

2 Aufbau der Atome

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

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

2.1 Atomkern

Nach der Entdeckung der Radioaktivität durch *Antoine Henri Becquerel* 1896 fand man, dass aus den Atomen eines Elements (z.B. Radium) Atome anderer Elemente (z.B. Blei und Helium) entstehen können. Aus vielen Beobachtungen bzw. Experimenten erkannte man, dass die Kerne aus *subatomaren* Teilchen aufgebaut sind. Die Physik kennt heute mehr als 100 davon. Tatsächlich bestehen die Kerne aller Atome aus den gleichen für die Chemie wichtigen Kernbausteinen = **Nucleonen**, den **Protonen** und den **Neutronen** (Tabelle 2). (Diese vereinfachte Darstellung genügt für unsere Zwecke.) Beim kompletten Atom kommen noch die Elektronen, s. Elektronenhülle, hinzu.

Tabelle 2. Wichtige Elementarteilchen (subatomare Teilchen)

	Symbol	Ladung	Relative Masse	Ruhemasse
Elektron	e	-1 (-e)	10^{-4}	0,0005 u; $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31}$ kg
Proton	p	+1 (+e)	1	1,0072 u; $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg
Neutron	n	0 (elektrisch neutral)	1	1,0086 u; $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg (Die Massen sind in der 3. Stelle nach dem Komma aufgerundet)

Aus den Massen von Elektron und Proton sieht man, dass das Elektron nur den $1/1837$ Teil der Masse des Protons besitzt. (Über die Bedeutung von u s. S. 9 und S. 57.)

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

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

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

Die Protonenzahl heißt auch **Kernladungszahl**. Diese Zahl ist gleich der **Ordnungszahl**, nach der die Elemente im Periodensystem (s. S. 45) angeordnet sind. Die Anzahl der Protonen nimmt von Element zu Element jeweils um 1 zu. Ein chemisches Element besteht also aus Atomen gleicher Kernladung.

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

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

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

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

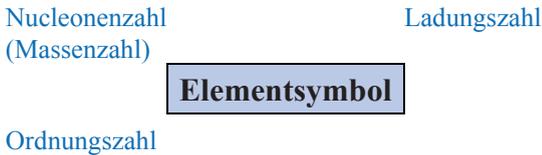
Die Massenzahl entspricht in den meisten Fällen nur ungefähr der Atommasse eines Elements. Chlor z.B. hat die Atommasse 35,45. Genauere Untersuchungen ergaben, dass Chlor in der Natur mit zwei **Atomarten (Nucliden)** vorkommt, die 18 bzw. 20 Neutronen neben jeweils 17 Protonen im Kern enthalten. Derartige Atome mit unterschiedlicher Massenzahl, aber gleicher Protonenzahl, heißen **Isotope** des betreffenden Elements. Nur 22 der Elemente sind sog. **Reinelemente** (anisotope Elemente) von denen in der Natur nur **ein einziges Isotop** existiert:

${}^9_4\text{Be}$, ${}^{19}_9\text{F}$, ${}^{23}_{11}\text{Na}$, ${}^{27}_{13}\text{Al}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$, ${}^{45}_{21}\text{Sc}$, ${}^{55}_{25}\text{Mn}$, ${}^{59}_{27}\text{Co}$, ${}^{75}_{33}\text{As}$, ${}^{89}_{39}\text{Y}$, ${}^{91}_{43}\text{Nb}$,
 ${}^{103}_{45}\text{Rh}$, ${}^{127}_{53}\text{I}$, ${}^{133}_{55}\text{Cs}$, ${}^{141}_{59}\text{Pr}$, ${}^{159}_{65}\text{Tb}$, ${}^{165}_{67}\text{Ho}$, ${}^{169}_{69}\text{Tm}$, ${}^{197}_{79}\text{Au}$, ${}^{209}_{83}\text{Bi}$, ${}^{232}_{90}\text{Th}$
 und ${}^{244}_{94}\text{Pu}$. Die beiden letzten sind nicht stabil (radioaktiv).

Die übrigen Elemente sind Isotopengemische, sog. **Mischelemente**.

Die Isotope eines Elements haben chemisch die gleichen Eigenschaften. Wir erkennen daraus, dass ein Element nicht durch seine Massenzahl, sondern durch

seine Kernladungszahl charakterisiert werden muss. Sie ist bei allen Atomen eines Elements gleich, während die Anzahl der Neutronen variieren kann. Es ist daher notwendig, zur Kennzeichnung der Nuclide und speziell der Isotope eine besondere Schreibweise zu verwenden. Die vollständige Kennzeichnung eines Nuclids von einem Element ist auf folgende Weise möglich:



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

Anmerkung: Im PSE S. 45 ist bei den Elementsymbolen die Atommasse angegeben. Sie bezieht sich dort auf das jeweilige **Nuclidgemisch** des entsprechenden Elements.

2.1.1 Kernregeln

Die **Aston-Regel** lautet: Elemente mit ungerader Kernladungszahl haben höchstens zwei Isotope. *Francis William Aston* erhielt 1922 den Chemie Nobelpreis.

Die **Mattauch-Regel** sagt aus: Es gibt keine stabilen Isobare (vgl. unten) von Elementen mit unmittelbar benachbarter Kernladungszahl. Z.B. ist $^{87}_{38}\text{Sr}$ stabil, aber $^{87}_{37}\text{Rb}$ ein β -Strahler. Postuliert vom deutschen Physiker *Joseph Mattauch* 1934.

Einige Begriffe aus der Atomphysik

Nuclid: Atomart, definiert durch Kernladungszahl und Massenzahl. *Beispiel:* ^1_1H

Isotope: Nuclide gleicher Kernladungszahl und verschiedener Massenzahl.

Beispiel: ^1_1H , ^2_1H , ^3_1H

Isobare: Nuclide gleicher Massenzahl und verschiedener Kernladungszahl.

Beispiel: $^{97}_{40}\text{Sr}$, $^{97}_{42}\text{Mo}$

Reinelement besteht aus einer einzigen Nuclidgattung.

Mischelement besteht aus verschiedenen Nucliden gleicher Kernladungszahl.

2.1.2 Atommasse

Die Atommasse ist die Masse eines Atoms und wird in der gesetzlichen atomphysikalischen Masseneinheit u angegeben. Kurzzeichen: u (unified atomic mass unit), amu (veraltet, von atomic mass unit) oder Dalton (Da).

Eine atomare Masseneinheit u ist 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotops der Masse 12 ($^{12}_6\text{C}$). In Gramm ausgedrückt ist

$$u = 1,660538782 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,660538782 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

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

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

Beispiele:

Die Atommasse von Wasserstoff ist:

$$A_{\text{H}} = 1,0079 \text{ u} \quad \text{bzw.} \quad 1,0079 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

Die Atommasse von Chlor ist:

$$A_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ u} \quad \text{bzw.} \quad 35,453 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 58,870 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

Die Zahlenwerte **vor** dem u sind die **relativen** (dimensionslosen) **Atommassen**. (relativ = bezogen auf die Masse des Nuclids $^{12}_6\text{C}$ als Standardmasse.) Die in Gramm angegebenen Massen sind die **absoluten** (wirklichen) **Atommassen**.

2.1.3 Massendefekt

In einem Atomkern werden die Nucleonen durch sog. **Kernkräfte** zusammengehalten. Starken Kernkräften entsprechen hohe nucleare Bindungsenergien zwischen Protonen und Neutronen. Ermitteln lässt sich die Bindungsenergie aus dem sog. Massendefekt.

Massendefekt heißt die Differenz zwischen der tatsächlichen Masse eines Atomkerns und der Summe der Massen seiner Bausteine.

Bei der Kombination von Nucleonen zu einem (stabilen) Kern wird Energie frei (exothermer Vorgang). Dieser nuclearen Bindungsenergie entspricht nach dem Äquivalenzprinzip von *Albert Einstein* ($E = m \cdot c^2$) ein entsprechender Massenverlust, der Massendefekt.

Beispiel: Der Heliumkern besteht aus 2 Protonen und 2 Neutronen. Addiert man die Massen der Nucleonen, erhält man für die berechnete Kernmasse 4,0338 u. Der Wert für die experimentell gefundene Kernmasse ist 4,0030 u. Die Differenz — der Massendefekt — ist 0,0308 u. Dies entspricht einer nuclearen Bindungsenergie von $E = m \cdot c^2 = 0,0308 \cdot 1,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3^2 \cdot 10^{16} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 28,5 \text{ MeV}$. (1 MeV = 10^6 eV ; 1 u = 931 MeV, $c = 2,99793 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Beachte: Im Vergleich hierzu beträgt der Energieumsatz bei **chemischen Reaktionen** nur einige eV.

2.1.4 Isotopieeffekte

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

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

Kinetischer Isotopieeffekt heißt die Erscheinung, dass die *Reaktionsgeschwindigkeit* z.B. von Deuterium mit anderen Elementen oder Verbindungen meist **geringer** ist als die von Wasserstoff.

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

Die Bindungsenergien von Deuterium mit anderen Elementen sind meist größer als diejenigen von Wasserstoff.

Die Tabellen 3 und 4 zeigen einige Beispiele für Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von H₂, HD, D₂ und T₂ sowie von H₂O (Wasser) und D₂O (schweres Wasser).

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff

Eigenschaften	H ₂	HD	D ₂	T ₂
Siedepunkt in K	20,39	22,13	23,67	25,04
Gefrierpunkt in K	13,95	16,60	18,65	–
Verdampfungswärme beim Siedepunkt in J · mol ⁻¹	904,39	–	1226,79	1394,27

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften von H₂O und D₂O

Eigenschaften	H ₂ O	D ₂ O
Siedepunkt in °C	100	101,42
Gefrierpunkt in °C	0	3,8
Temperatur des Dichtemaximums in °C	3,96	11,6
Verdampfungswärme bei 25 °C in kJ · mol ⁻¹	44,02	45,40
Schmelzwärme in kJ · mol ⁻¹	6,01	6,34
Dichte bei 20 °C in g · cm ⁻³	0,99823	1,10530
Kryoskopische Konstante in grad · g · mol ⁻¹	1,859	2,050
Ionenprodukt bei 25 °C in mol ² · L ⁻²	1,01 · 10 ⁻¹⁴	0,195 · 10 ⁻¹⁴

2.1.5 Trennung von Isotopen

Die Trennung bzw. Anreicherung von Isotopen erfolgt umso leichter, je größer die relativen Unterschiede der Massenzahlen der Isotope sind, am leichtesten also beim Wasserstoff.

Eine exakte Trennung erfolgt im **Massenspektrometer**. *Francis W. Aston*, baute 1919 das erste funktionierende Massenspektrometer. Mit dieser neuen Technik konnte er die Isotope von Chlor (^{35}Cl und ^{37}Cl), vom Brom (^{79}Br und ^{81}Br) und von Krypton beobachten. In diesem Gerät wird ein ionisierter Gasstrom dem Einfluss eines elektrischen und eines magnetischen Feldes ausgesetzt (s. Bd. III). Die Ionen mit verschiedener Masse werden unterschiedlich stark abgelenkt und treffen an verschiedenen Stellen eines Detektors (z.B. Photoplatte) auf.

Quantitative Methoden zur Trennung eines Isotopengemisches sind Anreicherungsverfahren wie z.B. die fraktionierte Diffusion, Destillation oder Fällung, die Thermodiffusion im Trennrohr oder die Zentrifugation.

2.1.6 Radioaktive Strahlung (Zerfall instabiler Isotope)

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

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

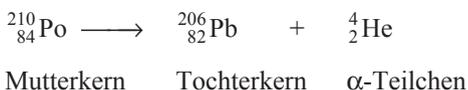
2.1.7 Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit

Die *Zerfallsgeschwindigkeiten* aller radioaktiven Substanzen folgen einem **Gesetz erster Ordnung**: Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt von der Menge des radioaktiven Materials ab. Sie ist für ein radioaktives Nuclid eine charakteristische Größe. Zum Begriff der Halbwertszeit s. S. 266.

Für uns wichtig sind folgende **Strahlungsarten**:

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

Beispiel für eine Kernreaktion mit Emission von α -Teilchen:



Für solche Reaktionen gilt der **1. radioaktive Verschiebungssatz**:

Werden bei einer Kernreaktion α -Teilchen emittiert, wird die Massenzahl um *vier* und die Kernladungszahl um *zwei* Einheiten verringert.

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

Beispiel für eine Kernreaktion mit β -Emission ($\bar{\nu}_e$ symbolisiert das beim β -Zerfall emittierte Antineutrino):



Für Reaktionen, bei denen β -Strahlen aus dem Kern emittiert werden, gilt der **2. Verschiebungssatz**:

Durch Emission eines Elektrons aus dem Atomkern bleibt die Masse des Kerns *unverändert* und die Kernladungszahl wird um *eine* Einheit erhöht. (Zur Erklärung nimmt man die Umwandlung von einem Neutron in ein Proton an.)

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

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

γ -Strahlung begleitet häufig die anderen Arten radioaktiver Strahlung.

Neutronenstrahlen (n-Strahlen): Beschießt man Atomkerne mit α -Teilchen, können Neutronen aus dem Atomkern herausgeschossen werden. Eine einfache, vielbenutzte **Neutronenquelle** ist die Kernreaktion:



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

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

2.1.8 Beispiele für natürliche und künstliche Isotope

Erläuterungen: Die Prozentzahlen geben die natürliche Häufigkeit an. In der Klammer hinter der Strahlenart ist die Energie der Strahlung angegeben. $t_{1/2}$ ist die Halbwertszeit. a = Jahre, d = Tage.

Wasserstoff-Isotope: ${}^1_1\text{H}$ oder H (leichter Wasserstoff, Protium), 99,9855 %. ${}^2_1\text{H}$ oder D (Deuterium, schwerer Wasserstoff), 0,0148 %. ${}^3_1\text{H}$ oder T (Tritium), β (0,0186 MeV), $t_{1/2} = 12,3$ a. Mengenverhältnis: $1 : 1,1 \cdot 10^{-14} : 10^{-18}$.

Kohlenstoff-Isotope: ${}^{12}_6\text{C}$, 98,892 %; ${}^{13}_6\text{C}$, 1,108 %; ${}^{14}_6\text{C}$, β (0,156 MeV), $t_{1/2} = 5730$ a.

Phosphor-Isotope: ${}^{31}_{15}\text{P}$, 100 %; ${}^{32}_{15}\text{P}$, β (1,71 MeV), $t_{1/2} = 14,3$ d.

Cobalt-Isotope: ${}^{59}_{27}\text{Co}$, 100 %; ${}^{60}_{27}\text{Co}$, β (0,314 MeV), γ (1,173 MeV, 1,332 MeV), $t_{1/2} = 5,26$ a.

Iod-Isotope: ${}^{125}_{53}\text{I}$, u.a. γ (0,035 MeV), $t_{1/2} = 60$ d. ${}^{127}_{53}\text{I}$, 100 %. ${}^{129}_{53}\text{I}$ β (0,150 MeV), γ (0,040 MeV), $t_{1/2} = 1,7 \cdot 10^7$ a. ${}^{131}_{53}\text{I}$, β (0,606 MeV, 0,33 MeV, 0,25 MeV ...), γ (0,364 MeV, 0,637 MeV, 0,284 MeV ...), $t_{1/2} = 8,05$ d.

Uran-Isotope: ${}^{238}_{92}\text{U}$, 99,276 %, α , β , γ , $t_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ a.
 ${}^{235}_{92}\text{U}$, 0,7196 %, α , γ , $t_{1/2} = 7,1 \cdot 10^8$ a.

Messung radioaktiver Strahlung: Die meisten Messverfahren nutzen die ionisierende Wirkung der radioaktiven Strahlung aus. **Photographische Techniken** (Schwärzung eines Films) sind nicht sehr genau, lassen sich aber gut zu Dokumentationszwecken verwenden. **Szintillationszähler** enthalten Stoffe (z.B. Zinksulfid, ZnS), welche die Energie der radioaktiven Strahlung absorbieren und in sichtbare Strahlung (Lichtblitze) umwandeln, die photoelektrisch registriert wird. Weitere Messgeräte sind die **Wilsonsche Nebelkammer** (benannt nach ihrem Erfinder *Charles T. R. Wilson*, 1869–1959) und das **Geiger-Müller-Zählrohr**, das 1928 von *Hans Geiger* zusammen mit seinem Doktoranden *Walther Müller* entwickelt wurde.

2.1.9 Radioaktive Aktivität

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

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

Da die Aktivität nur die Zahl der Zerfallsprozesse pro Sekunde angibt, sagt sie nur wenig aus über die biologische Wirksamkeit einer radioaktiven Substanz. Letztere

muss daher auf andere Weise gemessen werden. Biologisch wirksam ist ein Radionuclid dadurch, dass die von ihm ausgehende Strahlung ionisierend wirkt.

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

- **Ionendosis I**: Quotient aus erzeugter Ionenladung Q und Masse m der Luft in einem Messvolumen: $I = Q/m$; SI-Einheit: $C \cdot kg^{-1}$ (*Coulomb* pro kg). Veraltet *Röntgen* (R); $1 R = 258 \cdot 10^{-6} C \cdot kg^{-1}$.
- **Ionendosisrate („Ionendosisleistung“)**: dI/dt ; SI-Einheit: $A \cdot kg^{-1}$.
- **Energiedosis D**: Quotient aus Energie W und Masse m von ionisierender Strahlung räumlich konstanter Energieflussdichte: $D = W/m$; SI-Einheit: $J \cdot kg^{-1}$ oder **Gray (Gy)**. Veraltet: Rad (**radiation absorbed dose**, rd) mit $1 rd = 10^{-2} J \cdot kg^{-1} = 10^{-2} Gy$.
- **Energiedosisrate („Energiedosisleistung“)**: dD/dt ; SI-Einheit: $Gy \cdot s^{-1}$ ($= W \cdot kg^{-1}$).

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

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

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

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

$$t_{1/2\text{eff}} = (t_{1/2P} \cdot t_{1/2B}) : (t_{1/2P} + t_{1/2B}).$$

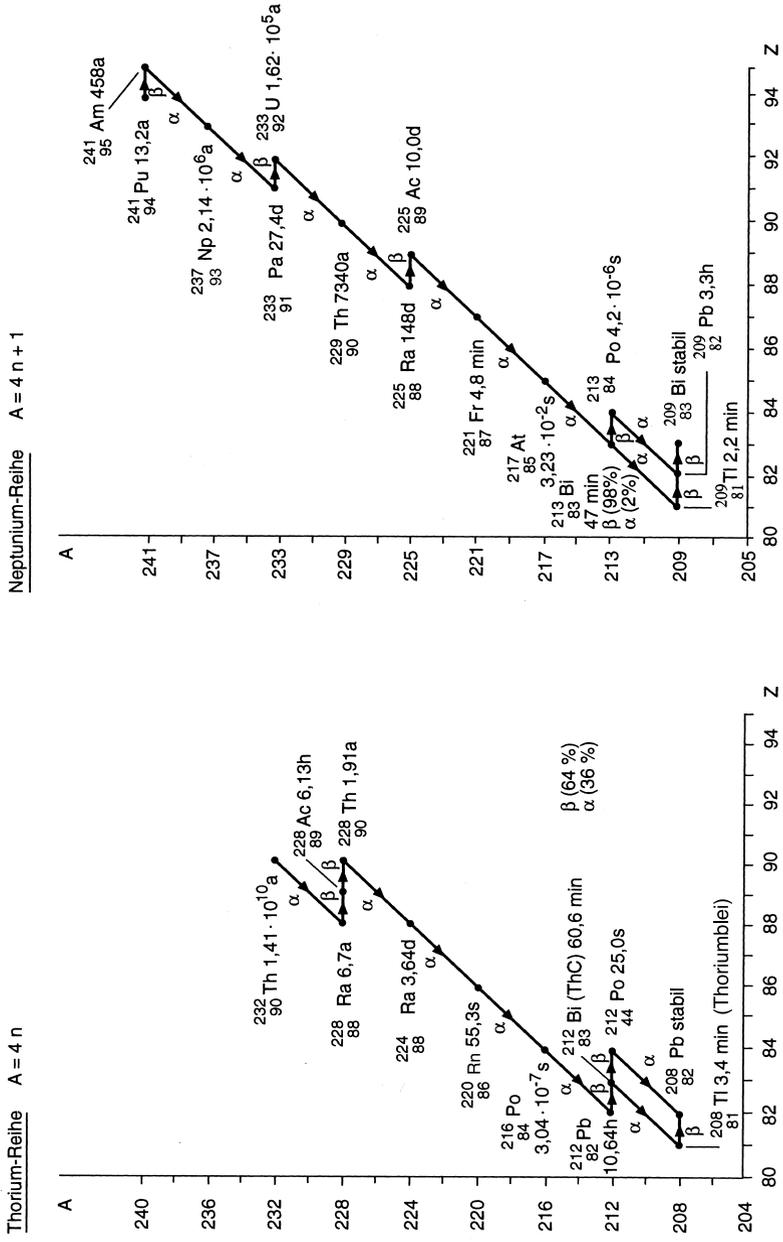
$${}_{53}^{131}\text{I} : \quad t_{1/2P} = 8 \text{ d}; \quad t_{1/2B} = 138 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 7,6 \text{ d}$$

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

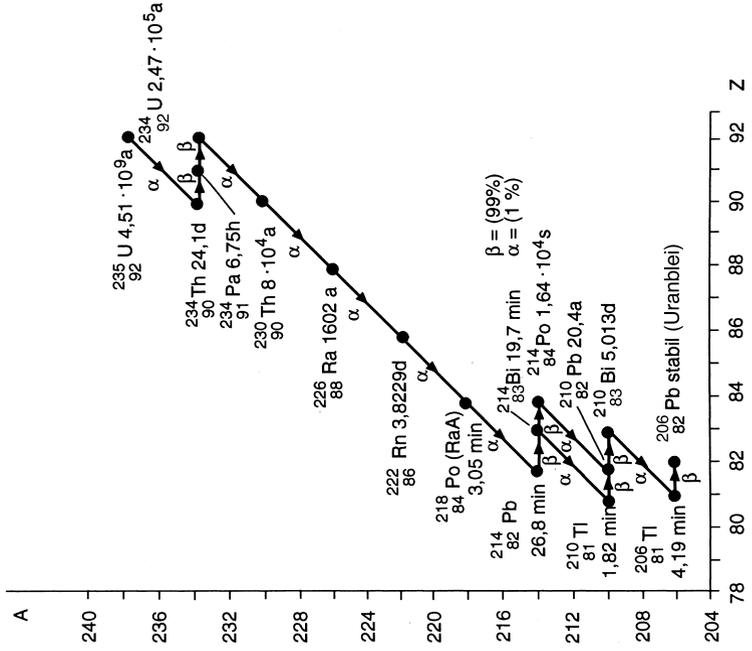
$${}_{55}^{137}\text{Cs} : \quad t_{1/2P} = 30,2 \text{ a}; \quad t_{1/2B} = 70 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 69,5 \text{ d}$$

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

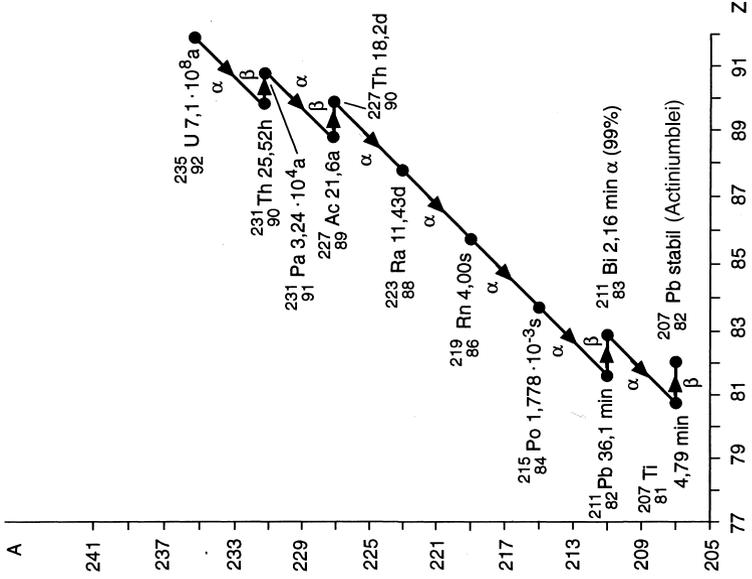
Tabelle 5. Radioaktive Zerfallsreihen. Zweige, die weniger als 1% Atome betreffen, wurden weggelassen. Bei der Mehrheit der Zerfallsprozesse wird Gammastrahlung emittiert



Uran-Reihe $A = 4n + 2$



Aktinium-Reihe $A = 4n + 3$



2.1.10 Radioaktive Zerfallsreihen

Bei Kernreaktionen können auch Nuclide entstehen, die selbst radioaktiv sind. Mit Hilfe der radioaktiven Verschiebungssätze lässt sich ermitteln, dass **vier** verschiedene *radioaktive Zerfallsreihen* (Tabelle 5) möglich sind. Endprodukt der Zerfallsreihen ist entweder ein *Blei-* oder *Bismut-Isotop*. Drei Zerfallsreihen kommen in der Natur vor: *Thorium-Reihe* ($4n + 0$), *Uran-Reihe* ($4n + 2$), *Actinium-Reihe* ($4n + 3$). Die vierte Zerfallsreihe wurde künstlich hergestellt: *Neptunium-Reihe* ($4n + 1$).

Beachte: In den Klammern sind die Reihen angegeben, mit denen sich die Massenzahlen der Glieder der Reihe errechnen lassen; n ist dabei eine ganze Zahl.

2.1.11 Radioaktives Gleichgewicht

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

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

2.1.12 Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten von Isotopen

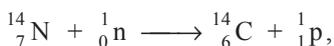
Altersbestimmung von uranhaltigen Mineralien: Uran geht durch radioaktiven Zerfall in Blei über. Ermittelt man in uranhaltigen Mineralien den Gehalt an Uran-Blei $^{206}_{82}\text{Pb}$, so kann man mit Hilfe der Gleichung

$$\ln c(A)_0/c(A) = k \cdot t \quad (\text{s. S. 265})$$

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

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

Altersbestimmungen von organischen Substanzen sind mit Hilfe des Kohlenstoffisotops $^{14}_6\text{C}$ (Radiocarbonmethode) möglich. Das Isotop entsteht in der Ionosphäre nach der Gleichung



Kurzform: $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$

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

Mit Hilfe radioaktiver Isotope lassen sich chemische Verbindungen *radioaktiv markieren*, wenn man anstelle eines stabilen Isotops ein radioaktives Isotop des gleichen Elements einbaut. Auf Grund der Strahlung des Isotops lässt sich sein Weg bei Synthesen oder Analysen verfolgen. Sind markierte Substanzen in Nahrungsmitteln enthalten, lässt sich ihr Weg im Organismus auffinden. Ein *radioaktiver Indikator* ist z.B. das $^{131}_{53}\text{I}$ -Isotop, das beim sog. Radioiodtest zur Lokalisierung von Geschwülsten in der Schilddrüse benutzt wird.

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

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

2.1.13 Aktivierungsanalyse

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

Beispiel: Nachweis von Quecksilber in biologischen und organischen Materialien.

2.2 Elektronenhülle

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

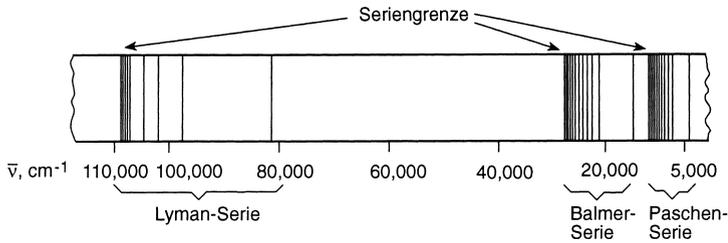


Abb. 3. Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum von atomarem Wasserstoff

Trotz einiger Ähnlichkeiten hat jedes Element ein charakteristisches Linienspektrum (Robert Bunsen, Gustav Kirchhoff, 1860).

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

Abb. 3 zeigt einen Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum von atomarem Wasserstoff.

Das Wasserstoffspektrum besteht aus fünf **Serienspektren**. Jede Serie schließt mit einer *Serienegrenze*. Die Wellenzahlen $\bar{\nu}$ der einzelnen Emissionslinien errechnen sich nach folgender allgemeinen Formel:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad m = 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$n = (m + 1), (m + 2), (m + 3) \dots$$

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

R_H ist eine empirische Konstante (*Rydberg-Konstante* für Wasserstoff).

Für die einzelnen Serien ergibt sich damit:

			Spektral- gebiet
<i>Lyman</i> -Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 2, 3, 4, 5, 6 \dots$	ultraviolett
<i>Balmer</i> -Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 3, 4, 5, 6 \dots$	sichtbar
<i>Paschen</i> -Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 4, 5, 6 \dots$	infrarot (ultrarot)

<i>Brackett</i> -Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 5, 6 \dots$	infrarot (ultrarot)
<i>Pfund</i> -Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 6 \dots$	infrarot (ultrarot)

(λ ist das Symbol für Wellenlänge)

2.3 Atommodell von Niels Bohr (1913)

Von den klassischen Vorstellungen über den Bau der Atome wollen wir hier nur das *Bohrsche* Atommodell skizzieren.

2.3.1 Bohrsches Modell vom Wasserstoffatom

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

Die Umlaufbahn ist stabil, weil die Zentrifugalkraft, die auf das Elektron wirkt (mv^2/r), gleich ist der Coulombschen Anziehungskraft zwischen Elektron und Kern ($e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$), d.h. es gilt:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} \text{ oder } mv^2 = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}; \quad \epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Energie E des Elektrons auf seiner Umlaufbahn setzt sich zusammen aus der potentiellen Energie E_{pot} und der kinetischen Energie E_{kin} :

$$E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{8 \pi \epsilon_0 r}; \quad E_{\text{pot}} = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} dr = \frac{-e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} = -2 E_{\text{kin}}$$

$$E = -2 E_{\text{kin}} + E_{\text{kin}} = -E_{\text{kin}} = -\frac{e^2}{8 \pi \epsilon_0 r}$$

Nach der Energiegleichung sind für das Elektron (in Abhängigkeit vom Radius r) alle Werte erlaubt von 0 (für $r = \infty$) bis ∞ (für $r = 0$). Damit das Modell mit den Atomspektren vereinbar ist, ersann *N. Bohr* eine **Quantisierungsbedingung**. Er verknüpfte den **Bahndrehimpuls (mvr)** des Elektrons mit dem **Planckschen Wirkungsquantum h** (beide haben die Dimension einer Wirkung):

$$mvr = n \cdot h/2\pi; \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Für n (= **Hauptquantenzahl**) dürfen nur ganze Zahlen (1, 2, ... bis ∞) eingesetzt werden. Zu jedem Wert von n gehört eine Umlaufbahn mit einer bestimmten Energie, welche einem „stationären“ **Zustand (diskretes Energieniveau)** des Atoms entspricht. Kombiniert man die Gleichungen für v und E mit der Quantisierungsvorschrift, erhält man für den Bahnradius und die Energie des Elektrons auf einer Umlaufbahn:

$$v = \frac{e^2}{2h \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{1}{n}; \quad r = \frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m \cdot e^2} \cdot n^2 \quad \text{und} \quad E = -\frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Für $n = 1$ ist $r_1 = 52,84 \text{ pm}$ und $E_1 = -1313 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $n = 2$ ist $r_2 = 212 \text{ pm}$ und $E_2 = -328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Für $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ gilt für die Energiewerte: $E = E_1, \frac{1}{4}E_1, \frac{1}{9}E_1, \frac{1}{16}E_1, \dots$

$r_1 = a_0$ heißt auch **Bohrscher Atomradius** (vom H-Atom).

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

Durch das negative Vorzeichen wird deutlich gemacht, dass der Wert für E_2 weniger negativ ist als derjenige für E_1 . Daraus folgt, dass der Zustand E_1 die niedrigere Energie besitzt.

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

Höhere Zustände (Bahnen) heißen **angeregte Zustände**. Abb. 4 zeigt die Elektronenbahnen und die zugehörigen Energien für das Wasserstoffatom in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n .

Der Energieabstand der *Bohrschen* Kreisbahnen nimmt wegen $1/n^2$ (in der Energieformel) mit zunehmenden n ab.

2.3.2 Atomspektren (Absorptions- und Emissionsspektroskopie)

Nach *N. Bohr* sind Übergänge zwischen verschiedenen Bahnen bzw. energetischen Zuständen (Energieniveaus) möglich, wenn die Energiemenge, die der Energiedifferenz zwischen den betreffenden Zuständen entspricht, entweder zugeführt (**absorbiert**) oder in Form von elektromagnetischer Strahlung (Photonen) ausgestrahlt (**emittiert**) wird. Erhöht sich die Energie eines Atoms, und entspricht die Energiezufuhr dem Energieunterschied zwischen zwei Zuständen E_m und E_n , dann wird ein Elektron auf die höhere Bahn mit E_n angehoben. Kehrt es in den günstigeren Zustand E_m zurück, wird die Energiedifferenz $\Delta E = E_n - E_m$ als Licht (Photonen) ausgestrahlt, s. Abb. 4.

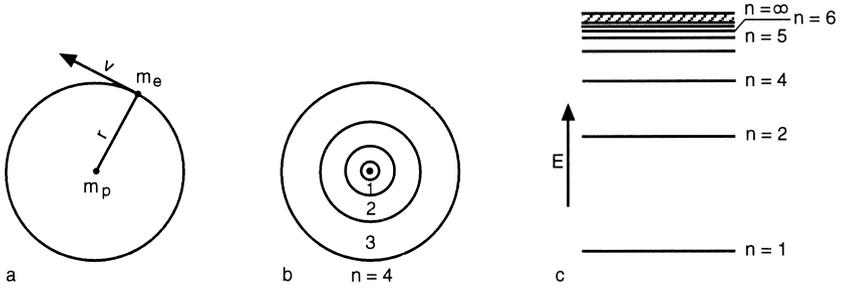


Abb. 4 a-c. Bohrsches Atommodell. **a** Bohrsche Kreisbahn. **b** Bohrsche Kreisbahnen für das Wasserstoffatom mit $n = 1, 2, 3$ und 4 . **c** Energieniveaus für das Wasserstoffatom mit $n = 1, 2, 3, 4 \dots, \infty$

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

$$E = h \cdot \nu$$

Die Frequenz einer Spektrallinie in einem Atomspektrum ist demnach gegeben durch $\nu = \Delta E/h$. Die Linien in einem Spektrum entsprechen allen möglichen Elektronenübergängen, vgl. Abb. 5.

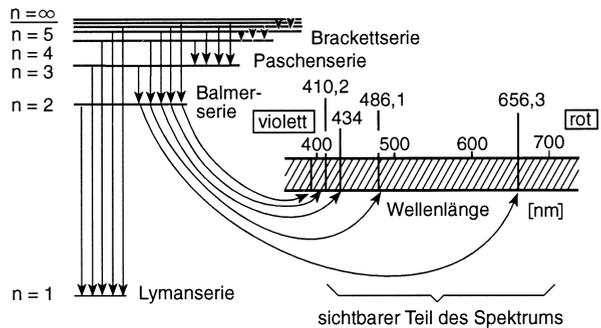


Abb. 5. Elektronenübergänge und Spektrallinien am Beispiel des Wasserstoffspektrums. (Nach *E. Mortimer*)

2.3.3 Verbesserungen des Bohrschen Modells

Arnold Sommerfeld und *Kenneth G. Wilson* erweiterten das *Bohrsche* Atommodell, indem sie es auf **Ellipsenbahnen** ausdehnten. Ellipsenbahnen haben im Gegensatz zum Kreis **zwei** Freiheitsgrade, denn sie sind durch die beiden Halbachsen bestimmt. Will man daher die Atomspektren durch Übergänge zwischen Ellipsenbahnen beschreiben, braucht man demzufolge zwei Quantenbedingungen. Man erhält zu der Hauptquantenzahl n die sog. azimutale Quantenzahl k . Um Spektren von Atomen mit mehreren Elektronen erklären zu können, wurde k durch die **Nebenquantenzahl** ℓ ersetzt ($k = \ell - 1$).

Die Nebenquantenzahl ℓ bestimmt den Bahndrehimpuls des Elektrons.

$$(\text{Bahndrehimpuls} = \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}, \quad h [\text{Js}] = \text{Wirkung})$$

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

m bestimmt die Neigung der Ebene einer Ellipsenbahn gegen ein äußeres magnetisches Feld. Der Zahlenwert von m kennzeichnet die räumliche Ausrichtung des Bahndrehimpulses in einer vorgegebenen Richtung.

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

2.4 Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoffatoms

Das wellenmechanische Modell berücksichtigt die Beobachtung, dass sich freie Elektronen je nach Versuchsanordnung wie Teilchen mit Masse, Energie und Impuls oder aber wie Wellen (*Louis de Broglie*) verhalten. Ferner beachtet es die **Heisenbergsche Unschärfebeziehung** (von *Werner Heisenberg*, 1927 im Rahmen der Quantenmechanik formuliert), wonach es im atomaren Bereich unmöglich ist, von einem Teilchen gleichzeitig Ort und Impuls mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen. D.h. es gibt keine genaue Flugbahn für ein Teilchen.

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

ψ selbst hat keine anschauliche Bedeutung. Nach *Max Born* kann man jedoch das Produkt $|\psi|^2 dx dy dz$ als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, das Elektron in dem Volumenelement $dV = dx dy dz$ anzutreffen (**Aufenthaltswahrscheinlichkeit**).

Nach *Erwin Schrödinger* lässt sich das Elektron auch als Ladungswolke mit der Dichte ψ^2 auffassen (**Elektronendichteverteilung**).

$\underbrace{\psi^2 4r^2 \pi dr}_V =$ Radialverteilungsfunktion = Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer Kugelschale der Dicke dr im Abstand r vom Kern anzutreffen.
(Kugelschale)

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

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

oder in Polarkoordinaten (vgl. Abb. 6):

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

oder in stark vereinfachter Form:

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{E}\psi$$

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

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

Die möglichen Energiewerte werden durch Randbedingungen festgelegt. Die Eigenfunktionen entsprechen den stationären Zuständen des Atoms im *Bohrschen* Modell.

Ersetzt man die kartesischen Koordinaten durch Polarkoordinaten (Abb. 6), haben die Lösungen der *Schrödinger-Gleichung* die allgemeine Form:

$$\Psi_{n,\ell,m} = \mathbf{R}_{n,\ell}(r) \cdot \mathbf{Y}_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) \equiv \mathbf{Atomorbitale}$$

Diese Eigenfunktionen (Einteilchen-Wellenfunktionen) nennt man **Atomorbitale (AO)** (*Robert S. Mulliken*, 1931).

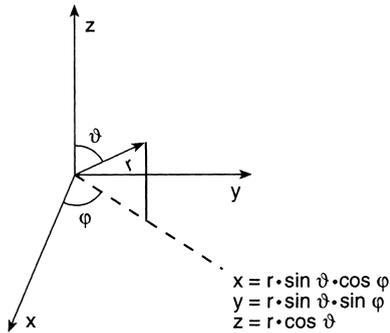


Abb. 6. Polarkoordinaten und ihre Beziehungen zu rechtwinkligen Koordinaten.

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

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

Das Orbital ersetzt die Elektronenbahn (*Bohr*). Als Folge der Unschärfebeziehung kann man nur eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit machen, ein Elektron an diesem oder jenem Punkt im Raum anzutreffen. Es ist jedoch keine Aussage darüber möglich, wie das Elektron von einem zum anderen Punkt gelangt.

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

Aus mathematischen Gründen gilt:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.4.1 Elektronenspin

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

Beachte: Mit dem Elektronenspin ist ein magnetisches Moment verbunden

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

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

- n** gibt die „Schale“ an (K, L, M usw.) und bestimmt die Orbitalgröße.
- ℓ** gibt Auskunft über die Form eines Orbitals (s, p, d usw.).
- m** gibt Auskunft über die Orientierung eines Orbitals im Raum.
- s** gibt Auskunft über die Spinrichtung (Drehsinn) eines Elektrons.

2.4.2 Graphische Darstellung der Atomorbitale

Der Übersichtlichkeit wegen zerlegt man oft die Wellenfunktion $\psi_{n,\ell,m}$ in ihren sog. **Radialteil $R_{n,\ell}(r)$** , der nur eine Funktion vom Radius r ist, und in die sog.

Winkelfunktion $Y_{\ell,m}(\varphi,\vartheta)$. Beide Komponenten von ψ werden meist getrennt betrachtet.

Winkelfunktionen $Y_{\ell,m}(\varphi,\vartheta)$

$$\begin{aligned}
 Y_{0,0} &= 1/2\sqrt{\pi} && \equiv & s - \text{AO} \\
 Y_{1,0} &= \left(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}\right) \cos \vartheta && \equiv & p_z - \text{AO} \\
 \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) &= \left(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}\right) \sin \vartheta \cos \varphi && \equiv & p_x - \text{AO} \\
 -i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) &= \left(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}\right) \sin \vartheta \sin \varphi && \equiv & p_y - \text{AO} \\
 Y_{2,0} &= \left(\sqrt{5}/4\sqrt{\pi}\right) (3 \cos^2 \vartheta - 1) && \equiv & d_{z^2} - \text{AO} \\
 \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) &= \left(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}\right) \sin^2 \vartheta \cos 2 \varphi && \equiv & d_{x^2-y^2} - \text{AO} \\
 -i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,1} - Y_{2,-1}) &= \left(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}\right) \sin 2 \vartheta \sin \varphi && \equiv & d_{yz} - \text{AO} \\
 \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) &= \left(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}\right) \sin 2 \vartheta \cos \varphi && \equiv & d_{xz} - \text{AO} \\
 -i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) &= \left(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}\right) \sin^2 \vartheta \sin 2 \varphi && \equiv & d_{xy} - \text{AO}
 \end{aligned}$$

Beachte: Die Winkelfunktionen $Y_{\ell,m}$ sind von der Hauptquantenzahl n unabhängig. Sie sehen daher für alle Hauptquantenzahlen (und damit für alle Elemente) gleich aus. $Y_{\ell,m}$ bestimmt das räumliche „Aussehen“ der Orbitale.

Zur bildlichen Darstellung der Winkelfunktion benutzt man häufig sog. **Polardiagramme**. Die Diagramme entstehen, wenn man den Betrag von $Y_{\ell,m}$ für jede Richtung als Vektor vom Koordinatenursprung ausgehend aufträgt. Die Richtung des Vektors ist durch die Winkel φ und ϑ gegeben. Sein Endpunkt bildet einen Punkt auf der Oberfläche der räumlichen Gebilde in Abb. 7–9. **Die Polardiagramme haben für unterschiedliche Kombinationen von ℓ und m verschiedene Formen oder Orientierungen.**

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

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

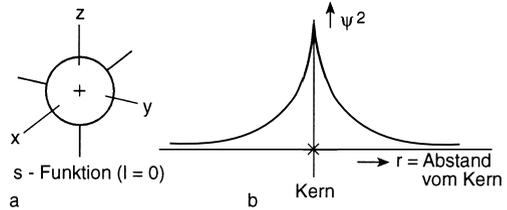


Abb. 7. **a** Graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{0,0}$. Es ist nur eine Konturlinie gezeichnet, welche etwa 99 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons entspricht. **b** Elektronendichteverteilung im 1s-AO

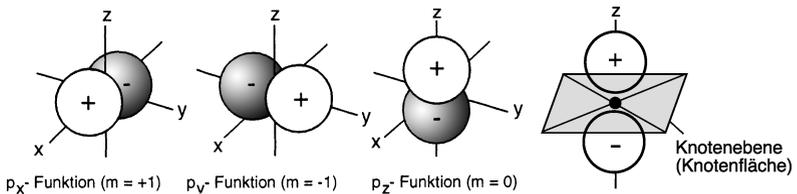


Abb. 8. Graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{1,m}$

Beim Durchgang durch die Knotenebene ändert sich das Vorzeichen der Funktion von + nach – bzw. von – nach + (= Phasenwechsel der Funktion). Höhere p-Orbitale (3p, 4p, ...) haben die gleiche äußere Gestalt wie 2p-AO. Sie besitzen jedoch noch innere Knotenflächen in den einzelnen Orbitallappen.

Bei den d-AO sind *zwei* Knotenebenen, bzw. *zwei* kegelförmige Knotenflächen vorhanden. Gegenüberliegende Orbitallappen haben daher gleiches Vorzeichen.

Höhere d-Orbitale (4d, 5d, ...) enthalten auch innere Knotenflächen.

Das d_{z^2} -AO kann man sich zu gleichen Teilen aus $d_{z^2-y^2}$ und $d_{z^2-x^2}$ zusammengesetzt denken.

Anmerkung: Die Vorzeichen in den Abb. 7–9 ergeben sich aus der mathematischen Beschreibung der Elektronen durch Wellenfunktionen. Bei der Kombination von Orbitalen bei der Bindungsbildung und der Konstruktion von Hybrid-Orbitalen werden die Vorzeichen berücksichtigt.

Für **d-Orbitale** ist $\ell = 2$. m kann somit die Werte annehmen: $-2, -1, 0, +1, +2$. Abb. 9 zeigt die graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{2,m}$ dieser fünf d-Orbitale. Vier d-Orbitale sind rosettenförmig. Beachte, dass gegenüberliegende Orbitallappen gleiches Vorzeichen haben, weil an zwei Knotenebenen eine Vorzeichenumkehr stattfindet.

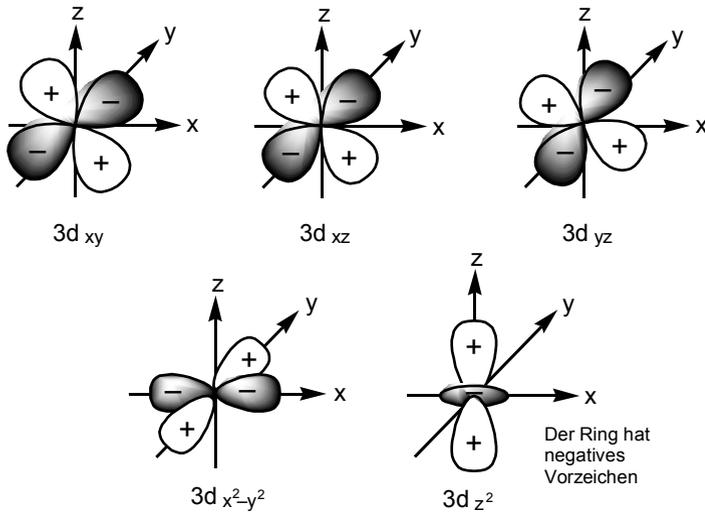


Abb. 9. Graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{2,m}$

Radialteil $R_{n,\ell}(r)$ für s-, p- und d-Orbitale

$$R_{1,0} \equiv 1s \quad : \quad 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$R_{2,0} \equiv 2s \quad : \quad 2 \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \left[1 - \frac{Zr}{2a_0}\right]$$

$$R_{3,0} \equiv 3s \quad : \quad 2 \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[1 - 2\frac{Zr}{3a_0} + \frac{2}{3}\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]$$

$$R_{2,1} \equiv 2p \quad : \quad \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \left[\frac{Zr}{2a_0}\right]$$

$$R_{3,1} \equiv 3p \quad : \quad \frac{2}{3}\sqrt{2} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[\frac{Zr}{3a_0}\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)\right]$$

$$R_{3,2} \equiv 3d \quad : \quad \frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]$$

Z ist die Kernladung. Für das Wasserstoffatom ist $Z = 1$.
 r = Radius; $a_0 = 52,84 \text{ pm}$ (Bohrscher Atomradius)

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

Abb. 10 zeigt die Radialfunktionen $R_{n,\ell}(r)$ und das Quadrat von $R_{n,\ell}(r)$ multipliziert mit der Oberfläche ($4\pi r^2$) einer Kugel vom Radius r um den Atomkern in Abhängigkeit von r (Entfernung vom Kern).

In Abb. 10 sieht man, dass die Radialfunktion für das **2s-Orbital** einmal den Wert 0 annimmt. Das **2s-Orbital** besitzt *eine* kugelförmige *Knotenfläche*. Das **3s-Elektron** besitzt *zwei* *Knotenflächen*. Auch das 3p-AO besitzt eine Knotenfläche; s. hierzu Abb. 11.

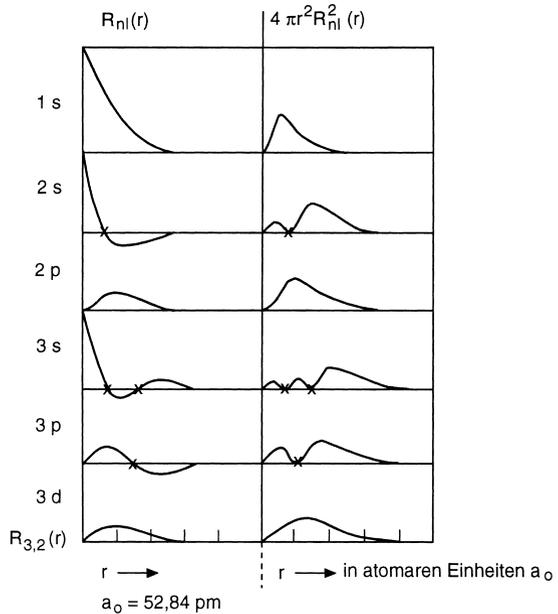


Abb. 10. Radialfunktionen $R_{n,\ell}(r)$ und das Quadrat von $R_{n,\ell}(r)$ multipliziert mit der Oberfläche ($4\pi r^2$) einer Kugel vom Radius r um den Atomkern in Abhängigkeit von r

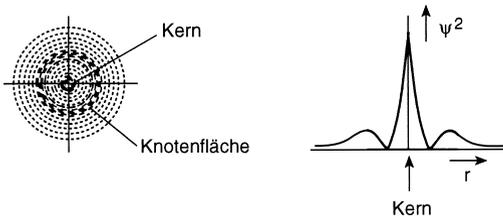


Abb. 11. ψ^2 von 2s-Elektronen

Atomorbitale sind das **Produkt** aus Radialfunktion und Winkelfunktion.

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

Für das **1s-AO** ergibt sich:

$$\psi_{1,0,0} = 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

und entsprechend für das **2s-AO**:

$$\psi_{2,0,0} = 2 \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \left[1 - \frac{Zr}{2a_0}\right] \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

Abb. 11 veranschaulicht ψ^2 für 2s-Elektronen.

Den Unterschied zwischen der Winkelfunktion und einem kompletten Orbital verdeutlicht Abb. 12 am Beispiel eines 2p-Orbitals.

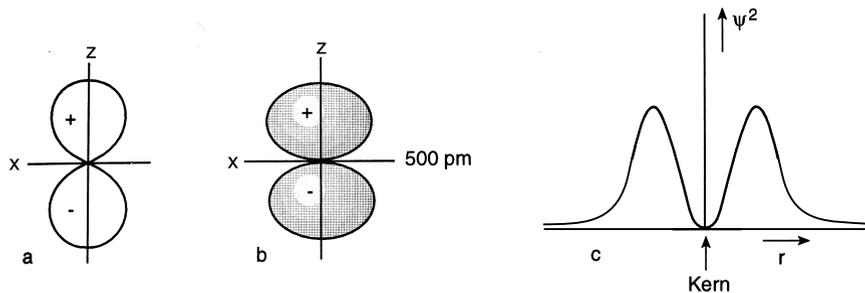


Abb. 12. **a** Darstellung der Winkelfunktion: $Y_{1,m}$. **b** Darstellung eines „kompletten“ 2p-Orbitals des H-Atoms durch Begrenzungsflächen. Durch Rotation um die senkrechte Achse entsteht das dreidimensionale Orbital, wobei ein Elektron in diesem Orbital mit 99%iger Wahrscheinlichkeit innerhalb des Rotationskörpers anzutreffen ist. **c** Darstellung von ψ^2 von 2p-Elektronen

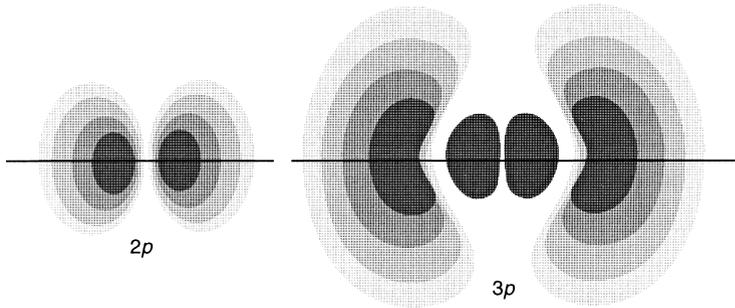


Abb. 13. Konturliniendiagramm für 2p- und 3p-Orbitale. Die verschiedenen schraffierten Zonen entsprechen von innen nach außen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 %, 40 %, 60 % und 80x%. (Nach *Becker u. Wentworth*, 1976)

2.4.3 Mehrelektronenatome

Die *Schrödinger*-Gleichung lässt sich für Atome mit mehr als einem Elektron nicht exakt lösen. Das *Coulomb*-Potenzial ist wegen der Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektronen (Anziehung) und zwischen den Elektronen untereinander (Abstoßung) sehr kompliziert. Man kann aber die Elektronenzustände in einem Mehrelektronenatom näherungsweise durch Wasserstoff-Orbitale wiedergeben, wenn man die Abhängigkeit der Orbitale von der Hauptquantenzahl berücksichtigt. Die Anzahl der Orbitale und ihre Winkelfunktionen sind die gleichen wie im Wasserstoffatom.

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

2.5 Pauli-Prinzip, Pauli-Verbot

Nach einem von *Wolfgang Pauli* ausgesprochenen Prinzip stimmen keine zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen überein. Für die Formulierung des Ausschließungsprinzips erhielt der gebürtige Wiener 1945 den Nobelpreis für Physik

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

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

schreibt. *Beispiel:* $1s^2$ (sprich: eins s zwei) bedeutet: In der K-Schale ist das s-Niveau mit zwei Elektronen besetzt.

Die Elektronenanordnung in einem Atom nennt man auch seine **Elektronenkonfiguration**. Jedes Element hat seine charakteristische Elektronenkonfiguration, s. S. 41.

Abb. 14 gibt die energetische Reihenfolge der Orbitale in (neutralen) Mehrelektronenatomen an, wie sie experimentell gefunden wird.

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

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

Abb. 15 zeigt den Zusammenhang zwischen den vier Quantenzahlen und die mögliche Besetzung der einzelnen Schalen und Niveaus mit Elektronen.

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

Für die Reihenfolge der Besetzung beachte Abb. 14!

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

Abb. 15. Zusammenhang zwischen den vier Quantenzahlen und die mögliche Besetzung der einzelnen Schalen und Niveaus mit Elektronen

Beachte: In Abb. 14 sieht man 1. Die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus werden mit höherer Hauptquantenzahl n kleiner. 2. Bei gleichem Wert für n ergeben sich wegen verschiedener Werte für ℓ und m unterschiedliche Energiewerte; so ist das 4s-Niveau energetisch günstiger (tieferer Energiewert) als das 3d-Niveau. Siehe auch S. 40 und 41.

Geschichtliches:

Elektron: Experimenteller Nachweis sowie Beschreibung seiner Eigenschaften
Joseph John Thomson 1897 („Kathodenstrahlen“).

Proton: „Kanalstrahlen“ *Eugen Goldstein* 1886.
Protonenmasse: *J. J. Thomson* 1906.

Neutron: 1920 von *Ernest Rutherford* postuliert.
1932 von *James Chadwick* nachgewiesen.