlaufbahnen für die Elektronen und es gibt keine kugelförmigen Elektronenwolken, die ein Atom umgeben. Dennoch stehen diese Vorstellungen, so unzulänglich sie manchmal auch sind, in einer festen Relation zur komplizierten Realität. Eine Landkarte bildet beispielsweise eine Landschaft auch nicht präzise ab, stellt aber einige Merkmale derselben richtig dar. So erklärt es sich, dass man eine Landkarte benutzen kann, um von einem Ort zum anderen zu kommen. Ebenso eignen sich die genannten Atommodelle um einige Atomeigenschaften richtig zu deuten.

Um zu verstehen, wie beispielsweise die beiden Chloratome im Chlormolekül zusammengehalten werden, muss zuerst die Vorstellung vom Elektronenoktett etwas modifiziert werden. Zum Beispiel das Neonatom: Nach dem Bohrschen Modell (● Abb. 1.6 A) bewegen sich zwei Elektronen auf der ersten Schale und acht Elektronen auf der zweiten Schale unregelmäßig um den Atomkern. Die Elektronen teilen sich, wann immer möglich, zu zweit einen Aufenthaltsraum. Elektronen organisieren sich in Elektronenpaaren. Aus der ersten Elektronenschale wird ein kugelförmiger Aufenthaltsraum für ein Elektronenpaar. Die zweite Schale wird dann zu vier kugelförmigen Aufenthaltsräumen (Elektronenoktett ● Abb. 1.6 B), die jeweils ein Elektronenpaar aufnehmen können. Das Neonatom, nach der von *Kimball* 1959 entwickelten Vorstellung, ist in ● Abb. 1.6 C gezeigt.

Dieses Elektronenpaarmodell kann auf alle anderen Atome angewendet werden. Für die Besetzung der Aufenthaltsräume ist jedoch noch eine Regel notwendig, die **Hund'sche Regel** (siehe später). Ab der zweiten Periode können die Valenzelektronen eines Atoms vier kugelförmige Elektronenaufenthaltsräume besetzen. Diese Aufenthaltsräume kön-



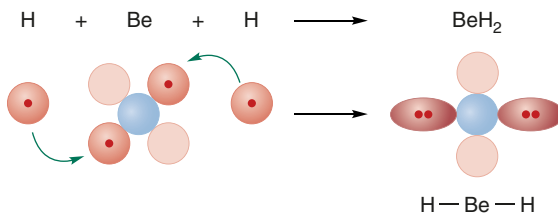
• Abb. 1.6 Neon-Atom: Bohrsches Modell (A), Elektronenoktett mit vier Elektronenpaaren (B), vier kugelförmige Aufenthaltsräume (C), die tetraedisch angeordnet sind (hellblaue Wolke: Kern und die Elektronen der 1. Schale).



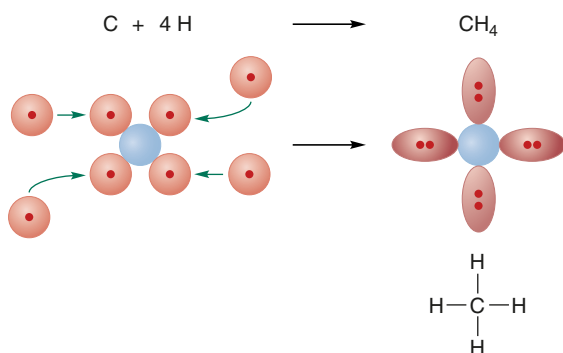
• Abb. 1.7 Atome im Elektronenpaarmodell für die ersten beiden Perioden des PSE. Zu jedem Element ist die einfachste Verbindung mit Wasserstoff angegeben.

nen dann leer, halb besetzt (nur mit einem Elektron besetzt) oder voll besetzt (mit einem kompletten Elektronenpaar besetzt) sein. Bevor ein Aufenthaltsraum voll besetzt wird, werden zuerst alle anderen halb besetzt. • Abb. 1.7 zeigt die Atome der Elemente der ersten beiden Perioden, zusammen mit ihren einfachsten Wasserstoff-Verbindungen. Mit der Annahme, dass die Valenzelektronen der Atome sowohl ein Oktett als auch die Bildung von Elektronenpaaren anstreben, lassen sich mit diesem einfachen Modell die Bindigkeiten aller Hauptgruppenelemente ableiten. Demnach ist die Bindigkeit eines Elements gleich der Anzahl der halbbesetzten Elektronenräume des Atoms.

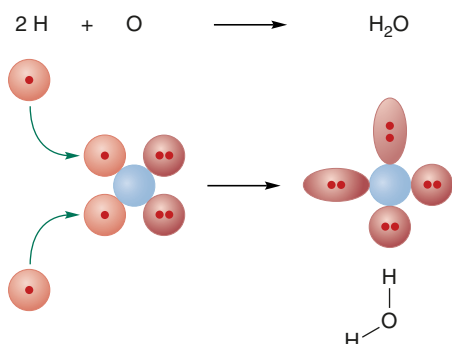
Bei Berylliumhydrid,  $\text{BeH}_2$ , verbinden sich zwei Wasserstoffatome, mit je einem halb besetzten Aufenthaltsraum, mit den halb besetzten Aufenthaltsräumen des Berylliumatoms zu Elektronenpaaren:



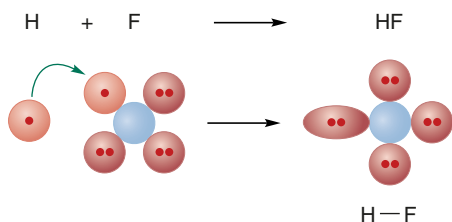
Bei Methan,  $\text{CH}_4$ , sind es vier Wasserstoffatome mit einfach besetzten Aufenthaltsräumen, die sich mit den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs zu einem Oktett mit vier Elektronenpaaren verbinden:




Ein Sauerstoffatom kann ein Elektronenoktett mit vier Elektronenpaaren dadurch bekommen, dass es zusammen mit zwei Wasserstoffatomen die einfach besetzten Elektronenräume auffüllt. Dabei entsteht ein Wassermolekül:



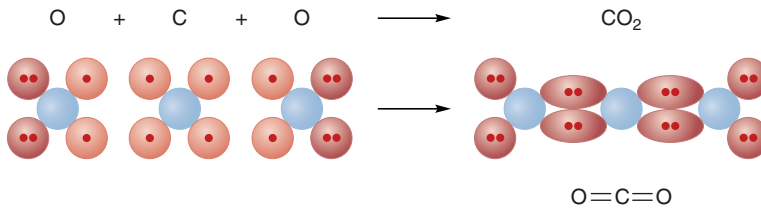
Schließlich können ein Fluoratom und ein Wasserstoffatom sich zu einem Fluorwasserstoffmolekül vereinigen. Auch hier erhalten beide Elemente ihren angestrebten Edelgaszustand. Wasserstoff bekommt die gleiche Elektronenkonfiguration wie Helium und das Fluoratom die gleiche Elektronenkonfiguration wie Neon:





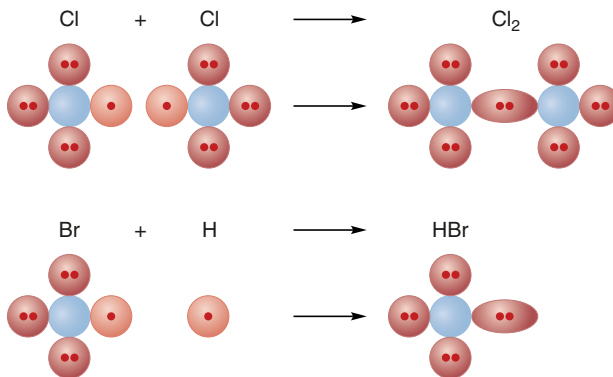
In all diesen Beispielen werden die Atome durch gerichtete Kräfte innerhalb dieser Moleküle zusammengehalten. Man spricht von **kovalenten Bindungen** oder **Atombindungen**, die für das Zustandekommen der Moleküle verantwortlich sind. Kovalente Bindungen können nicht nur durch die Kombination von Elementatomen mit Wasserstoffatomen, sondern auch durch die Kombination beliebiger Elementatome entstehen. Diese Vorstel-

lung erklärt auch die Bildung zweiatomiger Elementgas-Moleküle: Zwei Fluoratomе vereinigen sich zu einem Fluormolekül, zwei Sauerstoffatome zu einem Sauerstoffmolekül und zwei Stickstoffatome zu einem Stickstoffmolekül. In  Abb. 1.8 sind diese Prozesse mithilfe des Kugelwolkenmodells veranschaulicht. Im Falle des Sauerstoffmoleküls begegnet uns eine **Doppelbindung**, im Falle des Stickstoffmoleküls begegnet uns eine **Dreifachbindung**.

Beim Verbrennen von Kohle an Luft verbinden sich Kohlenstoffatome mit Sauerstoffatomen zu Kohlendioxid:



Das Neonatom weist als letztes Element der zweiten Periode vier doppelt besetzte Elektronensphären auf, also ein Oktett mit vier Elektronenpaaren ( Abb. 1.9, oben). Natrium, das erste Element der dritten Periode, verfügt über vier Valenzelektronenpaar-Aufenthaltsräume. Jedoch ist nur eine der vier Elektronensphären mit einem Elektron besetzt. Diese leeren Aufenthaltsräume können analog zur zweiten, mit Elektronen besetzt werden. Man erhält so die Struktur der Atome für die Elemente der dritten Periode ( Abb. 1.9). Auch Chlor- und HBr-Moleküle können so beschrieben werden:



■ **MERKE** Das Periodensystem kann als Spiegel der Struktur der Atomhülle der einzelnen Elemente aufgefasst werden. Mithilfe von Oktettregel und Elektronenpaarbildung lässt sich das Zustandekommen einfacher Moleküle gut erklären.

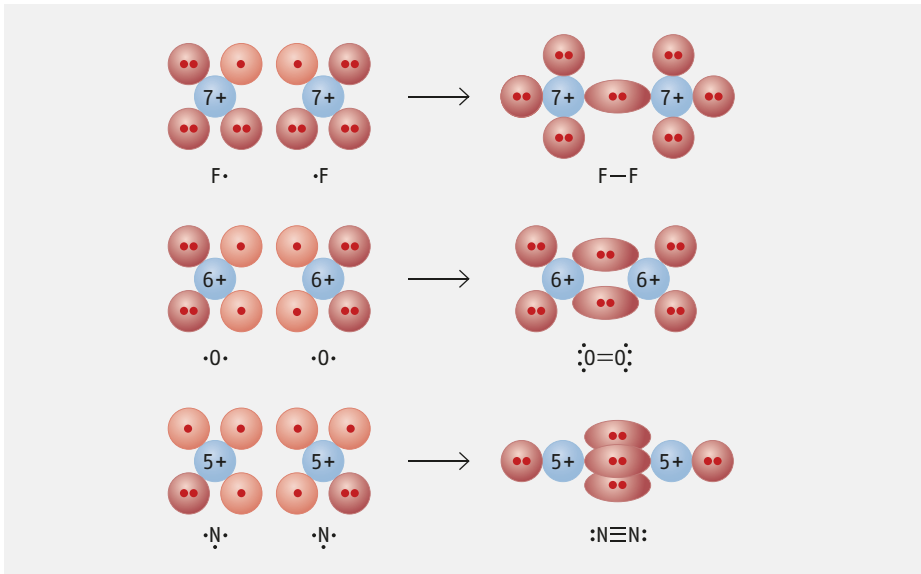


Abb. 1.8 Bildung der Elementgase nach dem Atommodell von Kimball

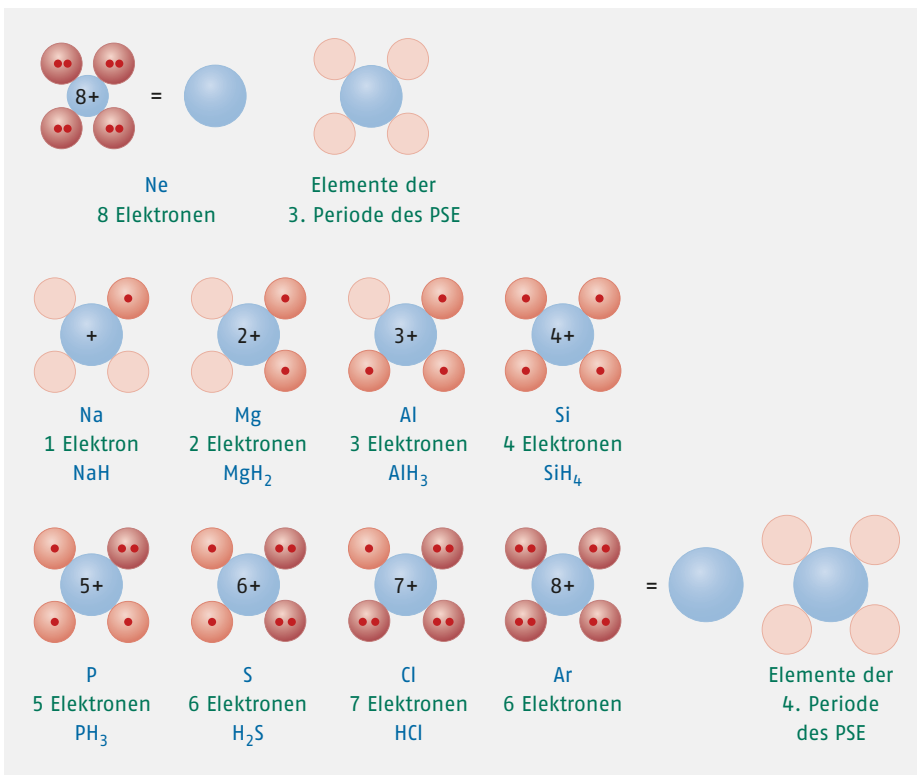
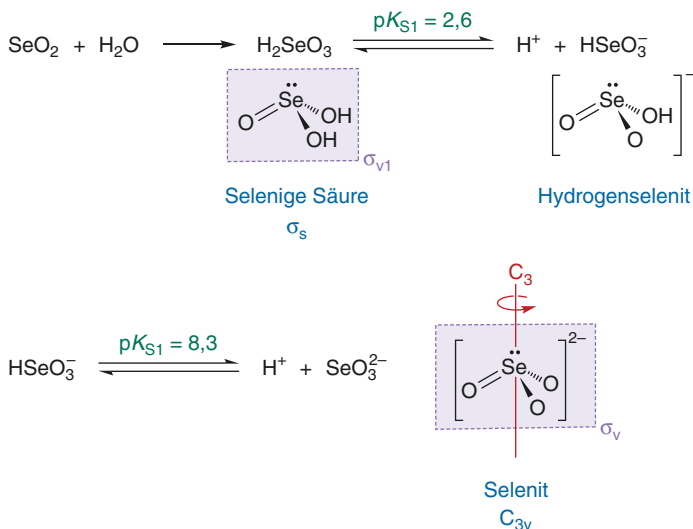


Abb. 1.9 Atomrumpf (blau), Aufenthaltsräume der Valenzelektronen (rote Kreise) und einfachste Element-Wasserstoff-Verbindungen der Elemente der dritten Periode im PSE

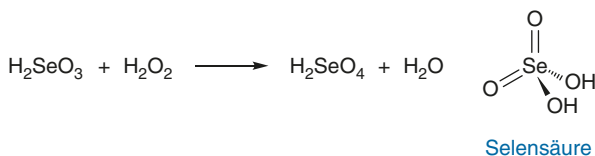




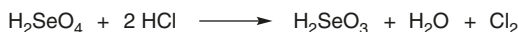
Feststoff mit hohem Schmelzpunkt. Es löst sich in Wasser unter Bildung der Selenigen Säure:



Im Gegensatz zur schwefligen Säure ist die Selenige Säure als Molekül existent. Sie kann auch bei tiefer Temperatur durch Eindampfen des Wassers als kristalliner Feststoff gewonnen werden, jedoch verwittern die Kristalle nach einiger Zeit unter Abspaltung von Wasser und Rückbildung des Anhydrids  $\text{SeO}_2$ . Die Selenige Säure bildet ein  $\text{AX}_3\text{E}$ -System mit  $sp^3$ -hybridisiertem Selen und trigonal-pyramidaler Struktur. Im Molekül existiert nur eine Spiegelebene als einziges Symmetrieelement. In Selenit sind alle drei Sauerstoffatome durch Mesomeriestabilisierung gleichwertig. Die Hauptachse ist eine  $C_3$ , es fehlen jedoch horizontale Spiegelebene ( $\rightarrow v$ -Gruppe) und  $C_2$  senkrecht zur Hauptachse ( $\rightarrow C$ -Gruppe). Das Molekül hat daher  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die Selenite sind in alkalischer Lösung nur sehr schwache Reduktionsmittel, dagegen ist die Selenige Säure im Überschuss an Mineralsäure ein gutes Oxidationsmittel. Dabei wird metallisches Selen als Produkt angestrebt. Oxidiert man Selenige Säure mit Wasserstoffperoxid, erhält man Selensäure:



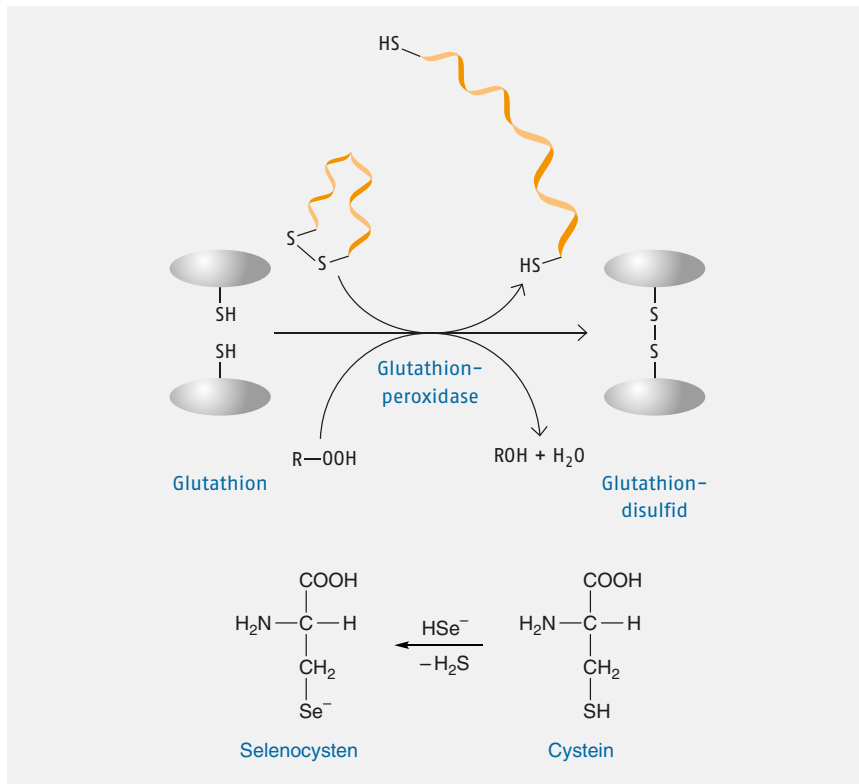
Selensäure ist eine starke Säure, die im reinen Zustand fest, jedoch sehr hygroskopisch und damit ebenso ätzend wie Schwefelsäure ist. In wässriger Lösung ist die Selensäure ein starkes Oxidationsmittel, mit der man aus Kochsalz Chlor entwickeln kann. Ein Gemisch aus Selensäure und Salzsäure hat ähnliche Eigenschaften wie Königswasser und kann Gold sowie Platin auflösen:



### Selen – Bedeutung in Biologie und Medizin

Obwohl man dem Element Selen in der Alltagschemie nicht oft begegnet, ist seine Bedeutung als Spurenelement beachtlich.

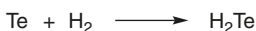
Zunächst ist jedoch die sehr hohe Giftigkeit von reduziertem Selen zu betonen. Wird Selenwasserstoff vom Körper aufgenommen, so kann Cystein in Selenocystein umgewandelt werden, was zu schwerwiegenden Funktionsstörungen verschiedener Enzyme führt. Selenocystein ist eine exotische Aminosäure. Sie zählt nicht zu den 20 unmittelbar in der DNA kodierten Aminosäuren (►Kap. 5.5.2, Stickstoff – Bedeutung in Biologie und Medizin), wird aber dennoch vom Körper gebraucht. Die Zahl der Proteine, die Selenocystein benötigen, ist zwar außerordentlich gering, es gibt jedoch einen wichtigen Vertreter: die Glutathionperoxidase (●Abb. 5.40). Glutathion enthält eine SH-Gruppe, die die Aufgabe hat, Cystein im reduzierten Zustand zu halten. Sollen Schwefelbrücken gebildet werden, so oxidiert die Glutathionperoxidase Glutathion zu Glutathiondisulfid und verringert damit seine Wirkung. Dieses bedeutsame Enzym ist auf Selenocystein angewiesen. Selen gehört damit zu den Spurenelementen. Die notwendige Tagesdosis liegt bei 70 µg Selen. Ein Mangel an Selen führt zu Herzmuskelsuffizienz.



● Abb. 5.40 Glutathionperoxidase ist ein selenocysteinhaltiges Enzym: Wirkungsweise

### 5.6.4 Tellur

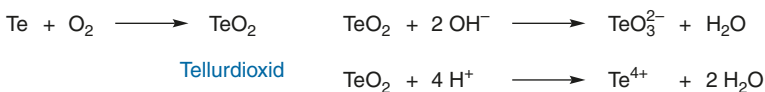
Elementares Tellur (Te) kommt nur in der „metallischen Modifikation“ vor, deren Struktur der des grauen Selen analog ist. Es leitet den elektrischen Strom jedoch deutlich schlechter als graues Selen. Erhitzt man Tellur mit Wasserstoff auf hohe Temperaturen, so erhält man Tellurwasserstoff ( $\text{H}_2\text{Te}$ ) als stark endotherme Verbindung:



Tellurwasserstoff

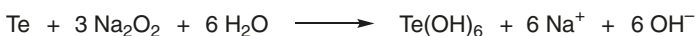
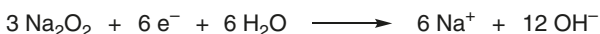
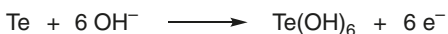
Tellurwasserstoff ist ein wasserlösliches Gas und reagiert dort sauer. An der Luft scheidet sich aus wässrigen  $\text{H}_2\text{Te}$ -Lösungen aber in kurzer Zeit elementares Tellur aus. Salze von  $\text{H}_2\text{Te}$  existieren in Form der Alkalitelluride  $\text{Na}_2\text{Te}$  und  $\text{K}_2\text{Te}$ .

Verbrennt man Tellur an der Luft so entsteht Tellurdioxid ( $\text{TeO}_2$ ). In Tellurdioxid liegen  $\text{Te}^{4+}$  und  $\text{O}^{2-}$  in einem salzartigen Ionengitter vor:



Tellurdioxid löst sich in Wasser sehr schlecht. Es verhält sich aber amphoter, in alkalischem Milieu löst sich  $\text{TeO}_2$  und es bilden sich Tellurite ( $\text{TeO}_3^{2-}$ ), in Säure löst sich  $\text{TeO}_2$  unter Bildung von  $\text{Te}^{4+}$ -Ionen. Das schwere Tellur zeigt in seinen chemischen Eigenschaften deutlichere Eigenschaften eines Metalls.

Oxidiert man elementares Tellur mit starken Oxidationsmitteln wie beispielsweise  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , dann bildet sich die *ortho*-Tellursäure, die als Reinstoff in Form von glasklaren Kristallen anfällt:



*ortho*-Tellursäure ist eine sechsbasige Säure, die saure Salze wie Natriumpentahydrogentellurat ( $\text{NaH}_5\text{TeO}_6$ ) sowie alkalische Salze wie Natriumtellurat ( $\text{Na}_6\text{TeO}_6$ ) bildet. *ortho*-Tellursäure wirkt erheblich stärker oxidierend als Schwefelsäure. Beim Erhitzen spaltet sie Wasser ab und bildet Tellur(VI)-oxid. Dieses spaltet beim weiteren Erhitzen Sauerstoff ab und bildet  $\text{TeO}_2$ :



#### Tellur – Bedeutung in Biologie und Medizin

Tellur und seine Verbindungen wirken nicht ganz so toxisch wie Selen und dessen Verbindungen. Nach der Aufnahme von Tellurverbindungen in den Körper bildet sich das stark toxische Dimethyltellurid,  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ . Tellurvergiftungen machen sich durch einen intensiven Knoblauchgeruch der Atemluft bemerkbar, der durch das Dimethyltellurid hervorgerufen wird.

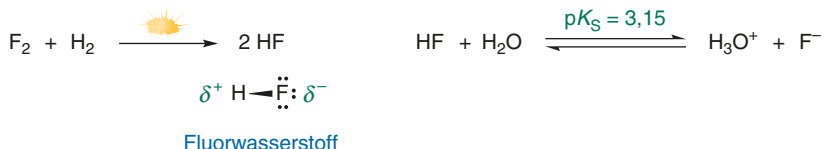
## 5.7 Elemente der 7. Hauptgruppe: Halogene

Die Elemente der siebten Hauptgruppe werden Halogene (Salzbildner) genannt. In diese Gruppe gehören die Elemente Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br) und Iod (I). Ihre gemeinsame Elektronenkonfiguration ist  $ns^2np^5$ . Zum Elektronenoktett und damit zum Edelgaszustand fehlt ihnen ein einziges Elektron. In den Verbindungen aller Halogene dominiert daher die Oxidationsstufe  $-I$ . Die Atome bilden einwertige Anionen, die Halogenide Fluorid ( $F^-$ ), Chlorid ( $Cl^-$ ), Bromid ( $Br^-$ ) und Iodid ( $I^-$ ). In Verbindung mit Metallkationen bilden sie in der Regel wasserlösliche Salze. Das Element Fluor ist mit einer Elektronegativität von 4,0 das elektronegativste Element im PSE und nimmt daher unter den Halogenen eine Sonderstellung ein. Fluor kommt eigentlich nur in den Oxidationsstufen  $-I$  und  $0$  vor. Die anderen Halogene bilden mit Nichtmetallen viele molekular aufgebaute Verbindungen. Mit elektronegativeren Bindungspartnern, vor allem mit Sauerstoff und Fluor, entstehen Moleküle, in denen die Halogene in höheren Oxidationsstufen vorkommen. Dabei sind sich die verschiedenen Elemente einander so ähnlich, dass sie gemeinsam und vergleichend diskutiert werden können.

### 5.7.1 Fluor

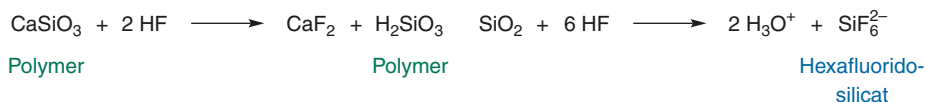
Elementares Fluor (F) ist ein zweiatomiges Elementgas und gilt als stärkstes chemisches Oxidationsmittel. Es kann daher nur durch Elektrolyse aus Fluorverbindungen hergestellt werden. In seinem Molekülorbitalschema (Abb. 5.41) ist der Energieunterschied zwischen  $\sigma_{(1)}^*$  und  $\sigma_{(2)}$  so groß, dass eine Konfigurationswechselwirkung keine Auswirkung auf die qualitative Anordnung der Zustände hat. Das Fluormolekül ist isoelektronisch zum Peroxid-Ion.

Fluor reagiert mit Wasserstoff explosionsartig zu Fluorwasserstoffgas (HF). Dieses Gas löst sich außerordentlich gut in Wasser und bildet dort Flusssäure:



Das Fluorwasserstoffmolekül ist aufgrund des hohen  $EN$ -Unterschieds von  $\Delta EN = 4 - 2,2 = 1,8$  zwischen Fluor und Wasserstoff stark polar. HF kann daher sehr stabile Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen ausbilden. Dennoch ist das Proton im HF-Molekül relativ stark gebunden, da die kleinen Orbitale des Fluors ( $n = 2$ ) mit dem  $1s$ -Orbital des Wasserstoffs recht gut überlappen können. HF ist daher eine schwache Säure und das korrespondierende Anion  $F^-$  reagiert schwach basisch.

Die Flusssäure gehört zu den gefährlichsten und aggressivsten, nicht aber zu den stärksten Mineralsäuren. Alkalifluoride sind in der Regel wasserlöslich, für Erdalkali-Ionen ist Fluorid Fällungsmittel. Das stabilste Fluorid ist dabei  $CaF_2$ . Da normales Glas  $CaSiO_3$  enthält, dringt HF in Glas ein und bildet dort  $CaF_2$ . Ferner greift HF Kieselsäure an und bildet Hexafluoridosilicat:



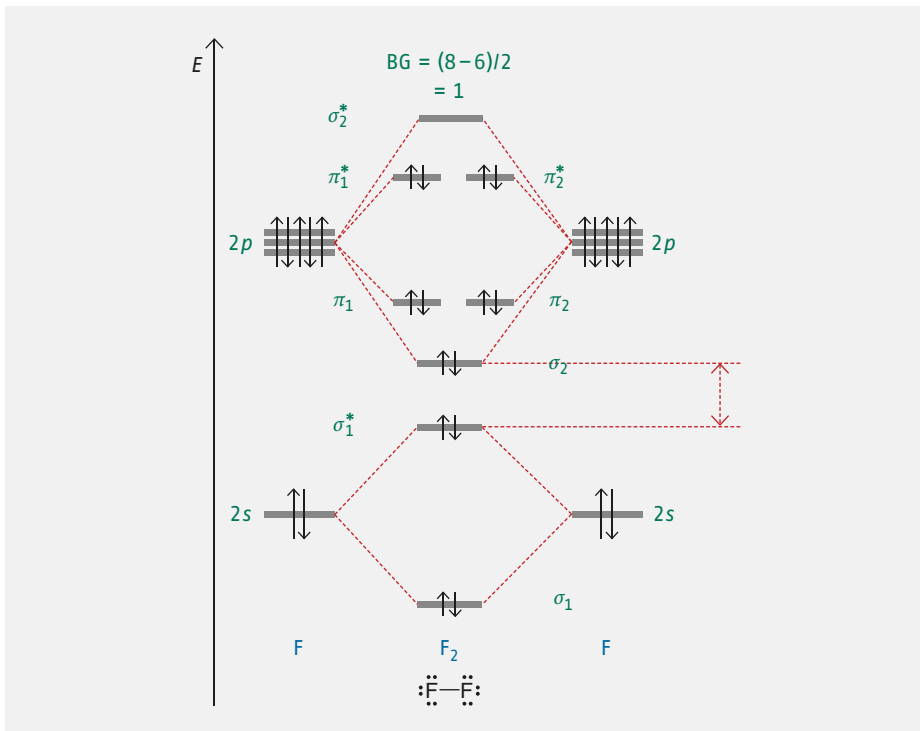
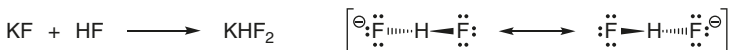


Abb. 5.41 Molekülorbitalschema von Fluor ( $F_2$ )

Glasoberflächen werden geätzt und stumpf. Konzentrierte Flusssäure würde Glasgefäße komplett auflösen. Daher muss Flusssäure in Kunststoffflaschen aufbewahrt werden. Im gasförmigen Zustand ist HF ein sehr leichtes Molekül und kann sich auch bei moderater Temperatur recht schnell bewegen. Aus diesem Grund dringt es sehr leicht in andere Stoffe, u. a. auch in menschliches Gewebe, ein. Knochen bestehen zu einem großen Teil aus Hydroxylapatit ( $Ca_2(PO_4)OH$ ), das durch Flusssäure angegriffen wird. Verätzungen mit Flusssäure führen zu tiefen Wunden, die sehr schlecht heilen:



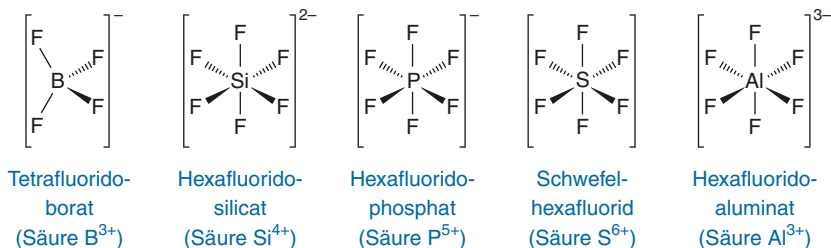
Flusssäure bildet mit Alkalifluoriden sogenannte **saure Fluoride**. Dabei wird pro Formeleinheit ein HF-Molekül ähnlich dem Kristallwasser in die Kristallstruktur eingebaut:



Dabei existieren Anionen  $[F-H-F]^-$  mit völlig symmetrischen und gleichwertigen H-F-Abständen. Hier kann zwischen kovalenter Dreizentrenbindung und Wasserstoffbrücke nicht mehr unterschieden werden.

Fluorid ist nicht nur eine schwache Brönsted-Base und ein Fällungsmittel für verschiedene Metalle, sondern auch die härteste Lewis-Base, die in der Natur vorkommt. Daher

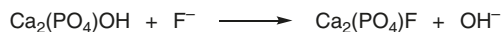
bildet Fluorid mit harten Säuren ausgesprochen stabile Komplexe. Folgende Beispiele seien aufgeführt:



Salze von Tetrafluoridoborat  $[\text{BF}_4]^-$  und Hexafluoridophosphat  $[\text{PF}_6]^-$  werden benutzt, um Metallionen wie  $\text{Ag}^+$  oder auch  $\text{Na}^+$  oder Ammonium in organischen Lösemitteln in Lösung zu bringen. Silber-Ionen sind dabei wichtige Fällungsmittel. Natriumsalze in organischen Lösemitteln sind für die Elektrochemie interessant, um Lösungen elektrisch leitfähig zu machen. Hexafluoridoaluminat wird Aluminiumoxid zugesetzt, um dessen Schmelzpunkt herabzusetzen. Dieser Schritt ist wichtig für die Aluminiumgewinnung durch Schmelzflusselektrolyse.

#### Fluor – Bedeutung in Biologie und Medizin

Das feste Material unserer Knochen besteht vorwiegend aus Hydroxylapatit, dem  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{OH}$ . Hydroxylapatit kann mit Fluorid zu Fluorapatit reagieren:



Hydroxylapatit

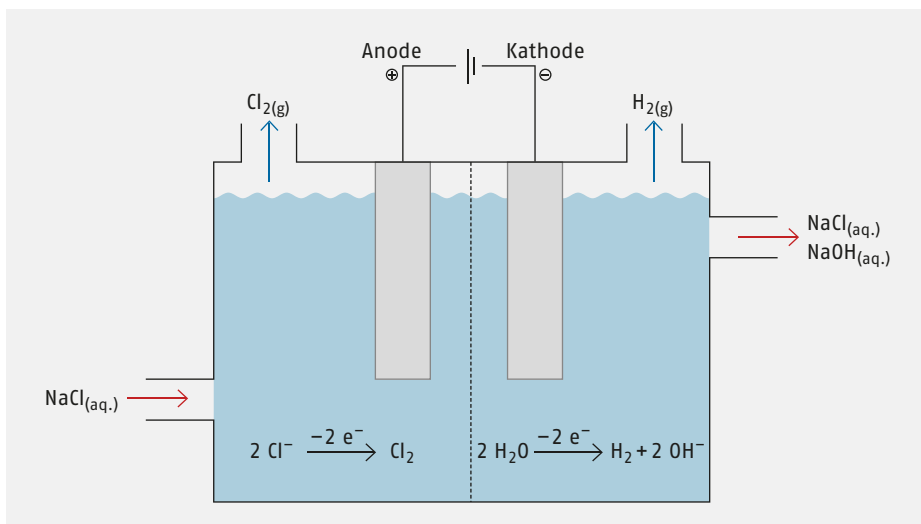
Fluorapatit

Der Fluorapatit bildet die Oberfläche unserer Zähne. Seine Oberfläche ist sehr dicht und kann durch Säure schlecht angegriffen werden. Auf diese Weise schützt der Zahnschmelz vor organischen Säuren, wie sie in Früchten, aber auch bei bakterieller Zersetzung von Speiseresten vorkommen. Zu einem geringen Teil bestehen auch unsere Knochen aus Fluorapatit. Die Zufuhr einer geringen Stoffmenge Fluorid beugt somit Karies vor, regt das Knochenwachstum an und hilft bei Osteoporose. Die empfohlene Tagesdosis für NaF liegt bei 0,25–1 mg.

#### 5.7.2 Chlor, Brom und Iod

Im Unterschied zum Element Fluor verfügen die schwereren Halogene alle über vollständig unbesetzte *d*-Orbitale, die es ihnen ermöglichen, als Lewis-Säure zu reagieren. In ihren chemischen Eigenschaften und der Art von Verbindungen, die aus ihnen hervorgehen, sind sich die drei Elemente außerordentlich ähnlich. In der Hauptsache unterscheiden sie sich in ihrer Reaktivität.

Das Element **Chlor** (Cl) ist ein typisches zweiatomiges Elementgas. Es wird durch Elektrolyse konzentrierter Kochsalzlösungen hergestellt (Chloralkali-Elektrolyse,

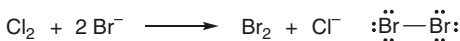


• Abb. 5.42 Darstellung von Chlorgas durch Chloralkali-Elektrolyse

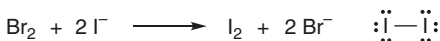
• Abb. 5.42). An der Anode werden dabei Chlorid-Ionen zu Chlormolekülen oxidiert, an der Kathode wird Wasser zu Wasserstoff zersetzt.

Chlor ist giftig, gasförmig, aber relativ gut wasserlöslich. Eine gesättigte Lösung von Chlorgas in Wasser mit einer Sättigungskonzentration von knapp 0,1 mol/L wird Chlorwasser genannt und als Oxidationsmittel verwendet.

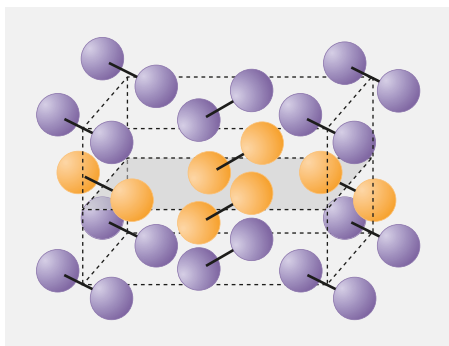
**Brom (Br)** ist wie Chlor aus zweiatomigen Molekülen aufgebaut. Durch sein hohes Molekulargewicht ist es bei Raumtemperatur bereits flüssig. Es verdampft aber sehr leicht. Brom kann aus Bromiden durch Oxidation mit Chlor dargestellt werden:



Flüssigkeit und Dämpfe haben eine intensiv braungelbe Eigenfarbe. Seine Löslichkeit in Wasser ist etwa doppelt so gut wie die des Chlors. Die wässrige Lösung wird Bromwasser genannt. Behandelt man Iodide mit Bromwasser, so scheidet sich Iod ab:

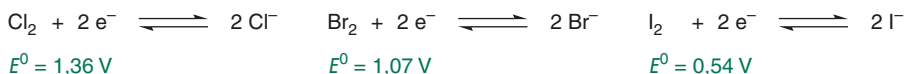


Elementares **Iod (I)** ist bei Raumtemperatur fest. Es verdampft sehr leicht, hat aber einen relativ hohen Schmelz- (114 °C) und Siedepunkt (185 °C). Elementares Iod bildet schwarz-violette, glänzende Kristalle, die Halbleitereigenschaften haben. Im Iodkristall sind die Iodmoleküle in einem Schichtgitter angeordnet (• Abb. 5.43). Zwischen den Schichten überlappen die leeren *d*-Orbitale und bilden ein Leitband. In dieses können Elektronen durch hohe Temperatur oder Bestrahlung mit Licht angeregt werden. Geschmolzenes Iod leitet den elektrischen Strom.

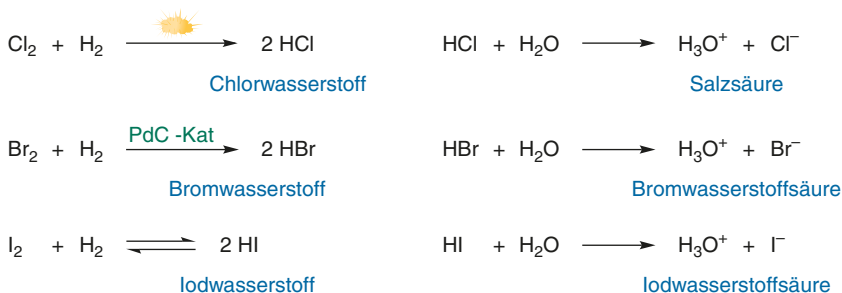


• Abb. 5.43 Iodkristall: Aufbau des Schichtgitters

Aus der Darstellung der Elemente erkennt man relativ klar, dass ihre Reaktivität als Oxidationsmittel in der Reihe  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$  abnimmt. Von den schweren Halogenen ist Chlor das stärkste Oxidationsmittel, Iod ist das schwächste Oxidationsmittel:



Mischt man Chlorgas mit Wasserstoffgas, erhält man Chlorknallgas. Bromdampf reagiert mit Wasserstoff erheblich langsamer. Ioddampf reagiert mit Wasserstoffgas nur noch unvollständig. In allen drei Fällen entstehen gasförmige Halogenwasserstoffe, die wasserlöslich sind und in wässriger Lösung als starke Säuren reagieren. In wässrigen Lösungen bilden sich Halogenwasserstoffsäuren:

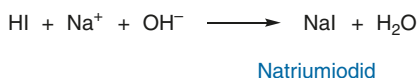
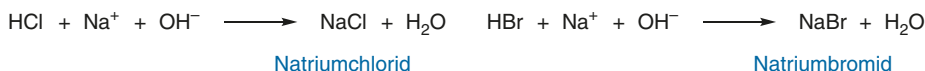


In den Halogenwasserstoffsäuren liegen die Halogene in ihrer minimalen und stabilsten Oxidationsstufe  $-I$  vor. Alle Halogenwasserstoffe werden in wässriger Lösung vollständig nivelliert, sind also stärkere Säuren als  $H_3O^+$ . Unter konzentrierter Salzsäure versteht man eine gesättigte Lösung von  $HCl$  in Wasser, die eine Konzentration von 12 mol/L hat. Unter den Halogenwasserstoffsäuren ist Iodwasserstoff die stärkste Säure. Man erkennt dies daran, dass  $HI$ -Gas aus  $NaBr$  Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff aus  $NaCl$  freisetzt:

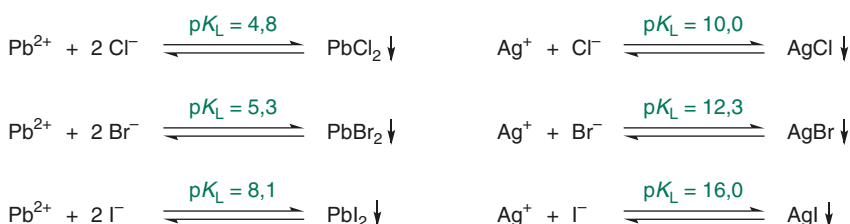




Obwohl die *EN*-Differenz zwischen Iod und Wasserstoff verschwindend klein ist, sind die Protonen in Iodwasserstoff am lockersten gebunden, weil die großen Valenzorbitale des Iods mit dem kleinen 1 *s*-Orbital des Wasserstoffs außerordentlich schlecht wechselwirken. Daher gilt für die Säurestärke:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ . Halogenwasserstoffsäuren können durch Metallhydroxide neutralisiert werden; es entstehen dann meist wasserlösliche Salze:

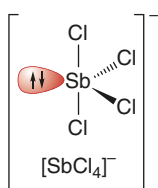


Bekannte schwerlösliche Halogenide werden von  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Hg}_2^{2+}$  gebildet:

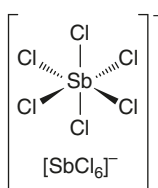


Die  $pK_L$ -Werte lassen sich sehr gut aufgrund einer Pearson-analogen Betrachtung verstehen. Sowohl Silber als auch Blei sind sehr weiche Ionen. Von  $\text{Cl}^-$  bis  $\text{I}^-$  werden die Halogenide als Fällungsmittel immer weicher. Da sich in den Kristallen die Ionen gegenseitig immer weniger polarisieren, nimmt die Stabilität der Niederschläge von  $\text{Cl}^-$  bis zu  $\text{I}^-$  zu. Allerdings hat  $\text{PbF}_2$  mit  $pK_L = 7,5$  den zweithöchsten Wert unter den Bleihalogeniden. Hier muss also noch ein anderer Einfluss wirksam sein.

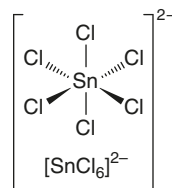
Wie Fluorid sind auch die schwereren Halogenide Lewis-Basen und als Komplexbildungsliganden aktiv. Chlorid komplexiert dabei die härteren Lewis-Säuren, wie  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$ :



Tetrachloroantimonat(III)

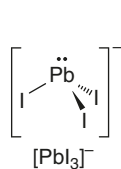


Hexachloroantimonat(V)

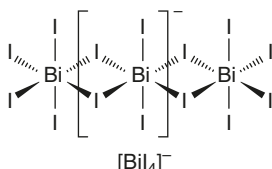


Hexachlorostannat(IV)

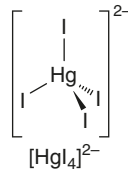
Das weiche Iodid bevorzugt große schwere Kationen wie  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Hg}^{2+}$  als Reaktionspartner:



Triiodidplumbat

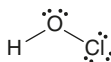
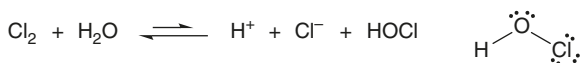


Tetraiodidobismutat



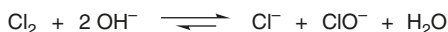
Tetraiodidomercurat

Um einen z. B. einen Abflussreiniger herzustellen, löst man elementares Chlor in Wasser. In der Lösung spielt sich folgendes Gleichgewicht ab:



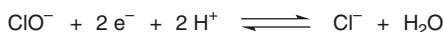
Hypochlorige Säure

In Hypochloriger Säure liegt Chlor in der Oxidationsstufe +I vor. Das Gleichgewicht liegt aber in saurer oder neutraler Lösung weit auf der Seite der Edukte, sodass Hypochlorige Säure in freier Form kaum vorkommt. Leitet man Chlor aber in konzentrierte Natronlauge ein, so werden die Protonen der ebenfalls entstehenden Salzsäure aus dem Gleichgewicht entfernt. Es entsteht das Salz der Hypochlorigen Säure, Natriumhypochlorit, nahezu quantitativ:



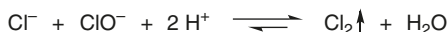
Hypochlorit

Hypochlorite sind starke Oxidationsmittel, die auch kinetisch sehr reaktiv sind. In der Regel handelt es sich dabei um wasserlösliche Salze. Kommerziell verfügbar ist  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  (Calciumhypochlorit, Chlorkalk), das wegen seiner stark oxidierenden Wirkung in vielen Abflussreinigern enthalten ist:



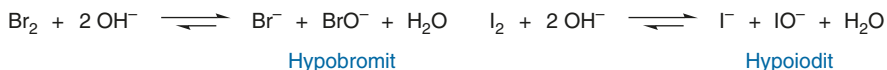
$$E^0 = 1,49 \text{ V}$$

Verwendet man einen hypochlorithaltigen Abflussreiniger, um einen verstopften Abfluss frei zu bekommen, dann findet die oben dargestellte Halbreaktion durch Oxidation der im Abfluss enthaltenen Verunreinigungen statt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Hypochlorit und Chlorid. Dieses bleibt im Alkalischen Milieu stabil. Setzt man zusätzlich ein säurehaltiges Reinigungsmittel ein, wird bei niedrigem pH-Wert folgende Reaktion stattfinden:

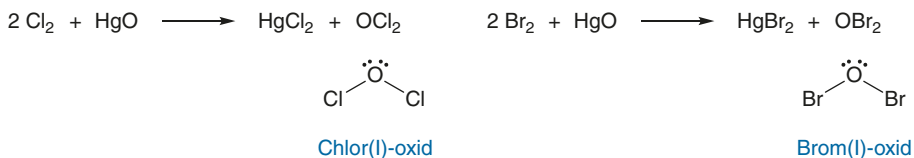


Es entsteht giftiges Chlorgas. Daher darf man hypochlorithaltige Abflussreiniger niemals zusammen mit anderen Reinigungsmitteln, wie Essigreiniger verwenden.

Hypohalogenite entstehen auch aus Brom und Iod, wenn man die Elemente einer alkalischen Lösung aussetzt:



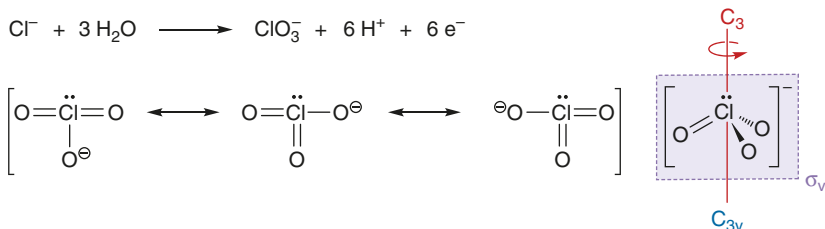
In der organischen Chemie werden sie zur Addition an Alkene und zur Oxidation von Methylcarbonylen (Haloformreaktion) verwendet. Lässt man Chlor oder Brom auf Quecksilberoxid einwirken, entstehen die Anhydride der Hypohalogenigen Säuren:



Die Halogenoxide  $\text{Cl}_2\text{O}$  und  $\text{Br}_2\text{O}$  enthalten Sauerstoff als Zentralatom, sie sind  $\text{AX}_2\text{E}_2$ -Systeme. Der Sauerstoff ist  $sp^3$ -hybridisiert und tetraedisch koordiniert. Daher sind die Moleküle, wie Wasser, gewinkelt gebaut. Beide Oxide werden in alkalischem Wasser zu Hypohalogeniten hydrolysiert.  $\text{Br}_2\text{O}$  ist aber nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig; ein analoges  $\text{I}_2\text{O}$  ist unbekannt:



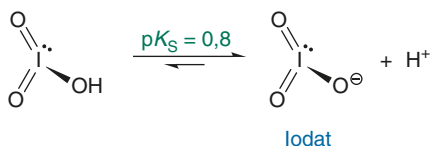
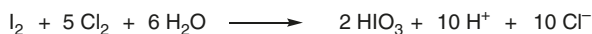
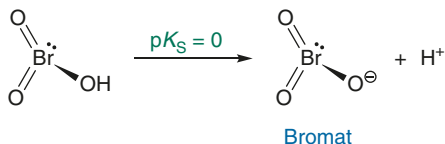
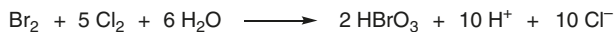
Durch Elektrolyse von gesättigter Kochsalzlösung entsteht Chlorat ( $\text{ClO}_3^-$ ). Durch Ansäuern der erhaltenen Chloratlösung erhält man Chlorsäure ( $\text{HClO}_3$ ):



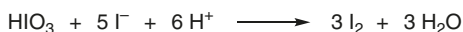
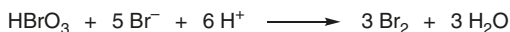
Chlorsäure ist eine starke Säure und in Wasser vollständig nivelliert. Ihre Salze, die Chlorate, sind ausnahmslos wasserlöslich. Mit der Oxidationsstufe +V für das Halogen sind sie aber starke Oxidationsmittel und damit nur begrenzt stabil. Im Chlorat-Ion steht das Chloratom im Zentrum und bildet nach *Gillespie* ein  $\text{AX}_3\text{E}$ -System. Es ist daher  $sp^3$ -hybridisiert, tetraedisch koordiniert und bildet eine trigonale Pyramide als Molekülstruktur. Aufgrund von Mesomeriestabilisierung sind alle drei ClO-Bindungen gleichwertig. Die Hauptachse im Molekül ist eine  $\text{C}_3$ . Es fehlen eine horizontale Spiegelebene ( $\rightarrow v$ -Gruppe) sowie  $\text{C}_2$  senkrecht zur Hauptachse ( $\rightarrow C$ -Gruppe). Das Chlorat-Ion hat also wie das Ammoniakmolekül  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie. Sein permanentes Dipolmoment macht die gute Wasserlöslichkeit von Chloraten verständlich.

Bei der Oxidation von Brom oder Iod mit Chlor, entstehen die Sauerstoffsäuren von Brom (Bromsäure  $\text{HBrO}_3$ ), von Iod (Iodsäure,  $\text{HIO}_3$ ). Die Halogene liegen hier in der

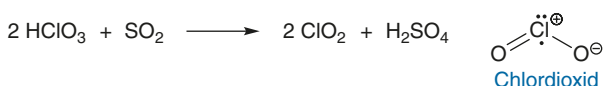
Oxidationsstufe +V vor. Ihre Salze werden als Bromate ( $\text{BrO}_3^-$ ) bzw. Iodate ( $\text{IO}_3^-$ ) bezeichnet:



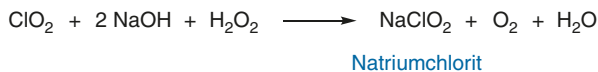
Bromate und Iodate haben für die Lagerung von Brom und Iod Bedeutung. Setzt man Bromat oder Iodat mit dem korrespondierenden Halogenid im Überschuss in saurem Milieu um, so synproportionieren beide Edukte zum elementaren Halogen:



Bei der Reaktion von Chlorsäure mit  $\text{SO}_2$  als Reduktionsmittel erhält man ein Gas, Chlordioxid ( $\text{ClO}_2$ ):

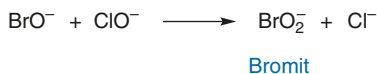


Chlordioxid ist ein paramagnetisches Gas, das bei leicht erhöhter Temperatur in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Leitet man dieses Gas in alkalisches Wasserstoffperoxid ein, so erhält man die Salze der Chlorigen Säure ( $\text{HClO}_2$ ), die Chlorite ( $\text{ClO}_2^-$ ):



Im Chlorit liegt Chlor in der Oxidationsstufe +III vor. Nach Gillespie entsteht ein  $\text{AX}_2\text{E}_2$ -System, mit  $sp^3$ -hybridisiertem Chlor und gewinkeltem Bau. Chlorite sind starke Oxidationsmittel und werden in der Textilindustrie als Bleichmittel verwendet. Das analoge

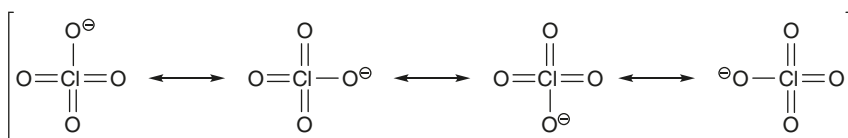
Salz der Bromigen Säure („HBrO<sub>2</sub>“) entsteht, wenn man Hypobromit in stark alkalischer Lösung mit Hypochlorit oxidiert:



In saurer Lösung zersetzt sich die Bromige Säure mehr oder weniger unkontrolliert zu Brom.

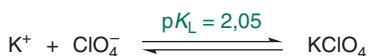
Für Iod existiert in der Oxidationsstufe +III weder eine beständige Sauerstoffsäure noch ihr Salz.

Erhitzt man Chlorate, dann disproportionieren sie zu Perchloraten und Chloriden: Im Falle von Kaliumchlorat entsteht schwerlösliches Kaliumperchlorat im Gemisch mit wasserlöslichem KCl. Beide Produkte lassen sich leicht trennen. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Perchlorsäure, die durch Destillation isoliert werden kann:

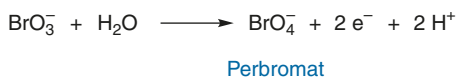


In Perchlorat liegt Chlor in seiner höchsten Oxidationsstufe +VII vor. Nach Gillespie ist es ein AX<sub>4</sub>-System, sp<sup>3</sup>-hybridisiert mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie. Durch die Mesomeriestabilisierung hat das Ion Tetraedersymmetrie. Perchlorsäure ist die stärkste Mineralsäure. Sie lässt sich nahezu wasserfrei als Reinstoff gewinnen. Dabei handelt es sich um eine klare Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,76 g/mL. Obwohl Chlor in Perchlorsäure oder in Perchloraten eine höhere Oxidationsstufe als in Chlorsäure oder Chloriten hat, wirken sie erheblich weniger oxidierend. Dies hat kinetische Gründe. Reduktionsmittel finden aufgrund der hohen Symmetrie des Perchlorat-Ions kaum einen Angriffspunkt für einen Elektronentransfer. Ebenso finden Brönsted-Säuren nur schwer einen Angriffspunkt für einen Protonentransfer, so erklärt sich auch die hohe Säurestärke.

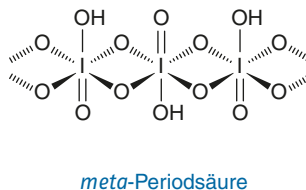
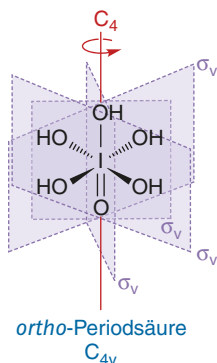
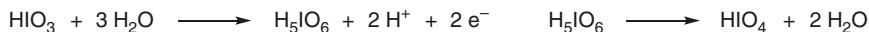
Perchlorsäure ist ein Fällungsmittel für K<sup>+</sup>-Ionen. Da Perchlorsäure eine so starke Säure ist, sind Niederschläge von KClO<sub>4</sub> auch im Überschuss an Mineralsäure schwerlöslich:



Durch elektrolytische Oxidation von Bromaten lassen sich die analogen Perbromate mit Br in der Oxidationsstufe +VII darstellen. Auch Perbromate sind kinetisch deaktiviert und nur träge Oxidationsmittel:



Oxidiert man Iodsäure elektrolytisch, so erhält man Periodsäure. Aus wässriger Lösung lässt sie sich nach Eindampfen von Wasser in Form von glasklaren Kristallen gewinnen. Ihre Zusammensetzung entspricht aber nicht der Formel  $\text{HIO}_4$ , sondern der wasserreicheren Form  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , der *ortho*-Periodsäure:

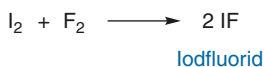


In *ortho*-Periodsäure bildet das Iodatom ein  $\text{AX}_6$ -System. Es ist daher  $d^2sp^3$ -hybridisiert und oktaedrisch koordiniert. Da aber der doppelt gebundene Sauerstoff nicht symmetrieäquivalent zu den Hydroxylgruppen ist, werden die horizontale Spiegelebene, das Inversionszentrum und die dreizähligen Drehachsen des Oktaeders zerstört. Es verbleibt eine  $C_4$  als Hauptachse des Moleküls und vier vertikale Spiegelebenen  $\sigma_v$ . Das Molekül hat nur  $C_{4v}$ -Symmetrie. Daher ist *ortho*-Periodsäure sehr starkes Oxidationsmittel. Sie oxidiert  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{MnO}_4^-$  und wird in der Organischen Chemie zur Spaltung von Glykolen (Malaprade-Reaktion) eingesetzt.

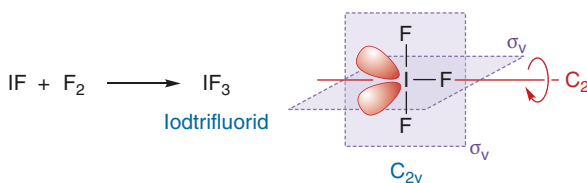
Beim Entwässern von *ortho*-Periodsäure entsteht eine wasserärmere Form der Zusammensetzung  $\text{HIO}_4$ , *meta*-Periodsäure. Diese ist jedoch nicht strukturanalog zu Perchlorsäure und zu Perbromsäure. In  $\text{HIO}_4$  schließen sich die Periodsäuremoleküle unter Kondensation zu langen polymeren Ketten zusammen.

### 5.7.3 Interhalogenverbindungen

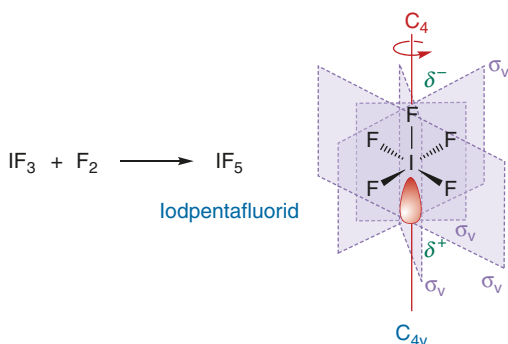
Reagieren Fluor und Iod miteinander, dann können je nach Verhältnis der eingesetzten Halogenkonzentrationen verschiedene Interhalogenverbindungen entstehen. Wird Iod im Überschuss gegenüber Fluor eingesetzt, entsteht Iodfluorid ( $\text{IF}$ ):



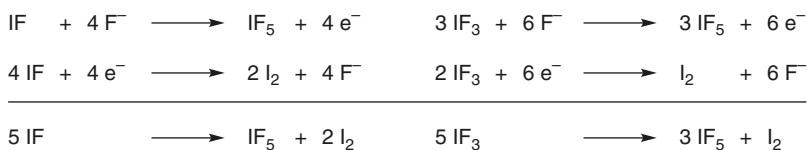
Iodfluorid ist nur bei tiefer Temperatur darstellbar. Es handelt sich um ein weißes Pulver, das sich oberhalb von  $-12^\circ\text{C}$  zersetzt. Eine weitere Fluorierung führt zu Iodtrifluorid ( $\text{IF}_3$ ):



Iodtrifluorid ist ein gelbes Pulver, das sich bei Temperaturen über  $-30^\circ\text{C}$  zersetzt. Das Iodatombildet nach *Gillespie* ein  $\text{AX}_3\text{E}_2$ -System und ist damit  $dsp^3$ -hybridisiert. Als  $d$ -Orbital wird das  $d_{z^2}$ -Orbital benutzt, was zu einer trigonal-bipyramidalen Koordination führt. Nach den erweiterten Gillespie-Regeln besetzen die freien Elektronenpaare des Iodatoms sehr große Orbitale, die einen größeren Raumbedarf als die Fluor-Substituenten haben. Daher positionieren sich beide freien Elektronenpaare in der trigonalen Ebene des Koordinationspolyeders. Es resultiert ein Molekül mit T-Gestalt. Die Hauptachse des Moleküls ist eine  $\text{C}_2$ -Achse. Es gibt keine  $\sigma_h$ - ( $\rightarrow$  v-Gruppe) bzw. zwei weitere  $\text{C}_2$ -Achsen senkrecht zur Hauptachse ( $\rightarrow$  C-Gruppe). Damit hat das Molekül  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. Die Iod-Fluor-Bindungen sind wie bei IF polar. Erneute Fluorierung führt zu Iodpentafluorid ( $\text{IF}_5$ ):



Bei Iodpentafluorid handelt es sich um eine stabile Verbindung. Nach *Gillespie* ist Iod ein  $\text{AX}_5\text{E}$ -System,  $d^2sp^3$ -hybridisiert und oktaedrisch koordiniert. Da aber eine Spitze des Oktaeders durch ein freies Elektronenpaar ersetzt ist, gibt es keine horizontale Spiegelebene und keine  $\text{C}_3$ -Achsen. Es verbleibt eine  $\text{C}_4$  als Hauptachse mit vier vertikalen Spiegelebenen  $\sigma_v$ . Das Molekül hat damit  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie. Entlang der Hauptachse des Moleküls besitzt das Molekül ein starkes Dipolmoment:  $\text{IF}_5$  ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von über  $100^\circ\text{C}$ . IF und  $\text{IF}_3$  haben möglicherweise ähnlich hohe Schmelz- und Siedepunkte, sie zersetzen sich aber vorher durch Disproportionierung:

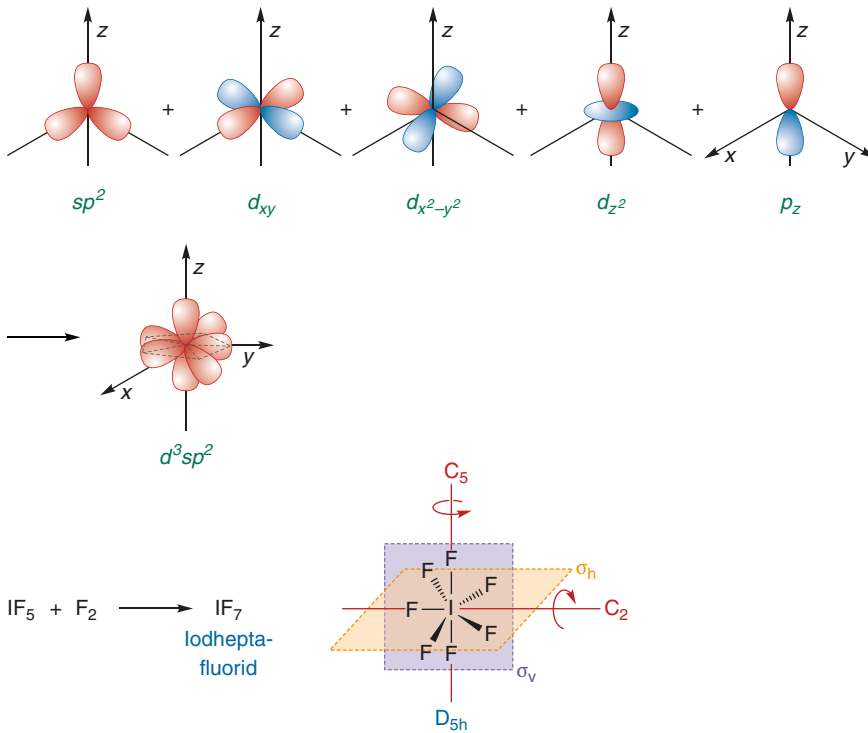


Erschöpfende Fluorierung von Iod führt zu Iodheptafluorid ( $\text{IF}_7$ ). Nach *Gillespie* handelt es sich hier um ein  $\text{AX}_7$ -System. Das Iodatombist also  $d^3sp^3$ -hybridisiert. Welches Koordinationspolyeder ergibt eine solche Orbitalkombination? Die Hybridisierung lässt sich in folgender Weise darstellen:

$$d^3sp^3 = sp^2 + d_{x^2-y^2} + d_{xy} + d_{z^2} + p_z$$

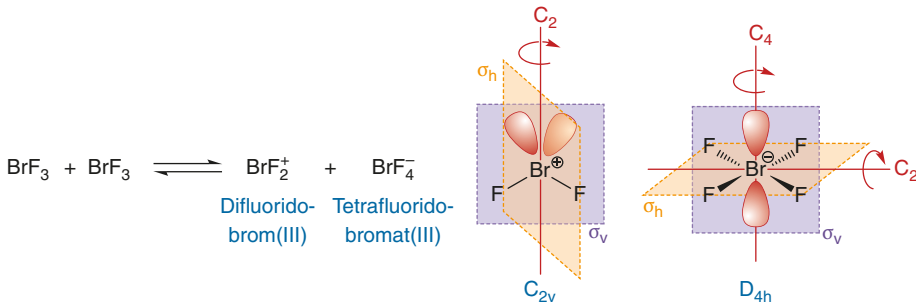
Die  $d_{z^2}$ - und  $p_z$ -Orbitale sind entlang der Hauptachse des Moleküls orientiert. Es verbleiben die Kombinationen  $sp^2 + d_{x^2-y^2} + d_{xy}$ . Das sind fünf Orbitale, die in der Hauptebene

des Moleküls orientiert liegen. Ordnen sich die Fluoratome so an, dass sie untereinander den größtmöglichen Abstand einnehmen, resultiert eine pentagonale Bipyramide:



Die Hauptachse des Moleküls ist eine fünfzählige Drehachse  $C_5$ . Das Molekül verfügt über eine horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$  ( $\rightarrow$  h-Gruppe) und über fünf  $C_2$  senkrecht zur Hauptachse ( $\rightarrow$  D-Gruppe). Die Molekülsymmetrie ist  $D_{5h}$ . Eine Konsequenz aus der relativ hohen Symmetrie von  $IF_7$  ist, dass sich alle Dipolmomente im Molekül weitgehend kompensieren. Das Molekül ist daher gasförmig, obwohl es schwerer ist als  $IF_5$ .

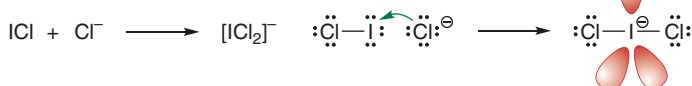
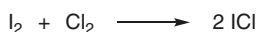
Von Brom existieren  $BrF$ ,  $BrF_3$  und  $BrF_5$ , aber kein  $BrF_7$ , da der geringe Radius von Brom im Vergleich zu Iod eine Anordnung von fünf Liganden in einer Ebene nicht mehr zulässt. Beim Element Chlor existieren  $ClF$ ,  $ClF_3$  und  $ClF_5$ .  $ClF$  ist ein farbloses Gas und gegenüber Disproportionierung stabil.  $BrF$  siedet bei  $20^\circ C$  und disproportioniert in der Gasphase. Die Trifluoride  $BrF_3$  und  $ClF_3$  sind stabile Verbindungen,  $BrF_3$  ist eine farblose Flüssigkeit die Autosolvolyse zeigt:





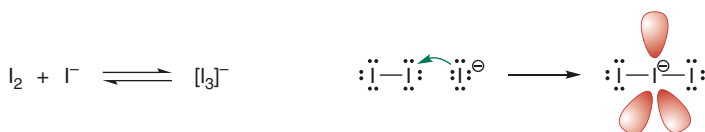
Die Autosolvolyseprodukten  $\text{BrF}_2^+$  (Difluoridobrom(III)) und  $\text{BrF}_4^-$  (Tetrafluoridobromat(III)) sind Beispiele für **Interhalogenkomplexe**. Das Bromatom ist im  $\text{BrF}_2^+$  als  $\text{AX}_2\text{E}_2$ -System  $sp^3$ -hybridisiert und strukturanalog zum Wassermolekül. Es hat daher  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. In  $\text{BrF}_4^-$  ist das Bromatom ein  $\text{AX}_4\text{E}_2$ -System,  $d^2sp^3$ -hybridisiert mit oktaedrischem Koordinationspolyeder. Die beiden freien Elektronenpaare nehmen den größtmöglichen Abstand ein und sind daher in *trans*-Stellung positioniert. Es entsteht ein quadratisch-planares Molekül. Die Hauptachse ist eine  $\text{C}_4$ -Achse. Weiterhin gibt es eine horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$  ( $\rightarrow$  h-Gruppe) und vier  $\text{C}_2$ -Achsen senkrecht zur Hauptachse ( $\rightarrow$  D-Gruppe). Die Molekülsymmetrie ist daher  $\text{D}_{4h}$ .  $\text{BrF}_3$  ist im begrenzten Umfang als nichtwässriges Lösemittel für Salze geeignet.

$\text{ClF}_3$  ist gasförmig und hat einen Siedepunkt von  $12^\circ\text{C}$ . Weitere Interhalogenkomplexe erhält man, wenn Iod mit dem nächstschwereren Halogen Chlor kombiniert wird. Setzt man Iod mit einer geringen Stoffmenge Chlor um, dann erhält man  $\text{ICl}$ . Iod kann auch in konzentrierter Salzsäure mit schwachen Oxidationsmitteln behandelt werden. Sind  $\text{Cl}^-$ -Ionen im Überschuss zugegen, dann bildet sich ein einfacher Interhalogenkomplex  $\text{ICl}_2^-$ :

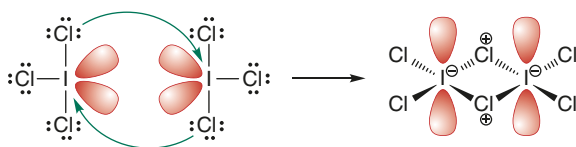


$\text{ICl}_2^-$  bildet sich, weil ein freies Elektronenpaar des Chlorid-Ions als Lewis-Base ein unbesetztes  $d$ -Orbital des Iods, mit dem es als Lewis-Säure reagieren kann, auffüllt. Das Iodatome ist nach *Gillespie* ein  $\text{AX}_2\text{E}_3$ -System und damit  $dsp^3$ -hybridisiert. Im Hybridisierungszustand wird das  $d_{z^2}$ -Orbital verwendet und man erhält ein trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder. Da nach den erweiterten Gillespie-Regeln die freien Elektronenpaare von Iod einen größeren Raumbedarf haben als der Substituent Chlor, sind alle drei Elektronenpaare in der trigonalen Ebene der Bipyramide angeordnet. Es resultiert ein lineares Molekül mit Zylindersymmetrie  $\text{D}_{\infty h}$ .

Elementares Iod ist in reinem Wasser so gut wie unlöslich. In konzentriertem  $\text{KI}$  steigt die Löslichkeit von Iod beträchtlich. Dies liegt an der Komplexbildungsreaktion, die zu  $\text{I}_3^-$  führt:

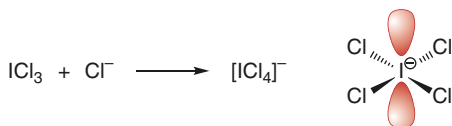


$\text{I}_3^-$  ist isoster und isoelektronisch zu  $\text{ICl}_2^-$ . Behandelt man Iod mit einem geringen Überschuss Chlor, so bildet sich  $\text{ICl}_3$ , das spontan zu  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  dimerisiert:



Die freien Elektronenpaare der  $\text{Cl}^-$ -Liganden reagieren beim  $\text{ICl}_3$ -Molekül als Lewis-Base, während die Iod-Zentralatome mit ihren leeren  $d$ -Orbitalen als Lewis-Säure agie-

ren. Es resultiert ein planares Molekül mit  $d^2sp^3$ -hybridisiertem Iod ( $AX_4E_2$ -System). Mit einem Überschuss an  $Cl^-$  entsteht schließlich der Interhalogenkomplex  $ICl_4^-$ , der isoster zum  $BrF_4^-$ -Ion ist:



$IBr_3$  oder  $BrCl_3$  können nicht dargestellt werden. Bei Interhalogenverbindungen existieren nur zweiatomige X–Y-Moleküle.

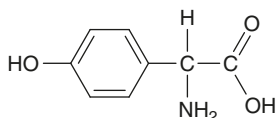
### Chlor, Brom, Iod – Bedeutung in Biologie und Medizin

Das Chlorid-Ion spielt für den Elektrolythaushalt innerhalb und außerhalb lebender Zellen eine zentrale Rolle. An der Entstehung von Membranpotenzialen in Sinnes- und Nervenzellen ist es ebenso beteiligt wie die unter den Alkalimetallen bereits besprochenen  $Na^+$ - und  $K^+$ -Ionen (► Kap. 5.1.2, Alkalimetalle – Bedeutung in Biologie und Medizin). Die Dämpfe von  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und in geringerem Maße auch von  $I_2$  sind wegen der oxidativen Wirkung der Halogene außerordentlich giftig. Ebenso giftig sind Halogenkohlenwasserstoffe wie beispielsweise Tetrachlormethan ( $CCl_4$ ) oder Chlorbenzol ( $C_6H_5Cl$ ). Nichtsubstituierte Kohlenwasserstoffe wie Benzin oder Toluol sind schwerlöslich in Wasser und führen zu einer schleichenden Schädigung von Mensch und Tier. Sie reichern sich in Membranen und hydrophoben (wasserabweisenden) Zonen an, von wo sie schwer wieder entfernt werden können. Aus diesem Grund existieren in der Leber bestimmte Enzyme, sogenannte Oxygenasen (z. B. Cytochrom-P-450), die solche Kohlenwasserstoffe mit Luftsauerstoff in Alkohole verwandeln, dadurch ihre Wasserlöslichkeit erhöhen und somit ihre Ausscheidung über die Niere ermöglichen:

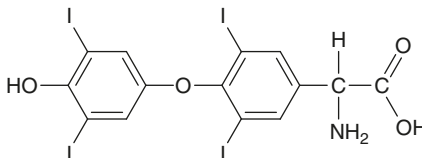


Geschieht dies mit Chlorkohlenwasserstoffen ( $RCl$ ), dann entstehen Hydroxyl- und Chlorradikale, die in der Umgebung des Stoffwechselgeschehens großen Schaden anrichten. Daher wirken Chloroform und  $CCl_4$  vor allem leberschädigend.

Iod ist in der Natur ein sehr seltenes Element. Es wird sowohl in Form von Iodid ( $I^-$ ) als auch in Form von Iodat ( $IO_3^-$ ) mit der Nahrung aufgenommen und von der Schilddrüse mit hoher Effizienz aus dem Blut gefiltert. In der Schilddrüse wird es benötigt, um das Stoffwechselhormon Thyroxin, ein Derivat der Aminosäure Tyrosin aufzubauen:



Thyrosin



Thyroxin

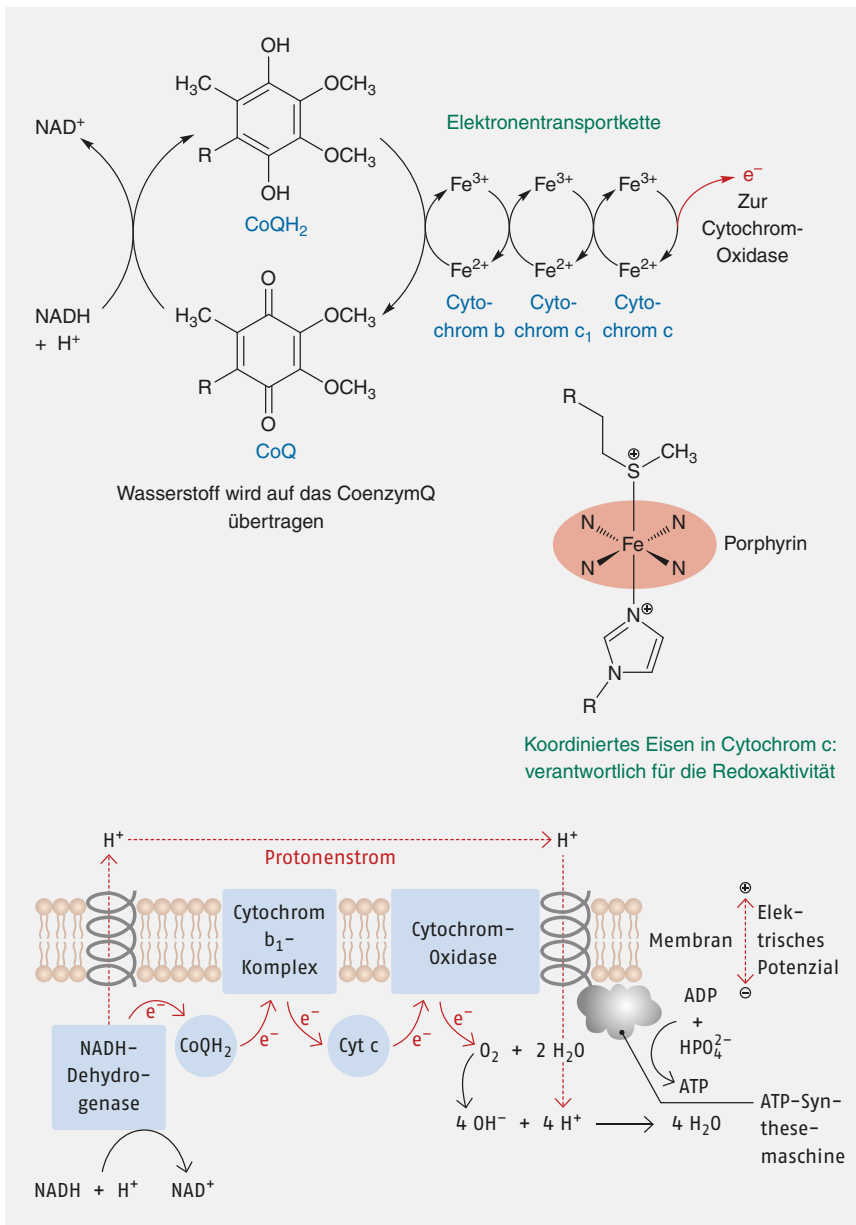
Thyroxin steigert alle oxidativen Prozesse innerhalb der Zelle und führt zu einer Erhöhung des Energieumsatzes eines Lebewesens. Patienten mit einer Schilddrüsenunterfunktion (Hypothyreose) benötigen in der Regel eine lebenslange Hormonersatztherapie.

### Eisen – Bedeutung in Biologie und Medizin

Von den Übergangsmetallen ist Eisen durch das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System mit Abstand das physiologisch vielseitigste und bedeutsamste Element. Es zählt zu den wichtigen Spurenelementen. Eisen befindet sich im aktiven Zentrum von Ferredoxinen und Cytochromen. Dabei handelt es sich um redoxaktive Enzyme, die entweder an der Atmungskette beteiligt sind oder als Oxygenasen bei der Ausscheidung unerwünschter Substanzen helfen. Die wichtigste Funktion ist jedoch die Sauerstoffspeicherung und der Sauerstofftransport im Blut von Mensch und Tier. Mit der Nahrung aufgenommenes Eisen wird in Ferritin gespeichert. Ferritin ist ein Proteinkomplex, das im Kern aus Eisenhydroxid und Eisenphosphat besteht und von einer kugelförmigen Polypeptidschale umgeben ist. Eisen kann reversibel in Ferritin eingelagert und wieder entnommen werden. Sauerstofftransport und Sauerstoffspeicherung im Blut werden vom Molekül Hämoglobin geleistet. Da Blut zum größten Teil aus Wasser besteht und Sauerstoff bei einer Temperatur von  $37^\circ\text{C}$  in Wasser nicht gut löslich ist, benötigen warmblütige Lebewesen einen effektiven Sauerstoffspeicher. Dazu werden mehrere, in Wasser nicht gut lösliche Hämin-Einheiten (s. oben, Eisen-Chelat-Komplexe) an ein kugelförmiges, wasserlösliches Protein (Globulin) gebunden. So entstehen die Hämin-Globuline oder kurz Hämoglobin. Die rote Farbe des Hämins ist verantwortlich für die rote Farbe des Blutes. An die Hämin-Einheit kann Sauerstoff reversibel gebunden werden. Sehr vereinfacht ausgedrückt kann man sagen, dass das Blut so viel Sauerstoff aufnehmen kann, wie Hämin im Blut vorhanden ist. Im Myoglobin ist eine Hämin-Einheit an ein anderes Protein gebunden, sie funktioniert aber in der gleichen Weise. Myoglobin wirkt als Sauerstoffspeicher in den Muskelzellen.

Aus ► Kap. 5.1.1.1 (Wasserstoff – Bedeutung in Biologie und Medizin) ist bekannt, dass aerobe Lebewesen Traubenzucker (Glucose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) bis zu Kohlendioxid und Wasser abbauen. Dabei wird der Zucker in zwei Reaktionsketten, der Glykolyse (Spaltung des Zuckers in zwei Moleküle aktivierte Essigsäure und  $2\text{CO}_2$ ) und dem Citronensäurezyklus (Zerlegung der Essigsäure in  $\text{CO}_2$  und wasserlöslichen Wasserstoff), letztlich zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  (in Form von  $\text{NADH} + \text{H}^+$ ) zerlegt. Der größte Teil der Energie wird dann durch die Umsetzung von  $\text{NADH} + \text{H}^+$  mit Luftsauerstoff gewonnen. Dabei wird der Wasserstoff auf ein redoxaktives Coenzym (CoQ) übertragen; von dort werden die Elektronen über eine Kette verschiedener Cytochrome weitergereicht, wodurch sie schrittweise an Energie verlieren. Diese sogenannte Elektronentransportkette wird als **Endoxidation** bezeichnet und gilt als einer der wichtigsten Prozesse der gesamten Atmung. An ihrem Ende steht die Reduktion von Luftsauerstoff zu Wasser. ● Abb. 7.39 veranschaulicht die wichtigsten Prozesse.

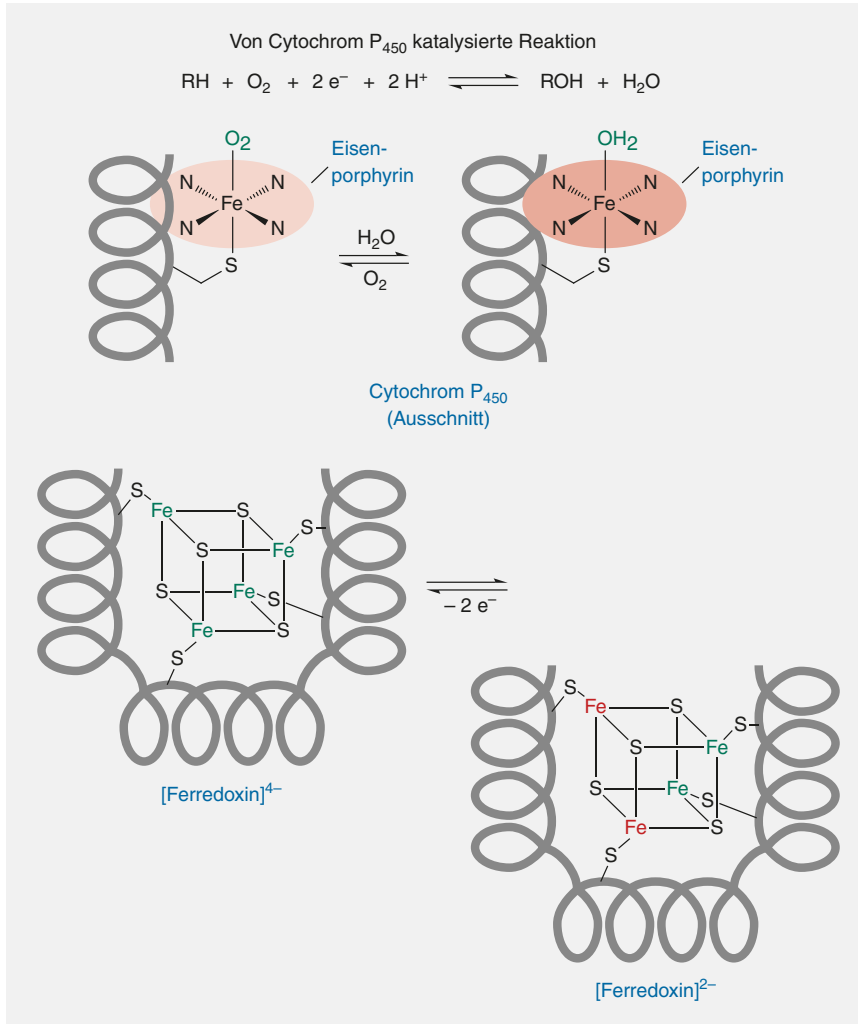
Der Elektronentransport findet innerhalb und entlang einer Membran statt. Die bei der Wasserstoffoxidation entstehenden Protonen werden außerhalb der Membran freigesetzt, während der Sauerstoff innerhalb der Membran reduziert wird. Zwischen der Säure außerhalb und dem Hydroxid innerhalb der Membran entsteht ein elektrisches Potenzial. Die Membran wirkt dabei wie eine aufgeladene Batterie. Die Protonen werden dann durch einen Kanal geschleust. Der so entstehende elektrische Protonenstrom treibt durch Deformation benachbarter Proteine einen Enzymkomplex an, der kontinuierlich ATP (Adenosintriphosphat), einen universellen Energieträger, synthetisiert („ATP-Synthesemaschine“).



• **Abb. 7.39** Elektronentransportkette der Endoxidation (Ausschnitt): Die ATP-Synthese wird durch den Protonenstrom angetrieben.

Die Cytochrome sind Eisen-Porphyrin-Komplexe und im Aufbau dem Häm in sehr ähnlich. Zur Enzymgruppe der Cytochrome gehört auch Cytochrom  $\text{P}_{450}$ , ein Enzym, das Sauerstoff auf unpolare Moleküle überträgt. Werden zum Beispiel unpolare Kohlenwasserstoffe RH über die Nahrung aufgenommen, so lagern sich diese in den unpolaren Membranen ab. Ihre Anreicherung kann zu einer Schädigung von Zellstrukturen führen. Solche Moleküle

müssen in wasserlösliche Formen überführt werden, damit sie über die Niere ausgeschieden werden können. Diese Arbeit erledigen sogenannte Oxygenasen, beispielsweise auch Cytochrom P<sub>450</sub>. Die Wirkungsweise ist in **Abb. 7.40** dargestellt.



**Abb. 7.40** Cytochrom P<sub>450</sub>: Wirkungsweise unter Beteiligung eines Eisen-Schwefel-Enzyms der Ferredoxin-Gruppe. Die Eisenporphyringruppe ermöglicht die Redoxreaktion. Die Elektronen stammen aus dem Eisen-Schwefel-Cluster.

Für den Redoxprozess sind noch zwei Elektronen nötig, die aus Eisen-Schwefel-Cluster-Enzymen stammen. Sie weisen die Strukturen auf, die bereits bei den Eisen-Chelat-Komplexen besprochen wurden. Solche redoxaktiven Eisen-Schwefel-Enzyme werden Ferredoxine genannt. Zu diesem Typ gehört auch die Aconitase, die im Citronensäurezyklus die Isomerisierung von Citronensäure zu Isocitronensäure katalysiert. Sie enthält einen Eisen-Schwefel-Cluster vom 4-Fe-Typ. Die Eisen-Ionen wirken bei diesem Prozess jedoch nicht als Reduktionsmittel, sondern als Lewis-Säure.

# 8 Kernchemie

## 8.1 Zusammensetzung des Atomkerns

### 8.1.1 Elemente und Isotope

Wie bereits in ►Kap. 1 dargestellt, besteht ein Atom aus drei Arten von **Elementarteilchen**: Protonen, Neutronen und Elektronen. Die Protonen und Neutronen bauen den Atomkern auf, die Elektronen bewegen sich in der Atomhülle. Protonen und Neutronen haben ein Gewicht von ungefähr 1 g/mol. Sie werden als schwere Elementarteilchen, als **Barionen** bezeichnet. Das Elektron ist ein leichtes Elementarteilchen. Sein Gewicht beträgt etwa 1/1820 einer Atommasseneinheit. Es wird als **Lepton** bezeichnet. Protonen sind elektrisch positiv geladen, ihre Anzahl gibt die Kernladungszahl  $Z$  an. Von der Kernladungszahl hängt es ab, zu welchem Element ein Atomkern gehört. Alle Atomkerne, die nur ein Proton im Kern enthalten, zählen zum Element Wasserstoff. Alle Atomkerne, die zwei Protonen im Kern enthalten, bilden das Element Helium. Alle Atomkerne, die drei Protonen im Kern enthalten, gehören zum Element Lithium usw. Nun sind aber die Wasserstoff-, Helium- oder Lithiumkerne nicht einheitlich. Sie können eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen enthalten. Protonen und Neutronen sind zusammen die Kernteilchen bzw. **Nukleonen**. Die wenigsten Elemente sind aus einheitlichen Atomkernen aufgebaut, und diese beziehen sich dann auch nur auf natürliche Proben. Ein Atomkern definierter Protonen- und Neutronenzusammensetzung wird **Nuklid** genannt. Haben verschiedene Nuklide eine einheitliche Protonenzahl  $Z$ , aber dann notwendigerweise verschiedene Neutronenzahlen  $N$ , so sind diese Nuklide **Isotope** eines Elements. ■ Tab. 8.1 listet die verschiedenen Isotope von Wasserstoff, Helium und Lithium auf.

■ **Tab. 8.1** Isotope der drei leichtesten Elemente im PSE

Kernladungszahl	Element	Isotop (1)	Isotop (2)	Isotop (3)
1	Wasserstoff	$^1_1\text{H}$	$^2_1\text{H}$	$^3_1\text{H}$
2	Helium	$^3_2\text{He}$	$^4_2\text{He}$	$^6_2\text{He}$
3	Lithium	$^6_3\text{Li}$	$^7_3\text{Li}$	$^8_3\text{Li}$

Ein Nuklid wird mit  ${}^M_Z\text{X}$  angegeben. Dabei ist  $M$  die Massezahl, sie gibt die Gesamtzahl der Nukleonen an.  $Z$  ist die Kernladungszahl, die das Element  $\text{X}$  definiert. Die Zahl der Neutronen errechnet sich dann aus der Differenz von  $M$  und  $Z$ :

$$N = M - Z$$

Gleichung 8.1

Die Wasserstoffisotope haben eigene Namen bekommen. Das Wasserstoffisotop, dessen Atomkern aus einem Proton besteht, der normale Wasserstoff, wird nur kurz  ${}^1\text{H}$  genannt. Das  ${}^2\text{H}$ -Isotop wird als Deuterium, das  ${}^3\text{H}$ -Isotop als Tritium bezeichnet. Tritium ist nicht stabil und zerfällt in ein anderes Nuklid. Solche Nuklide sind **radioaktiv**. Die Atome verschiedener Isotope haben dabei alle exakt dieselben chemischen Eigenschaften, da diese von der Struktur der Atomhülle und nicht von der Masse der Atome abhängen. Lediglich in der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen können sich aufgrund der verschiedenen Massen kleine Unterschiede ergeben.

### 8.1.2 Was hält die Nukleonen im Atomkern zusammen?

Wie ist es möglich, dass  $Z$  Protonen in einem Atomkern in nächster Nachbarschaft zusammenbleiben können, wenn sie sich aufgrund ihrer gleichnamigen positiven Ladung abstoßen müssen? Die Frage ist sehr wichtig und weniger leicht zu beantworten, als man denkt. Die Physik kennt vier Grundkräfte:

- Gravitation,
- elektromagnetische Kraft,
- schwache Wechselwirkung,
- starke Wechselwirkung.

Die Gravitation ist eine Kraft, mit der sich Massen gegenseitig anziehen. Die Gravitation hält die Erde auf ihrer Umlaufbahn um die Sonne. Sie sorgt auch dafür, dass Gegenstände immer auf den Boden fallen und nicht in Richtung Himmel beschleunigt werden.

Dass Elektrizität und Magnetismus voneinander abhängen, wurde von dem Hufschmied und späteren Laborangestellten *Faraday* ebenso erkannt wie von dem Mathematikprofessor *Maxwell*. Die elektromagnetische Kraft ist dafür verantwortlich, dass die Elektronen in der Nähe des Atomkerns bleiben und dass alle Verbindungen, die in vorangegangenen Kapiteln aufgeführt wurden, überhaupt existieren. Die schwache Wechselwirkung spielt eine Rolle beim radioaktiven Zerfall (siehe später). Die starke Wechselwirkung hält die Nukleonen im Atomkern zusammen. Sie beantwortet die zu Beginn von ►Kap. 8.1.2 gestellte Frage. Physiker versuchen schon seit einigen Jahrzehnten, alle vier Grundkräfte der Physik aus einem Prinzip heraus zu erklären. Vor einigen Jahren gelang es, die elektromagnetische Kraft mit der schwachen Wechselwirkung über eine Gleichung zu verknüpfen. Dafür wurde ein Nobelpreis vergeben. Gelingt es, alle vier Grundkräfte in einer Gleichung miteinander zu verknüpfen, dann wäre dies die seit etwa dem Jahr 1900 gesuchte Weltformel.

Die starke Wechselwirkung erzeugt Kernkräfte, die Protonen und Neutronen im Atomkern zusammenhalten. Wie man sich ihre Entstehung anschaulich vorzustellen hat, darüber gibt es Theorien, für die man aber die Strukturen von Protonen und Neutronen diskutieren muss. In diesem Buch soll es bei einer phänomenologischen Betrachtung belassen werden.

Die Kernkräfte sind um viele Größenordnungen stärker als die elektrostatische Abstoßung der Protonen. Sie wirken aber nur auf sehr kurze Distanz. Eine vereinfachte Vorstellung ist, dass Kernkräfte erst wirksam werden, wenn sich die Nukleonen gegenseitig berühren. Dabei bleiben sie innerhalb des Atomkerns beweglich. Der ganze Atomkern verhält sich dann wie ein Flüssigkeitstropfen mit den Nukleonen als Flüssigkeitsteilchen (Tröpfchenmodell des Atomkerns).

### 8.1.3 Stabilität von Nukliden

Wie stark die Nukleonen in einem Atomkern zusammenhalten, ist in jedem Nuklid unterschiedlich. Einen ersten Eindruck über die unterschiedliche Stabilität verschiedener Isotope gibt die Häufigkeit, mit der sie in der Natur auftreten. Vom Element Kohlenstoff gibt es beispielsweise drei Isotope. Eine natürliche Probe Graphit besteht zu 98,8 % aus  $^{12}_6\text{C}$ , zu 1,1 % aus  $^{13}_6\text{C}$  und zu 0,1 % aus dem radioaktiven Nuklid  $^{14}_6\text{C}$ . Daraus kann man schließen, dass  $^{12}_6\text{C}$  mit Abstand den stabilsten Atomkern besitzt, gefolgt von  $^{13}_6\text{C}$ .  $^{14}_6\text{C}$  hat das instabilste Nuklid, was sich auch an seiner radioaktiven Eigenschaft zeigt. Die Häufigkeiten unterschiedlicher Isotope eines Elements sind eine Ursache, warum bei den Molmassen der einzelnen Elemente stets gebrochene Zahlen gefunden werden. So beträgt die durchschnittliche Molmasse von Kohlenstoff:

$$M_{\text{C}} = 0,988 M_{^{12}\text{C}} + 0,011 M_{^{13}\text{C}} + 0,001 M_{^{14}\text{C}} \cong 0,98 \cdot 12 + 0,011 \cdot 13 + 0,001 \cdot 14 = 12,013$$

Die berechnete Molmasse stimmt nicht exakt, da die Nuklide von  $^{13}\text{C}$  und  $^{14}\text{C}$  etwas leichter als angenommen sind.

Natürliches Chlor hat eine Molmasse von 35,45 g/mol. Es gibt zwei Chlorisotope:  $^{35}_{17}\text{Cl}$  und  $^{37}_{17}\text{Cl}$ . Aus der Molmasse von Chlor kann die Häufigkeiten beider Isotope berechnet werden. Die Häufigkeit von  $^{35}\text{Cl}$  ist  $x$ , die von  $^{37}\text{Cl}$  ist dann  $1-x$ , da Summe der Häufigkeiten beider Isotope immer 100 % ergeben muss. Es gilt daher:

$$x \cdot M_{^{35}\text{Cl}} + (1-x) \cdot M_{^{37}\text{Cl}} = M_{\text{Cl}} \rightarrow x = \frac{M_{^{37}\text{Cl}} - M_{\text{Cl}}}{M_{^{37}\text{Cl}} - M_{^{35}\text{Cl}}} \quad \text{Gleichung 8.2}$$

$$= \frac{37 - 35,45}{37 - 35} = 0,775$$

Natürliches Chlor besteht also zu 77,5 % aus  $^{35}\text{Cl}$ -Atomen und zu 22,5 % aus  $^{37}\text{Cl}$ -Atomen.  $^{35}\text{Cl}$  ist stabiler als  $^{37}\text{Cl}$ .

Es gibt aber noch eine viel exaktere Methode, die Stabilität von Nukliden zu bestimmen. Diese beruht auf der exakten Massenbestimmung der Atomkerne: Protonen und Neutronen sowie die stabilen  $^4\text{He}$ -Kerne besitzen die in ■ Tab. 8.2 aufgeführten Massen.

Es zeigt sich, dass die Neutronen etwas schwerer sind als die Protonen. Viel wichtiger ist jedoch, dass ein Atomkern des Heliumnuklids  $^4_2\text{He}$ , das aus 2 Protonen und 2 Neutronen besteht, leichter ist, als die Summe der Nukleonenmassen erwarten lässt eine Beobachtung, die man an allen Nukliden machen kann. Dieser Effekt wird als **Massendefekt** bezeichnet. Bei  $^4\text{He}$  beträgt der Massendefekt  $4,031883 - 4,002603 = 0,02928$  g/mol oder  $0,048621 \cdot 10^{-27}$  kg. Spannender ist aber der Massendefekt pro Nukleon.  $^4\text{He}$  besteht aus vier Nukleonen. Der Massendefekt pro Nukleon ist also  $0,02928 \div 4 = 0,00732$  g/mol oder  $0,01215525 \cdot 10^{-27}$  kg. Je größer der Massendefekt pro Nukleon ist, umso stabiler ist das Nuklid. Warum ist das so?



■ **Tab. 8.2** Vergleich der Massen von Protonen, Neutronen,  ${}^4\text{He}$  (theoretisch) und  ${}^4\text{He}$  (gemessen)

Element/Teilchen	Masse /g·mol <sup>-1</sup>	Masse /kg
Proton	1,0072765	$1,6726458 \cdot 10^{-27}$
Neutron	1,0086650	$1,6749543 \cdot 10^{-27}$
$2 \text{ H}^+ + 2 \text{ n}^0 = {}^4\text{He}$ (theoretisch)	4,031883	$6,6952056 \cdot 10^{-27}$
${}^4\text{He}$ (gemessen)	4,002603	$6,6465846 \cdot 10^{-27}$

Um das Jahr 1900 fand ein Patentamtsangestellter aus der Schweiz (*Albert Einstein*) heraus, dass Masse als „gefrorene“ Energie aufgefasst werden kann. Immer wenn ein System Energie abgibt, wird es etwas leichter. Nimmt es Energie auf, dann wird es schwerer. Dieser Zusammenhang ist gegeben durch:

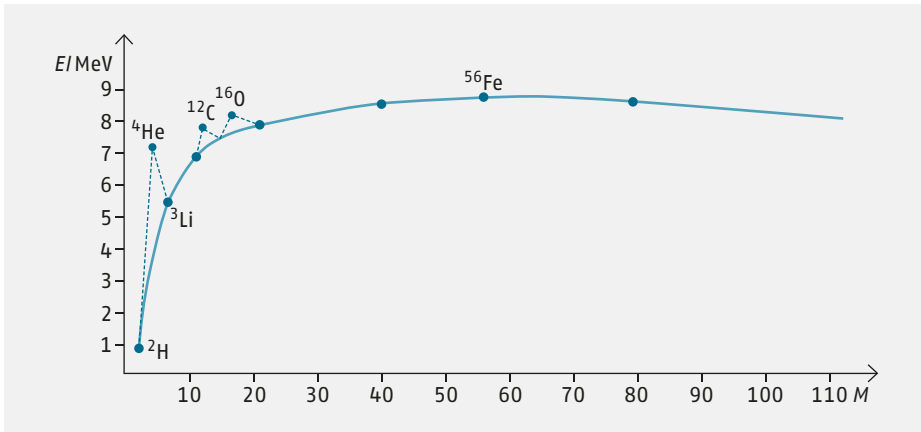
$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \text{ mit der Lichtgeschwindigkeit } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad \text{Gleichung 8.3}$$

Wird in Gleichung 8.3 der Massendefekt für  $\Delta m$  in Kilogramm eingesetzt, dann ist  $\Delta E$  die Kernbindungsenergie pro Nukleon in Joule, für das  ${}^4\text{He}$ -Isotop gilt dann:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 0,01215525 \cdot 10^{-27} \cdot 9 \cdot 10^{16} \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = 0,109 \cdot 10^{-11} \text{ J} = 0,109 \cdot 10^{-14} \text{ kJ}$$

Bildet sich ein einziger  ${}^4\text{He}$ -Atomkern aus 2 Protonen und 2 Neutronen, dann wird eine Energie von  $4 \cdot \Delta E = 0,436 \cdot 10^{-14} \text{ kJ}$  freigesetzt. Dies scheint unscheinbar wenig zu sein. Bildet sich aber 1 mol Helium aus den Nukleonen (dieses wiegt genau 4 g und enthält  $6,022 \cdot 10^{23}$  Heliumatome), dann beträgt die freiwerdende Energie  $0,436 \cdot 6,022 \cdot 10^{-14+23} = 2,62 \cdot 10^9 \text{ kJ/mol}$ , also 2,62 Milliarden kJ/mol, und das ist sehr, sehr viel. Je fester die Protonen und Neutronen im Atomkern zusammenhalten, umso mehr Energie wird freigesetzt, wenn sich der Atomkern aus seinen Bestandteilen bildet. Somit ist die Kernbindungsenergie pro Nukleon ein exaktes Maß für die Stabilität des Kerns und die Stärke der Bindungen zwischen den Kernteilchen. Abb. 8.1 zeigt den Verlauf der Kernbindungsenergie pro Nukleon in Abhängigkeit von der Massezahl der Nuklide. Es sind dabei nur die stabilsten Nuklide eines Elements berücksichtigt.

Abb. 8.1 zeigt, dass die Nuklide bei der Molmasse von Eisen ein Stabilitätsmaximum durchlaufen. Darüber hinaus gibt es einige Nuklide, die im Vergleich zu ihrer Umgebung auffallend hohe Stabilitäten zeigen und über der „Normalkurve“ angeordnet sind. Es sind dies die Nuklide  ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{12}_6\text{C}$  und  ${}^{16}_8\text{O}$ . Verbinden sich leichte Atomkerne zu mittelschweren Atomkernen, spricht man von einer **Kernfusion**. Solche Prozesse laufen im Inneren von Sternen ab und erzeugen große Mengen an Energie. Wenn sich im Kosmos große Gas- und Staubwolken begegnen, dann ziehen sie sich aufgrund ihrer Gravitation an. Es kommt zu einer adiabatischen Kompression (► Kap. 4.4), die dazu führt, dass sich die Materiewolke zu einer heißen Kugel von großer Dichte zusammenballt. Im Inneren eines solchen Systems wird durch Kernverschmelzungen Energie produziert. Es entsteht ein leuchtender Stern, der ständig Licht und Wärme in die Umgebung abstrahlt. Dieser Energiefluss treibt die Materie im Stern auseinander, während die Gravitation die Masse zusammenhält. Gravitation und Kernfusion halten sich das Gleichgewicht, der Stern bleibt viele Millionen bis Milliarden Jahre stabil. Ein Stern kann aber Atomkerne nur bis zur Masse von Eisen verschmelzen, um daraus Energie zu gewinnen. Kernverschmelzungen,



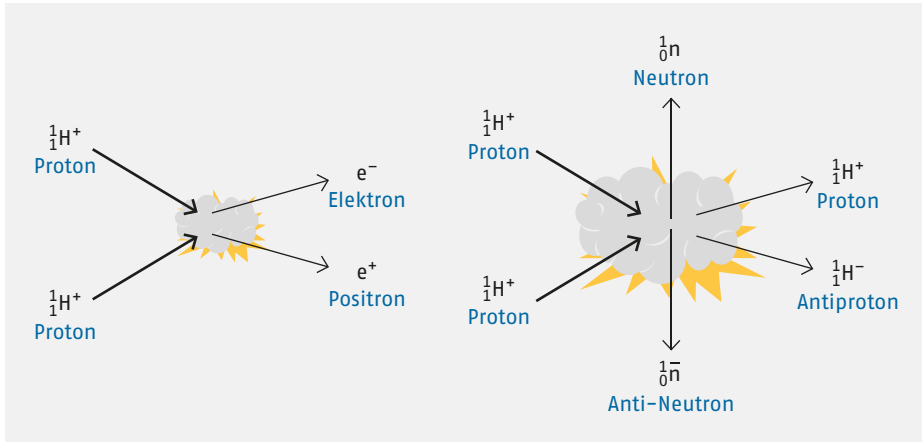
• Abb. 8.1 Kernbindungsenergie pro Nukleon in Abhängigkeit von der Molmasse des Elements

bei denen schwerere Kerne entstehen, sind endotherm und verbrauchen Energie. Sind alle Elemente in Eisen überführt, dann wird die Gravitation den Stern zusammenfallen lassen. Es kommt noch einmal zu einer Freisetzung großer Mengen an Energie, die die schweren Elemente entstehen lässt. Die äußere Hülle des Sterns wird dabei in den Welt- raum hinausgeschleudert, der innere Kern verdichtet sich zu einem Neutronenstern oder zu einem **schwarzen Loch**. Das so beschriebene Sterben eines Sterns bezeichnet man als **Supernova**. Alle Elemente schwerer als Eisen sind bei einer solchen Supernova entstanden. Eisen ist dabei in Planeten und Meteoriten das häufigste Element. Die Erde besteht zum größten Teil aus Eisen, das sich aber im inneren Erdkern befindet. Dieser hat eine so hohe Temperatur, dass das Eisen im Erdkern flüssig ist und durch die Rotation der Erde ein Magnetfeld erzeugt. Das Magnetfeld schützt vor aggressiver Strahlung aus dem Welt- raum. Zerbrechen die Kerne schwerer Elemente in Kerne leichterer Elemente, dann wird ebenfalls Energie freigesetzt. Man spricht von Kernspaltung. Diese kann künstlich erzeugt werden und bildet die Grundlage für Kernwaffen und Kernkraftwerke. In der Natur findet die Spaltung von Uran in mittelschwere Elemente im flüssigen Eisen unseres Erdkerns statt und hilft dort, diesen warm zu halten.

## 8.2 Materie und Antimaterie

### 8.2.1 Entstehung von Materie und Antimaterie

In großen Teilchenbeschleunigern können Elementarteilchen durch elektrische und magnetische Felder beschleunigt werden. Hierzu benutzt man Ringbeschleuniger, in denen die Elementarteilchen auf kreisförmige Bahnen durch die Anlagen geschickt werden. Bei jedem Umlauf steigt ihre Geschwindigkeit, bis sie fast Lichtgeschwindigkeit erreichen. Dabei nimmt ihre Energie nicht mehr über ihre Geschwindigkeit, sondern über ihre Masse zu. Nach • Gleichung 8.2 werden die Teilchen dann nach jedem Umlauf immer schwerer. Solche Experimente lassen sich mit Elektronen, Protonen und auch mit Atomkernen durchführen. Haben die Teilchenstrahlen große Energiemengen aufgenommen, dann lässt man die Teilchen zusammenstoßen. So entstehen auf sehr kleinem Raum



• Abb. 8.2 Entstehung von Materie und Antimaterie nach der Kollision beschleunigter Elementarteilchen

sehr hohe Energiedichten, die dazu führen, dass Energie zu Masse kondensiert und neue Teilchen entstehen. Bei einem solchen Teilchenzusammenstoß werden immer Teilchenpaare aus Teilchen und Antiteilchen erzeugt. Nach • Gleichung 8.3 hängt es von der Energiedichte ab, welche Teilchenart entsteht:

$$\Delta m = \Delta E/c^2$$

### 8.2.2 Erzeugung unterschiedlicher Teilchenpaare

Ist  $\Delta E$  noch relativ klein, dann können ein Elektron und ein Positron entstehen. Ein Positron ist ein Elementarteilchen, das genau die gleichen Eigenschaften wie ein Elektron besitzt. Es zählt wie das Elektron zu den Leptonen. Im Gegensatz zum Elektron trägt es aber eine positive elektrische Ladung. Bei höherer Energie können entweder ein Proton und ein Anti-Proton oder ein Neutron und ein Anti-Neutron entstehen. Ein Anti-Proton hat genau die gleiche Masse wie ein Proton, aber eine negative Elementarladung. Ein Neutron und ein Anti-Neutron unterscheiden sich zunächst nicht. Sowohl das Anti-Proton als auch das Anti-Neutron gehören zu den Barionen. In • Abb. 8.2 ist die Entstehung von Antimaterie durch die Energie von Teilchenzusammenstößen gezeigt.

Ein Anti-Proton kann nun ein Positron einfangen und es entsteht ein Atom Anti-Wasserstoff. Es hat sich Antimaterie gebildet. Antimaterie sollte wie Materie das gleiche chemische Verhalten aufweisen. Es wäre ein sehr spannendes Forschungsfeld, nach Unterschieden zu suchen. Dabei gibt nur leider ein kleines praktisches Problem: Begegnen sich Materie- und Antimaterie-Teilchen, so vernichten sich beide gegenseitig unter Abgabe von Strahlungsenergie. Die Frequenz der dabei abgegebenen Strahlung hängt nach • Gleichung 8.2 von der Masse des reagierenden Teilchen-Antiteilchen-Paars ab:

$$e^- + e^+ \longrightarrow 2 \, h\nu(e) \quad H^+ + H^- \longrightarrow 2 \, h\nu(H) \quad n + \bar{n} \longrightarrow 2 \, h\nu(n)$$

Auf diese Weise können auch Neutronen und Anti-Neutronen voneinander unterschieden werden. Beide vernichten sich unter Abgabe von Strahlung. Dabei gilt aufgrund von **• Gleichung 8.3:**

$$h \cdot \nu_{(e)} = \Delta m_{(e)} \cdot c^2 \text{ (Elektron)}, h \cdot \nu_{(H)} = \Delta m_{(H)} \cdot c^2 \text{ (Proton)} \text{ und } h \cdot \nu_{(n)} = \Delta m_{(n)} \cdot c^2 \text{ (Neutron)}$$

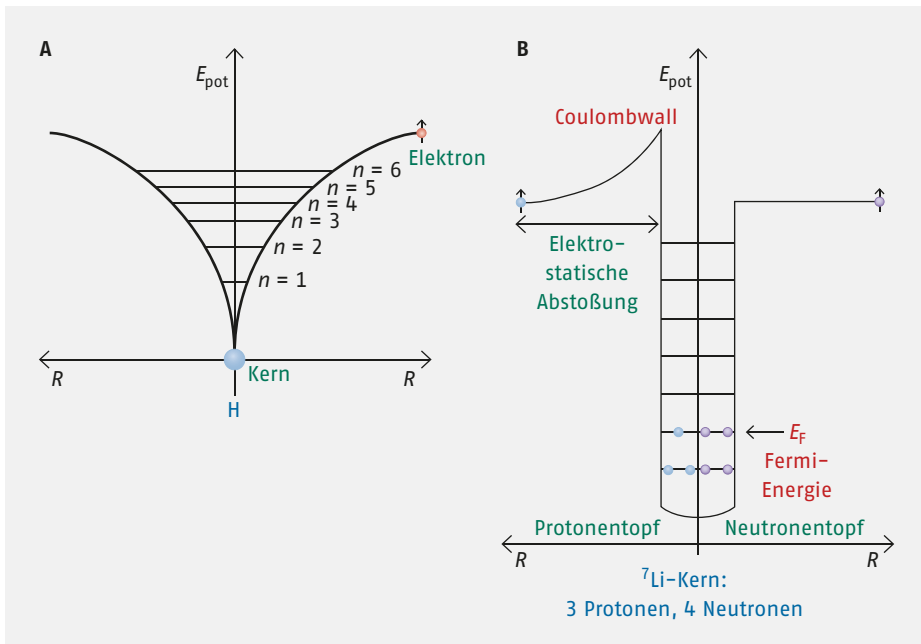
Die gesamte im Universum beobachtbare Materie muss beim Urknall entstanden sein. Da Materie aber immer zusammen mit Antimaterie entsteht, stellt sich die Frage, wo die ganze Antimaterie geblieben ist. Gibt es an einem weit entfernten Ort im Universum eventuell eine komplementäre Antimaterie-Welt?

In der modernen Physik hat sich die Meinung durchgesetzt, dass bei der Kondensation von Energie zu Materie eine kleine Asymmetrie zu Gunsten unserer Materie besteht. Beim Urknall entstand ein kleiner Überschuss an Materie, der nicht durch Antimaterie vernichtet werden konnte, sodass heute der Kosmos aus Materie besteht.

### 8.3 Nukleonen im Potenzialtopf

In ►Kap. 2.5.1 wurde das Wasserstoffatom in einem Potenzialdiagramm (**• Abb. 8.3 A**) dargestellt. Dabei wurde die potenzielle Energie eines Elektrons in Abhängigkeit vom Kernabstand in einer Funktion beschrieben. In dieses Diagramm konnten dann die Quantenenergien des Elektrons eingetragen werden, da das Elektron mithilfe der Quantenmechanik beschrieben werden kann. Die Kraft, die das Elektron in der Nähe des Kerns hält, ist die elektrostatische Anziehung, also die Coulomb-Kraft. Eine ähnliche Beschreibung kann für den Atomkern vorgenommen werden. Dort werden die Nukleonen durch die starke Wechselwirkung zusammengehalten. In einem Radius, der ungefähr dem des Atomkerns entspricht, sinkt die potenzielle Energie der Nukleonen sehr stark, weil die Kernkräfte wirksam werden. Diese Potenzialverteilung wird sowohl für Neutronen als auch für Protonen als Potenzialtopf bezeichnet. Bringt man ein Nukleon auf einen Abstand, bei dem es den Atomkern nicht mehr berührt, dann hören die Kernkräfte auf zu wirken, da sie ja nur wirksam sind, solange die Nukleonen untereinander einen sehr kleinen Abstand haben. Dabei durchläuft die potenzielle Energie des Nukleons ein Maximum, das als Coulomb-Wall bezeichnet wird (**• Abb. 8.3 B**). Erhöht man den Abstand weiter, wird ein Proton an Potenzial verlieren, weil die elektrostatische Abstoßung wirkt. Ein Neutron wird sein Potenzialniveau beibehalten, da keine elektrostatische Kraft auf das Neutron wirksam wird. Im Gegensatz zu Protonen stellt sich den Neutronen kein Coulomb-Wall entgegen. Da sowohl Protonen als auch Neutronen quantenmechanische Teilchen sind, existieren im Potenzialtopf für beide Nukleonen, wie für Elektronen im Wasserstoffatom, diskrete Energieniveaus.

Wie die Elektronen haben auch Protonen und Neutronen einen Spin. Vereinfacht vorgestellt, drehen sich die Nukleonen um ihre eigene Achse und erzeugen dabei ein Magnetfeld. Nach den Gesetzen der Elektrodynamik erzeugen bewegte Ladungen immer Magnetfelder, daher muss das positiv geladene Proton ein Magnetfeld zwingend besitzen. Beim elektrisch neutralen Neutron überrascht es etwas, dass auch dieses Nukleon magnetisch ist. Sehr vereinfacht betrachtet, ist ein Neutron eine Kombination von Proton und Elektron. Es ist also geladen, positive und negative Ladung kompensieren sich, nicht aber die aus ihnen hervorgehenden Magnetfelder. Da sowohl Neutronen als auch Protonen

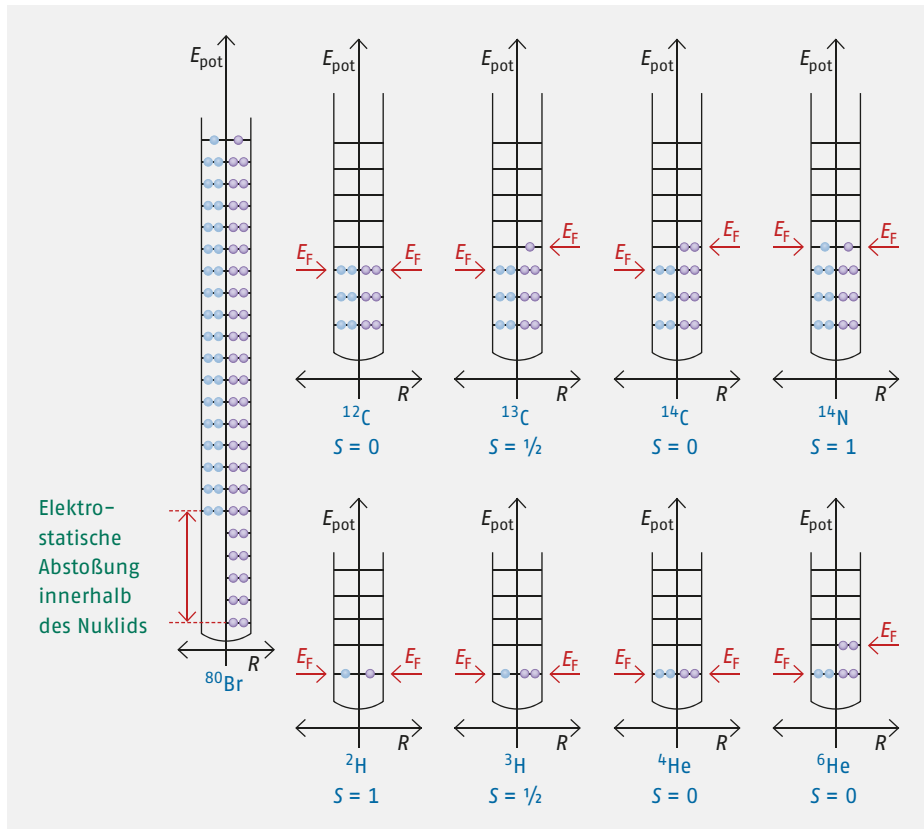


• Abb. 8.3 Potenzialdiagramme: für das Wasserstoffatom (A) und für die Protonen und Neutronen des  ${}^7\text{Li}$ -Atoms (B)

Fermionen sind, können nur zwei Teilchen mit antiparallelem Spin ein Quantenniveau im Atomkern besetzen.

• Abb. 8.3 B zeigt das Potenzialtopfmodell eines  ${}^7_3\text{Li}$ -Nuklids. Das höchste besetzte Energieniveau wird als **Fermi-Energie** ( $E_F$ ) bezeichnet. Die Fermi-Energien von Protonen- und Neutronentopf können sich unterscheiden. Unterscheiden sie sich aber sehr stark, dann wird das Nuklid instabil. Die Energieniveaus von Protonen- und Neutronentopf liegen bei leichten Elementen auf nahezu gleichem Niveau. Je schwerer die Kerne werden, umso mehr wird der Boden vom Protonentopf relativ zum Boden des Neutronentopfs angehoben, weil sich die elektrostatische Abstoßung zwischen den Protonen bemerkbar macht. Sie erhöht die Protonenenergie im Potenzialtopf relativ zur Neutronenenergie. Daher steigt die Neutronenzahl bei schweren Elementen relativ zur Protonenzahl. Der sehr stabile Kern von  ${}^{12}_6\text{C}$  verfügt über sechs Protonen und sechs Neutronen. Der  ${}^{80}_{35}\text{Br}$ -Kern verfügt über 35 Protonen und 45 Neutronen. Beim  ${}^{127}_{53}\text{I}$ -Kern stehen 53 Protonen bereits 74 Neutronen gegenüber. In • Abb. 8.4 ist der Effekt am  ${}^{80}_{35}\text{Br}$ -Nuklid dargestellt. Am Potenzialtopfmodell lassen sich auch die magnetischen Eigenschaften der Atomkerne ablesen.

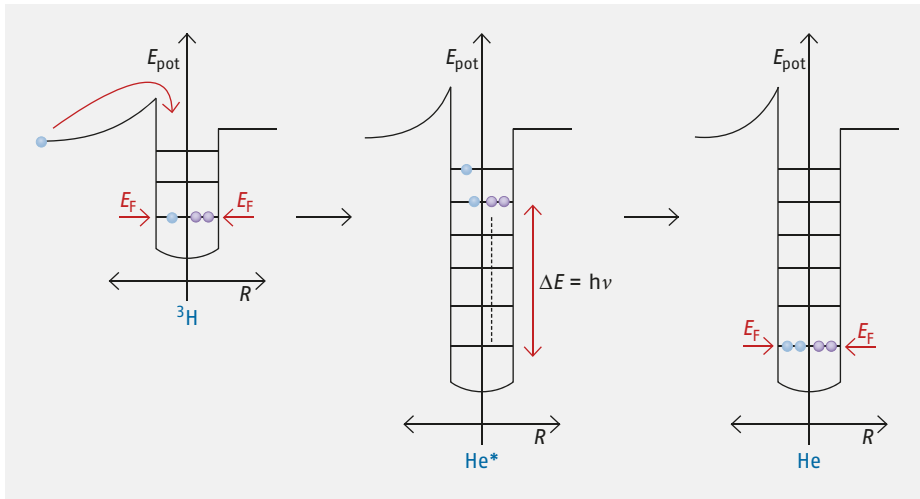
Viele Atomkerne bauen ähnlich wie die Elektronen ein Magnetfeld in ihrer Umgebung auf. Andere Kerne sind unmagnetisch. Wovon hängt dies ab? Der Gesamtspin des Nuklids muss dazu bestimmt werden. Sowohl jedes Proton als auch jedes Neutron ist für sich magnetisch. Besetzen aber zwei Protonen oder zwei Neutronen gemeinsam einen Quantenzustand im Potenzialtopf, dann stellen sich ihre Spindrehimpulse und damit ihre magnetischen Momente antiparallel zueinander ein. Ihr Gesamtspin  $S$  ist 0 und die Magnetfelder der Nukleonen kompensieren sich. Enthält ein Nuklid nur gepaarte Nukleonen,



• Abb. 8.4 Potenzialtopfmodell verschiedener Nuklide: Es liefert Informationen über Stabilität und magnetische Eigenschaften der Nuklide.

dann ist der Atomkern unmagnetisch. Unmagnetische Kerne mit  $S = 0$  besitzen  $^4\text{He}$ ,  $^5\text{He}$ ,  $^{12}\text{C}$  und  $^{14}\text{C}$ . Die Kerne  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ , und  $^{13}\text{C}$  haben die Spin-Quantenzahl  $S = 1/2$ . Sie können sich in einem äußeren Magnetfeld unterschiedlich ausrichten. Es gibt zwei Möglichkeiten: parallel ( $S = +1/2$ ) und antiparallel ( $S = -1/2$ ). Solche Kerne können, wie Protonen auch, in einem äußeren Magnetfeld durch Radiowellen zur Aufnahme von Energie angeregt werden, wobei sich die Orientierung ihrer Magnetfelder umkehrt. Dieser Effekt wird **kernmagnetische Resonanz** genannt und ist Grundlage der **NMR-Spektroskopie** (NMR, nuclear magnetic resonance). In dieser analytischen Methode können nur magnetische Kerne erfasst werden. Ebenfalls magnetisch sind die Kerne  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ , und  $^{80}\text{Br}$ . Sie enthalten zwei ungepaarte Nuklide, deren Spinkquantenzahlen sich zu  $S = 1$  addieren. Hier können sich die Drehimpulse in drei Richtungen zu einem äußeren Magnetfeld einstellen: parallel ( $S = 1$ ), senkrecht ( $S = 0$ ) und antiparallel ( $S = -1$ ). Auch diese Kerne sind NMR-aktiv und können in einem äußeren Magnetfeld Radiostrahlen geeigneter Frequenz absorbieren.

Bei  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  und  $^4\text{He}$  sind die Fermi-Energien von Protonen- und Neutronentopf auf etwa dem gleichen Niveau. Bei  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  und  $^6\text{He}$  ist die Fermi-Energie vom Neutronentopf größer als die vom Protonentopf. Diese Kerne zeigen deutliche Instabilität. Unterschiedliche Fermi-Energien deuten einen instabilen Kern zwar an, sie sind aber kein eindeutiges



• **Abb. 8.5** Fusion von Tritium und einem Proton: Die dabei freiwerdende Energie wird durch die unterschiedliche Tiefe der Potenzialtöpfe verursacht.

Zeichen dafür. So haben Protonen und Neutronen im Tritium ebenfalls gleiche Fermi-Energien, das Nuklid ist aber instabil. Bei den Potenzialtopfdarstellungen in • Abb. 8.4 wurde nicht berücksichtigt, dass die Potenzialtöpfe verschiedener Nuklide höchst unterschiedliche Tiefen haben. Kann sich ein Nuklid in ein anderes mit einem sehr viel tieferen Potenzialtopf umwandeln, dann ist dieser Prozess mit einer hohen Triebkraft ausgestattet und kann beim Edukt-Nuklid eine Instabilität verursachen. In • Abb. 8.5 ist die Fusion eines Protons mit einem Tritiumnuklid veranschaulicht. Ein qualitatives Maß für die Tiefe des Potenzialtopfs eines Nuklids ist dabei die Kernbindungsenergie pro Nukleon.

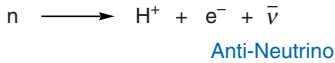
## 8.4 Radioaktivität

### 8.4.1 $\beta$ -Zerfall

In den vorangegangenen Abschnitten begegneten uns immer wieder sogenannte instabile Nuklide. Worin äußert sich aber diese Instabilität? Ein Merkmal instabiler Nuklide ist ihre geringe Häufigkeit. Diese kann in natürlichen Proben eines Elements sehr schnell auf null absinken. Ein viel auffälligeres Merkmal ist ihre Tendenz zu zerfallen, das bedeutet, sie wandeln sich unter Abgabe von Energie in stabilere Nuklide um. Die dabei freiwerdende Energie wird in der Regel in Form von Strahlung abgegeben. Man spricht dann von **Radioaktivität** und das zum Zerfall neigende Nuklid wird als **radioaktiv** bezeichnet, z. B.  ${}^3_1\text{H}$ ,  ${}^6_2\text{He}$ ,  ${}^8_3\text{Li}$  und  ${}^{14}_6\text{C}$ .

Beim radioaktiven Zerfall werden verschiedene Zerfallsprozesse unterschieden. Einen der am häufigsten auftretenden Zerfallsprozesse kann man an einer Ansammlung von freien Neutronen, einem sogenannten Neutronengas beobachten. Besteht ein Neutronengas aus  $N$  freien Neutronen, dann wird nach etwa 11 Minuten (exakt nach 10,6 min) die Hälfte der Neutronen verschwunden sein. Dabei wird ein Elektrometer entladen. Beim „Verschwinden“ der Neutronen sind also elektrisch geladene Teilchen entstanden. Die Neutronen haben sich in positive und negative Ladungsträger verwandelt. Es handelt sich

dabei um Protonen und Elektronen sowie ein bisschen Antimaterie, das Anti-Neutrino. Neutrino und Anti-Neutrino sind Elementarteilchen, die zu den Leptonen gehören. Sie tragen keine Ladung und ihre Masse ist so klein, dass sie bis heute noch nicht sicher bestimmt werden konnte. Der Zerfall von Neutronen wird als  $\beta$ -Zerfall bezeichnet:



Beim  $\beta$ -Zerfall entstehen nur wenige Wasserstoffatome, da sowohl die Protonen als auch die Elektronen eine so große Geschwindigkeit und Energie aufweisen, dass sie nicht zusammenstoßen können. Dass der Zerfall von Neutronen Energie freisetzt, kann aus dem Massendefekt des Prozesses und der Einsteinschen Energie-Masse-Beziehung (• Gleichung 8.3) abgeschätzt werden. Man erhält den Massendefekt, wenn die Massen von Proton und Elektron summiert und diese Summe von der Neutronenmasse abgezogen werden:

$$\Delta m = m_{(H^+)} + m_{(e^-)} - m_{(n)} = (1,00728 + 0,00055 - 1,008665) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = -0,000835 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$= -1,39 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = -1,39 \cdot 10^{-30} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = -12,51 \cdot 10^{-14} \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = -75,3 \cdot 10^6 \text{ kJ/mol}$$

Die Neutrinos haben fast keine Wirkung auf ihre Umgebung. Man schließt auf ihre Existenz, weil bei Beobachtung des  $\beta$ -Zerfalls auffällt, dass ein Teil des Neutronenimpulses vor dem Prozess in den produzierten Teilchen  $H^+$  und  $e^-$  fehlt. Dass es sich um ein Antimaterieteilchen handelt, schließt man daraus, dass bei jeder Umwandlung von Elementarteilchen Materie und Antimaterie entsteht. Der  $\beta$ -Zerfall findet aber nicht nur bei freien Neutronen statt. Er ist typisch für alle Nuklide, bei denen die Fermi-Energie des Neutronentopfs über der Fermi-Energie des Protonentopfs liegt. Alle oben angeführten radioaktiven Nuklide sind  $\beta$ -Strahler:



• Abb. 8.6 veranschaulicht den  $\beta$ -Zerfall am Beispiel von Tritium und  ${}^8\text{Li}$ . Ein typisches Charakteristikum für den  $\beta$ -Zerfall ist die freiwerdende Elektronenstrahlung, die sich mit einem Elektrometer oder einem Zählrohr nachweisen lässt. Diese energiereichen Elektronen werden  $\beta$ -Strahlen bzw.  $\beta$ Strahlen genannt. Beim Zerfall von Tritium besteht die Triebkraft in der größeren Potenzialtopftiefe des entstehenden Heliums im Vergleich zum Tritium. Beim Zerfall von  ${}^8\text{Li}$  hat der Neutronenpotenzialtopf eine viel größere Fermi-Energie als der Protonenpotenzialtopf und das System strebt nach einem Ausgleich. Jedes Element hat ein für seine Kernladung günstiges Neutronen-Protonen-Verhältnis. Sind relativ zu diesem Verhältnis zu viele Neutronen im Kern, dann tendiert das Nuklid zu einem  $\beta$ -Zerfall.

Bei jedem  $\beta$ -Zerfall wird ein Neutron in ein Proton umgewandelt. Ein Nuklid behält dabei seine Massezahl  $M$ . Seine Kernladungszahl  $Z$  wird aber um 1 erhöht. Diesen Sach-



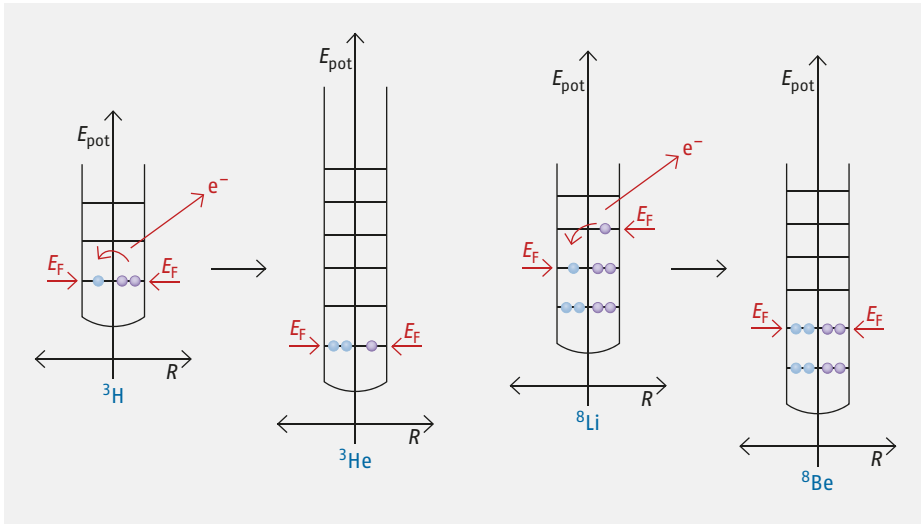


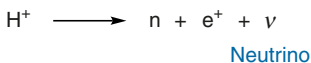
Abb. 8.6  $\beta$ -Zerfall von Tritium und  $^8\text{Li}$

verhält kann man in einer allgemeinen Gleichung ausdrücken, die als **Verschiebungsgesetz** bezeichnet wird. Das Verschiebungsgesetz für den  $\beta$ -Zerfall lautet:



### 8.4.2 $\beta^+$ -Zerfall und Elektroneneinfang

Ebenso wie es Nuklide gibt, die an einem Neutronenüberschuss „leiden“, gibt es auch Nuklide, die relativ zum Idealverhältnis zu viele Protonen, oder „vom Element her gesehen“ zu wenige Neutronen haben. Ein Beispiel dafür ist das Natriumisotop  $^{20}\text{Na}$ . Hier liegt die Fermi-Energie des Protonentopfs über der des Neutronentopfs. Die Umwandlung eines Protons in ein Neutron ist unter Abgabe eines Positrons und eines Neutrinos möglich. Man bezeichnet dies als  $\beta^+$ -Zerfall:

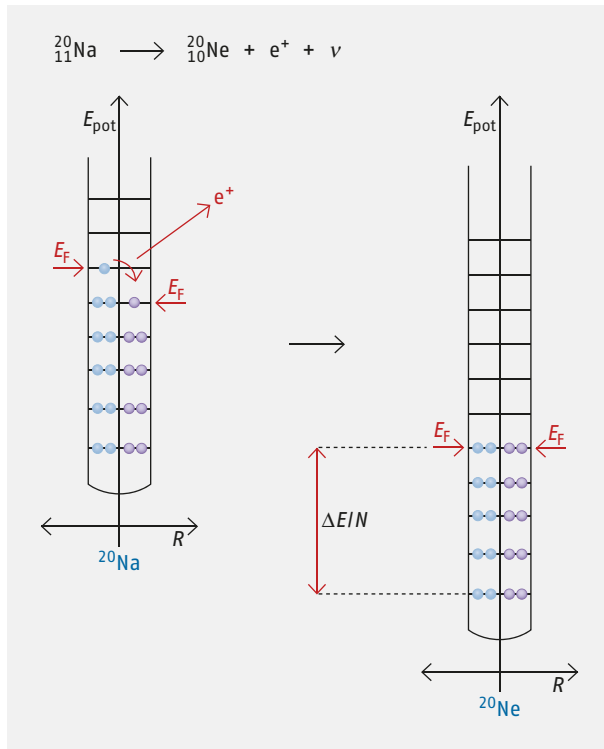


Da ein Neutron schwerer als ein Proton ist und das Neutrino auch noch etwas wiegt, ist es völlig klar, dass der  $\beta^+$ -Zerfall ein endothermer Prozess sein muss. Da die Positronenmasse der Elektronenmasse gleicht, kommt man auf folgende Abschätzung:

$$\begin{aligned} \Delta m &= m_{(\text{n})} + m_{(\text{e}^-)} - m_{(\text{H}^+)} = (1,008665 + 0,00055 - 1,00728) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,001935 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 3,22 \cdot 10^{-30} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 3,22 \cdot 10^{-30} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 2,899 \cdot 10^{-13} \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = 174,58 \cdot 10^6 \text{ kJ/mol}$$

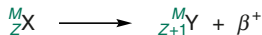
Für die Umwandlung von 1 mol Protonen ( $\beta^+$ -Zerfall), benötigt man etwa 175 Millionen Kilojoule Energie. Es zeigt sich, dass freie Neutronen unter Abgabe von Strahlung zerfall-



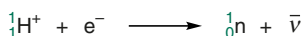
● Abb. 8.7  $\beta^+$ -Zerfall von  $^{20}\text{Na}$  zu  $^{20}\text{Ne}$  nach dem Potenzialtopfmodell

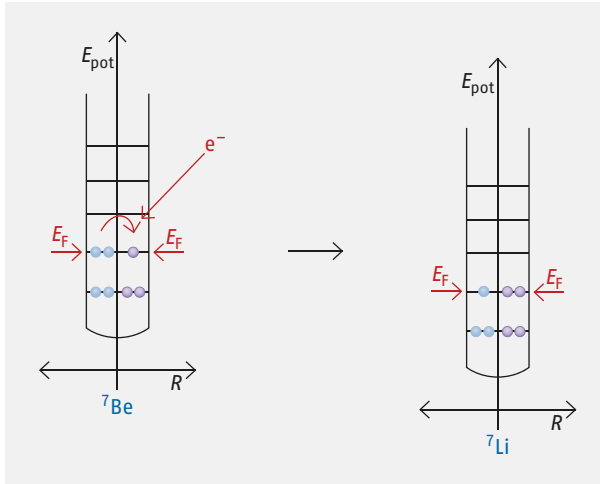
len, Protonen hingegen als Wasserstoffkerne in der Natur stabil und beständig sind. Wenn aber ein Nuklid durch einen  $\beta^+$ -Zerfall einen stabileren Potenzialtopf bekommen kann, dann wird die dazu nötige Energie aus der Energiedifferenz der Potenzialtöpfe von Edukt-Nuklid und Produkt-Nuklid bereitgestellt. ● Abb. 8.7 veranschaulicht den  $\beta^+$ -Zerfall von  $^{20}\text{Na}$ .

Beim  $\beta^+$ -Zerfall bleibt die Zahl der Nukleonen und damit die Massenzahl  $M$  konstant, während sich die Kernladungszahl  $Z$  um eins verringert. Man erhält folgendes Verschiebungsgesetz:



Der endotherme Charakter des  $\beta^+$ -Zerfalls macht auch verständlich, warum man Nuklide mit Protonenüberschuss in der Natur nicht findet. Bei allen Prozessen, bei denen Nuklide entstehen, sind solche mit Neutronenmangel thermodynamisch stark benachteiligt. Durch technische Kernprozesse lassen sich aber Nuklide mit  $\beta^+$ -Zerfallseigenschaften gewinnen. Von ihnen sind vorwiegend leichte Elemente **Positronenstrahler**. Für die Umwandlung eines Protons in ein Neutron gibt es auch noch einen Konkurrenzprozess, den Elektroneneinfang. Dabei vereinigt sich ein Proton mit einem Elektron und es bildet sich ein Neutron und ein Anti-Neutrino:





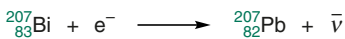
• **Abb. 8.8** Elektroneneinfang am Beispiel des  ${}^7\text{Be}$ -Zerfalls

Berechnet man, wie viel Energie für diesen Prozess benötigt wird, dann erkennt man, dass er sehr viel leichter erfolgt als der klassische  $\beta^+$ -Zerfall:

$$\Delta m = m_{(n)} - m_{(H^+)} - m_{(e^-)} = \left(1,008665 - 1,00728 - 0,00055\right) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,000835 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,39 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 1,39 \cdot 10^{-30} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 1,25 \cdot 10^{-13} \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = 75 \cdot 10^6 \text{ kJ/mol}$$

Statt 130 Millionen kJ/mol wie beim klassischen  $\beta^+$ -Zerfall, benötigt man beim Elektroneneinfang nur 75 Millionen kJ/mol an Energie. Der Elektroneneinfang kann aber nicht spontan aus sich heraus stattfinden. Der Atomkern muss auf eine ganz bestimmte Art und Weise von einem Elektron getroffen werden. Die dazu notwendigen Elektronen stammen in der Regel aus den 1 s-Orbitalen der Atome. Je schwerer die Elemente sind, umso größer ist ihre Kernladung und umso stärker ziehen sie die 1 s-Elektronen elektrostatisch an. Bei schweren Elementen sind die 1 s-Orbitale entsprechend komprimiert, sodass die Wahrscheinlichkeit einer Kollision steigt. Positronenstrahler kommen bei schweren Elementen daher kaum noch vor. Ein Beispiel für eine Elektroneneinfangreaktion ist der Zerfall von  ${}^{207}\text{Bi}$  zu  ${}^{207}\text{Pb}$ :



Ein Gegenbeispiel ist der Zerfall von  ${}^7\text{Be}$  zu  ${}^7\text{Li}$ . Hier ist der Energieunterschied zwischen den Potentialtöpfen offenbar nicht groß genug, um die zum klassischen  $\beta^+$ -Zerfall notwendigen 130 Millionen kJ/mol aufzubringen. Der Elektroneneinfang stellt dann eine energetisch günstigere Alternative dar (• Abb. 8.8).

In beiden Fällen wird die Umwandlung eines Protons in ein Neutron beobachtet. Die Massezahl bleibt auch beim Elektroneneinfang konstant, während sich die Kernladungszahl um 1 verringert. Für den Elektroneneinfang gilt daher das gleiche Verschiebungsgesetz wie für den  $\beta^+$ -Zerfall.

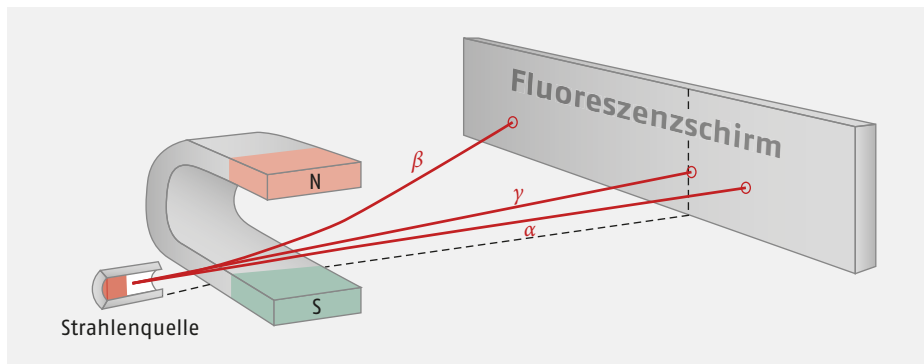
### 8.4.3 $\alpha$ -Zerfall

Um 1900 entdeckte *Bequerel*, dass Uranerze unsichtbare energiereiche Strahlung aussenden. Einige Jahre später isolierte *Marie Curie*, geb. *Skłodowska*, die Elemente Polonium (Po) und Radium (Ra) aus Pechblende. Die Pechblende ist ein uranhaltiges Mineral, das vor allem in Silberminen gefunden wird. Man findet es dort genau an der Stelle, an der eine Silberader zu Ende ist. Daher kommt der Name. Legt man Radium in ein Bleigefäß, das mit einem kleinen Loch versehen ist, so treten durch dieses Loch energiereiche Strahlen aus. Im Magnetfeld macht man folgende Beobachtung (● Abb. 8.9): Die Strahlen spalten sich in drei Komponenten auf. Man bezeichnet sie als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen. Die  $\beta$ -Strahlen sind die bereits bekannten Elektronenstrahlen. Die  $\gamma$ -Strahlen bleiben vom Magnetfeld unbeeinflusst. Es kann sich daher nicht um Neutronen handeln, vielmehr handelt es sich um sehr energiereiches Licht. Die  $\alpha$ -Strahlen werden in die den Elektronen entgegengesetzte Richtung abgelenkt. Es muss sich daher um elektrisch positiv geladene Teilchen handeln. Da die Ablenkung deutlich schwächer ausfällt als die der  $\beta$ -Strahlen, müssen die Teilchen schwerer als Elektronen sein.

Eine Massenbestimmung ergibt, dass es sich um Heliumatomkerne handelt. Beim  $\alpha$ -Zerfall stabilisieren sich Nuklide durch Ausstoß von Atomkernen des Nuklids  ${}^4_2\text{He}$ . Es werden Heliumatomkerne mit hoher Geschwindigkeit ausgestoßen, weil  ${}^4\text{He}$  unter den leichten Nukliden eines der stabilsten Teilchen ist. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Zerfallsprozessen handelt es sich beim  $\alpha$ -Zerfall nicht um die gegenseitige Umwandlung von Elementarteilchen, sondern eigentlich um eine Kernspaltung, wenn sie auch hoch unsymmetrisch ist. Der  $\alpha$ -Zerfall ist eine Eigenschaft, die für schwere Nuklide typisch ist. Der Zerfall von  ${}^{226}_{88}\text{Ra}$  ist dann folgendermaßen zu beschreiben:



Weitere Beispiele sind der Zerfall von Uran-238 und Plutonium-239:






● Abb. 8.9 Aufspaltung der Radium-Strahlen im magnetischen Feld

Beim  $\alpha$ -Zerfall bleibt die Massezahl  $M$  nicht konstant, sondern sie verringert sich um vier Einheiten. Die Kernladungszahl verringert sich bei jedem  $\alpha$ -Zerfall um zwei Einheiten. Damit erhält man folgendes Verschiebungsgesetz für den  $\alpha$ -Zerfall:



#### 8.4.4 $\gamma$ -Zerfall

Alle Formen radioaktiver Zerfallsprozesse hinterlassen zunächst hoch angeregte Kerne. In  Abb. 8.5 wird die Fusion eines Protons mit einem Tritiumatomkern in drei Stufen beschrieben. In der ersten Stufe fällt ein Proton nach Überwindung des Coulomb-Walls in den Potenzialtopf des Tritiums. Es entsteht zunächst ein Kern, in dem alle Nukleonen in einem hoch angeregten Zustand sind. Wenn sie in ihre Grundzustände fallen, wird Energie in Form von hochfrequenter Photonenstrahlung abgegeben. Diese Art von Licht wird als  $\gamma$ -Strahlung bezeichnet, hier am Beispiel des  $\beta$ -Zerfalls von  ${}^8\text{Li}$  veranschaulicht ( Abb. 8.10 A).

Bis zu einer Wellenlänge von  $\lambda = 400 \text{ nm}$  ist Licht sichtbar. Verkürzt man die Wellenlänge weiter, so kommt man in den Bereich der Ultraviolettstrahlung (UV), die man mit den Augen nicht mehr wahrnehmen kann. Im Sonnenlicht ist ein Teil der Energie als UV-Strahlung enthalten. Werden die Photonen noch energiereicher, dann spricht man von Röntgenstrahlung (engl. X-Ray) und radioaktiver  $\gamma$ -Strahlung. Ob man von Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlung spricht, hängt in erster Linie von der Art ab, wie die Strahlung erzeugt wird. Röntgenstrahlen entstehen, wenn eine Metallfolie, z. B. Kupfer ( Abb. 8.10 B), mit energiereichen Elektronen aus einer Elektronenröhre beschossen wird. Die Kathodenstrahlelektronen schlagen dann Elektronen in niedrigen Quantenzuständen aus den Kupferatomen heraus. Elektronen aus hohen Quantenzuständen füllen dann die Lücken und emittieren dafür energiereiche Photonen. Radioaktive  $\gamma$ -Strahlung entsteht, wenn nach einem Zerfallsprozess hoch angeregte Nuklide in ihre Grundzustände zurückkehren. Die Frequenzbereiche von Röntgenstrahlung und  $\gamma$ -Strahlung überschneiden sich; in der Regel ist die Röntgenstrahlung aber noch das energieärmere Licht.  $\gamma$ -Strahlung entsteht bei fast jedem Zerfallsprozess und sie entsteht in der Regel ohne Zeitverzögerung. Es gibt aber Nuklide, die nach einem Zerfallsprozess lange im angeregten Zustand verbleiben können. Ein solches Beispiel ist Technetium-I  ${}^{99}\text{Tc}^*$  oder das Antimonisotop  ${}^{124}\text{Sb}^*$ . Solche metastabilen Nuklide geben dann über einen langen Zeitraum geringe Mengen an  $\gamma$ -Strahlung an die Umgebung ab und werden  $\gamma$ -Strahler genannt.