

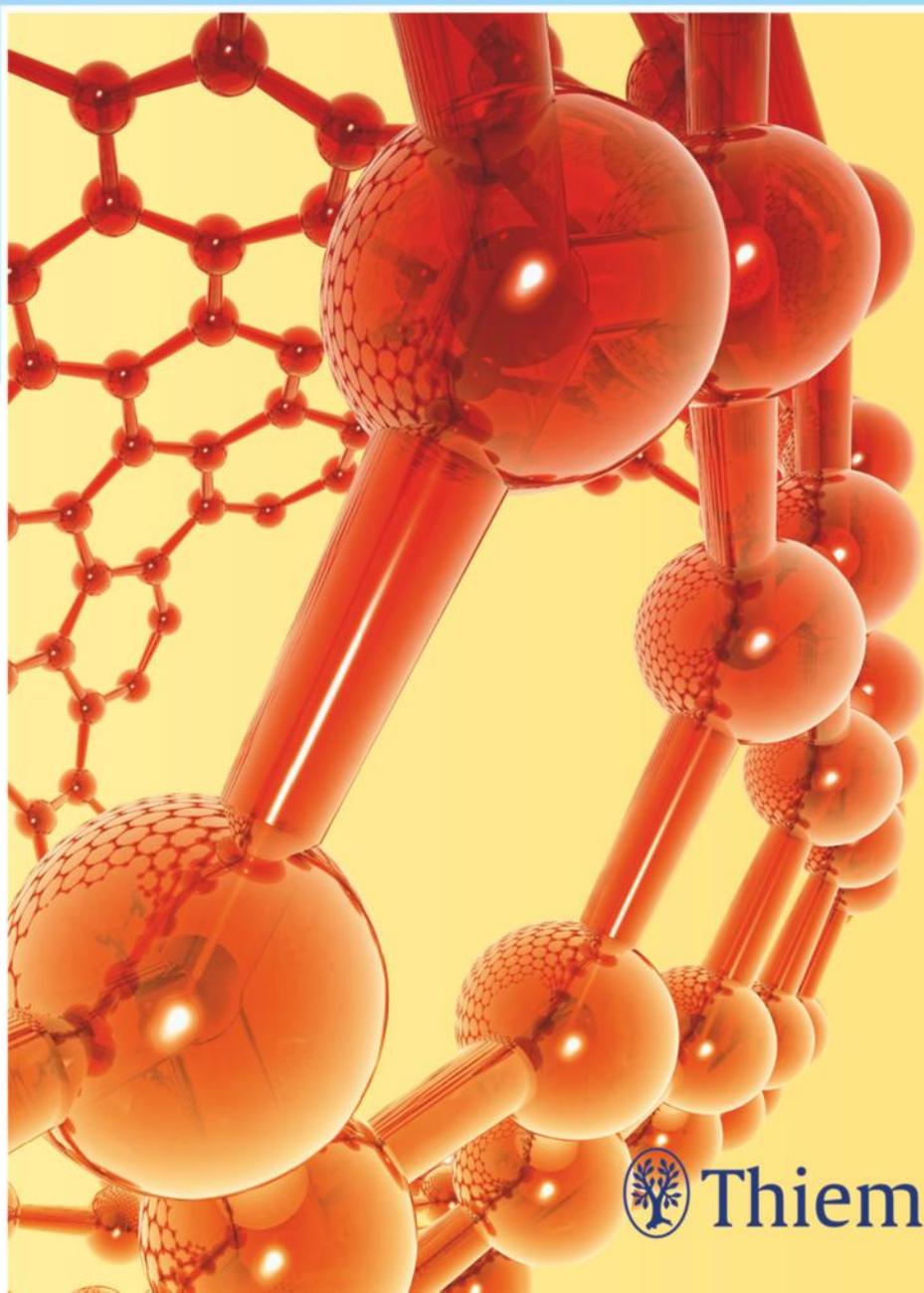
Chemie

Das Basiswissen der Chemie

Charles E. Mortimer
Ulrich Müller

Bearbeitet von
Johannes Beck

11. Auflage



Thieme

Auf einen Blick

Grundlage und Atomtheorie	1 Einleitung	19
	2 Einführung in die Atomtheorie	32
Stöchiometrie	3 Stöchiometrie I	41
	4 Stöchiometrie II	50
	5 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen	59
Atome und chemische Bindung	6 Die Elektronenstruktur der Atome	72
	7 Eigenschaften der Atome und die Ionenbindung	99
	8 Die kovalente Bindung	116
	9 Molekülstruktur, Molekülorbitale	129
Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe und Lösungen	10 Gase	153
	11 Flüssigkeiten	171
	12 Feststoffe	184
	13 Strukturaufklärung	201
	14 Lösungen	211
Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen	15 Reaktionen in wässriger Lösung	233
	16 Reaktionskinetik	252
	17 Das chemische Gleichgewicht	273
	18 Säuren und Basen	284
	19 Säure-Base-Gleichgewichte	296
	20 Löslichkeitsprodukt und Komplex-Gleichgewichte	318
	21 Grundlagen der chemischen Thermodynamik	330
	22 Elektrochemie	345
Stoffchemie der Elemente	23 Wasserstoff	373
	24 Halogene	379
	25 Die Edelgase	394
	26 Die Elemente der 6. Hauptgruppe (Gruppe 16)	397
	27 Die Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15)	413
	28 Kohlenstoff, Silicium und Bor	435
	29 Metalle	454
	30 Komplex-Verbindungen	488
Organische Chemie und Biochemie	31 Organische Chemie Teil I: Kohlenwasserstoffe	507
	32 Organische Chemie Teil II: Funktionelle Gruppen	526
	33 Stereochemie, Polymerchemie und supramolekulare Chemie	557
	34 Naturstoffe und Biochemie	573
Kernchemie	35 Kernchemie	606
Gefahrstoffe	36 Umgang mit gefährlichen Stoffen	633
Anhang		650

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	19	6	Die Elektronenstruktur der Atome	72
1.1	Historische Entwicklung der Chemie	20	6.1	Elektromagnetische Strahlung	73
1.2	Elemente, Verbindungen, Gemische	23	6.2	Atomsppektren	74
1.3	Stofftrennung	25	6.3	Ordnungszahl und das Periodensystem der Elemente	77
1.4	Maßeinheiten	28	6.4	Wellenmechanik	80
1.5	Genauigkeit und signifikante Stellen	29	6.5	Quantenzahlen	84
1.6	Mittelwert und Standardabweichung	30	6.6	Orbitalbesetzung und die Hund-Regel	88
2	Einführung in die Atomtheorie	32	6.7	Die Elektronenstruktur der Elemente	91
2.1	Die Dalton-Atomtheorie	32	6.8	Halb- und vollbesetzte Unterschalen	93
2.2	Das Elektron	33	6.9	Einteilung der Elemente	96
2.3	Das Proton	34	7	Eigenschaften der Atome und die Ionenbindung	99
2.4	Das Neutron	35	7.1	Atomgröße	100
2.5	Aufbau der Atome	35	7.2	Ionisierungsenergien	102
2.6	Atomsymbole	37	7.3	Elektronenaffinitäten	104
2.7	Isotope	37	7.4	Die Ionenbindung	106
2.8	Atommassen	38	7.5	Gitterenergie	107
3	Stöchiometrie Teil I: Chemische Formeln	41	7.6	Arten von Ionen	109
3.1	Moleküle und Ionen	41	7.7	Ionenradien	111
3.2	Empirische Formeln	43	7.8	Nomenklatur von Ionenverbindungen	113
3.3	Das Mol	43	8	Die kovalente Bindung	116
3.4	Prozentuale Zusammensetzung von Verbindungen	45	8.1	Konzept der kovalenten Bindung	116
3.5	Ermittlung chemischer Formeln	46	8.2	Übergänge zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung	118
4	Stöchiometrie Teil II: Chemische Reaktionsgleichungen	50	8.3	Elektronegativität	120
4.1	Chemische Reaktionsgleichungen	50	8.4	Formalladungen	122
4.2	Begrenzende Reaktanden	53	8.5	Mesomerie (Resonanz)	124
4.3	Ausbeute bei chemischen Reaktionen	54	8.6	Nomenklatur von binären Molekülverbindungen	126
4.4	Konzentration von Lösungen	54	9	Molekülstruktur, Molekülorbitale	129
5	Energieumsatz bei chemischen Reaktionen	59	9.1	Ausnahmen zur Oktettregel	130
5.1	Energiemaße	60	9.2	Elektronenpaar-Abstoßung und Molekülstruktur	130
5.2	Temperatur und Wärme	60	9.3	Hybridorbitale	135
5.3	Kalorimetrie	61	9.4	Molekülorbitale	137
5.4	Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie ..	62	9.5	Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen	141
5.5	Der Satz von Hess	64	9.6	Delokalisierte Bindungen	142
5.6	Bildungsenthalpien	65	9.7	Stark polare kovalente Bindungen	146
5.7	Bindungsenergien	68			

9.8	Hypervalente Atome	146	14	Lösungen	211
9.9	Die Bindung in Metallen	148	14.1	Allgemeine Betrachtungen	212
9.10	Halbleiter	151	14.2	Der Auflösungsprozess	213
10	Gase	153	14.3	Hydratisierte Ionen	214
10.1	Druck	154	14.4	Lösungsenthalpie	215
10.2	Das Avogadro-Gesetz	155	14.5	Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temperatur	216
10.3	Das ideale Gasgesetz	156	14.6	Konzentration von Lösungen	217
10.4	Stöchiometrie und Gasvolumina	158	14.7	Dampfdruck von Lösungen	220
10.5	Die kinetische Gastheorie	160	14.8	Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen	221
10.6	Das Dalton-Gesetz der Partialdrücke	161	14.9	Osmose	223
10.7	Molekülgeschwindigkeiten in Gasen	163	14.10	Destillation	225
10.8	Das Graham-Effusionsgesetz	164	14.11	Elektrolyt-Lösungen	227
10.9	Reale Gase	165	14.12	Interionische Wechselwirkungen in Lösungen	228
10.10	Verflüssigung von Gasen	167	14.13	Kolloide Lösungen und Gele	228
11	Flüssigkeiten	171	14.14	Tenside und Mizellen	229
11.1	Intermolekulare Anziehungskräfte	172	14.15	Ionische Flüssigkeiten	230
11.2	Wasserstoff-Brücken	174	15	Reaktionen in wässriger Lösung	233
11.3	Der flüssige Zustand	175	15.1	Metathese-Reaktionen	233
11.4	Verdampfung	176	15.2	Oxidationszahlen	236
11.5	Dampfdruck	177	15.3	Reduktions-Oxidations-Reaktionen	238
11.6	Siedepunkt	178	15.4	Arrhenius-Säuren und -Basen	241
11.7	Verdampfungsenthalpie	178	15.5	Saure und basische Oxide	244
11.8	Gefrierpunkt und Schmelzpunkt	179	15.6	Nomenklatur von Säuren, Hydroxiden und Salzen	244
11.9	Dampfdruck von Festkörpern	180	15.7	Volumetrische Analyse	246
11.10	Zustandsdiagramme	180	15.8	Äquivalentmasse und Äquivalentkonzentration	248
12	Feststoffe	184	16	Reaktionskinetik	252
12.1	Arten von kristallinen Feststoffen	185	16.1	Reaktionsgeschwindigkeit	253
12.2	Kristallstruktur und Symmetrie	188	16.2	Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	254
12.3	Kristallstrukturen von Metallen	190	16.3	Zeitabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	255
12.4	Ionenkristalle	192	16.4	Einstufige Reaktionen	259
12.5	Defektstrukturen	195	16.5	Geschwindigkeitsgesetze für einstufige Reaktionen	262
12.6	Flüssigkristalle	196	16.6	Reaktionsmechanismen	263
12.7	Nanostrukturen	197	16.7	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	265
13	Strukturaufklärung	201	16.8	Katalyse	266
13.1	Röntgenbeugung	202			
13.2	Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie	206			

17	Das chemische Gleichgewicht	273	21.8	Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten	341
17.1	Reversible Reaktionen und chemisches Gleichgewicht	274	22	Elektrochemie	345
17.2	Die Gleichgewichtskonstante K_c	275	22.1	Elektrischer Strom	346
17.3	Die Gleichgewichtskonstante K_p	278	22.2	Elektrolytische Leitung	347
17.4	Das Prinzip des kleinsten Zwanges	280	22.3	Elektrolyse	348
18	Säuren und Basen	284	22.4	Stöchiometrische Gesetze bei der Elektrolyse	349
18.1	Das Arrhenius-Konzept	285	22.5	Galvanische Zellen	351
18.2	Das Brønsted-Lowry-Konzept	285	22.6	Die elektromotorische Kraft	352
18.3	Die Stärke von Brønsted-Säuren und -Basen	286	22.7	Elektrodenpotenziale	353
18.4	Säurestärke und Molekülstruktur	287	22.8	Freie Reaktionsenthalpie und elektromotorische Kraft	357
18.5	Das Lewis-Konzept	290	22.9	Konzentrationsabhängigkeit des Potentials	359
18.6	Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen	292	22.10	Potenziometrische Titration	363
19	Säure-Base-Gleichgewichte	296	22.11	Elektrodenpotenziale und Elektrolyse	363
19.1	Das Ionenprodukt des Wassers. pH-Wert	297	22.12	Korrosion und Korrosionsschutz	364
19.2	Schwache Elektrolyte	299	22.13	Elektrochemische Herstellung von nanostrukturierten Materialien	365
19.3	Indikatoren	303	22.14	Galvanische Zellen für den praktischen Gebrauch	366
19.4	Pufferlösungen	304	22.15	Brennstoffzellen	368
19.5	Mehrprotonige Säuren	307	23	Wasserstoff	373
19.6	Salze schwacher Säuren und Basen	311	23.1	Vorkommen und physikalische Eigenschaften	373
19.7	Säure-Base-Titrationen	312	23.2	Herstellung von Wasserstoff	374
20	Löslichkeitsprodukt und Komplex-Gleichgewichte	318	23.3	Chemische Eigenschaften des Wasserstoffs	375
20.1	Das Löslichkeitsprodukt	318	23.4	Technische Verwendung von Wasserstoff	377
20.2	Fällungsreaktionen	320	24	Halogene	379
20.3	Fällung von Sulfiden	323	24.1	Eigenschaften der Halogene	380
20.4	Komplex-Gleichgewichte	324	24.2	Vorkommen und Herstellung der Halogene	381
21	Grundlagen der chemischen Thermodynamik	330	24.3	Halogenwasserstoffe	384
21.1	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	331	24.4	Interhalogen-Verbindungen	385
21.2	Enthalpie	332	24.5	Halogenide	386
21.3	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	333	24.6	Oxosäuren der Halogene	387
21.4	Die freie Enthalpie	335	24.7	Verwendung der Halogene	391
21.5	Freie Standard-Enthalpien	337			
21.6	Absolute Entropien	337			
21.7	Gleichgewicht und freie Reaktionsenthalpie	339			

25 Die Edelgase	394	28 Kohlenstoff, Silicium und Bor	435
25.1 Vorkommen und Gewinnung der Edelgase .	394	28.1 Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe	436
25.2 Eigenschaften der Edelgase	395	28.2 Die Strukturen der Elemente der 4. Hauptgruppe	438
25.3 Verwendung der Edelgase	396	28.3 Vorkommen, Gewinnung und Verwendung von Kohlenstoff und Silicium	440
26 Die Elemente der 6. Hauptgruppe (Gruppe 16)	397	28.4 Carbide, Silicide und Silane	442
26.1 Allgemeine Eigenschaften der Chalkogene	398	28.5 Oxide und Oxosäuren des Kohlenstoffs	444
26.2 Vorkommen und Gewinnung von Sauerstoff	399	28.6 Siliciumdioxid und Silicate	445
26.3 Reaktionen des Sauerstoffs	399	28.7 Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen des Kohlenstoffs	448
26.4 Verwendung von Sauerstoff	402	28.8 Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 3. Hauptgruppe (Gruppe 13)	448
26.5 Ozon	402	28.9 Elementares Bor	449
26.6 Schwefel, Selen und Tellur	403	28.10 Bor-Verbindungen	450
26.7 Vorkommen und Gewinnung von Schwefel, Selen und Tellur	404	28.11 Borane (Borhydride)	451
26.8 Wasserstoff-Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur	405	29 Metalle	454
26.9 Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen in der Oxidationsstufe + IV	406	29.1 Physikalische Eigenschaften von Metallen ..	455
26.10 Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen in der Oxidationsstufe + VI	408	29.2 Vorkommen von Metallen	457
26.11 Verwendung von Schwefel, Selen und Tellur	410	29.3 Metallurgie: Aufbereitung von Erzen	458
27 Die Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15)	413	29.4 Metallurgie: Reduktion	460
27.1 Allgemeine Eigenschaften	414	29.5 Metallurgie: Raffination	465
27.2 Die Elementstrukturen von Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut	415	29.6 Die Alkalimetalle	466
27.3 Der Stickstoffzyklus	416	29.7 Die Erdalkalimetalle	469
27.4 Vorkommen und Herstellung der Elemente der 5. Hauptgruppe	417	29.8 Die Metalle der 3. Hauptgruppe	473
27.5 Nitride und Phosphide	418	29.9 Die Metalle der 4. Hauptgruppe	475
27.6 Halogen-Verbindungen	421	29.10 Die Übergangsmetalle	477
27.7 Oxide und Oxosäuren des Stickstoffs	422	29.11 Die Lanthanoide	483
27.8 Luftverschmutzung	425	30 Komplex-Verbindungen	488
27.9 Oxide und Oxosäuren des Phosphors	429	30.1 Struktur von Komplex-Verbindungen	489
27.10 Oxide und Oxosäuren von Arsen, Antimon und Bismut	431	30.2 Stabilität von Komplexen	493
27.11 Verwendung der Elemente der 5. Hauptgruppe	432	30.3 Nomenklatur von Komplexen	494
		30.4 Isomerie	495
		30.5 Die Bindungsverhältnisse in Komplexen ...	497
		31 Organische Chemie Teil I: Kohlenwasserstoffe	507
		31.1 Alkane	508
		31.2 Alkene	513
		31.3 Alkine	515

31.4	Arene	515	34.7	Nucleinsäuren	592
31.5	Reaktionen der Kohlenwasserstoffe. Radikalische Substitution. Addition	517	34.8	Proteinsynthese	594
31.6	Cycloaddition und die Bedeutung der Orbitalsymmetrie für chemische Reaktionen	519	34.9	Gentechnik	597
31.7	Reaktionen von Arenen. Elektrophile Substitution	520	34.10	Enzyme und Coenzyme	600
31.8	Nucleophile Substitution am Aromaten	523	34.11	Schlussbemerkung: Biochemie und Chemie	604
32	Organische Chemie Teil II: Funktionelle Gruppen	526	35	Kernchemie	606
32.1	Halogenalkane. Nucleophile Substitution. Eliminierungsreaktionen	527	35.1	Der Atomkern	607
32.2	Metallorganische Verbindungen	530	35.2	Kernreaktionen	609
32.3	Alkohole, Phenole und Thiole	531	35.3	Radioaktivität	609
32.4	Ether	534	35.4	Messung der Radioaktivität	612
32.5	Carbonyl-Verbindungen	536	35.5	Die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit	613
32.6	Carbonsäuren und ihre Derivate	540	35.6	Biologische Effekte der Radioaktivität	616
32.7	Amine und Carbonsäureamide	548	35.7	Radioaktive Zerfallsreihen	618
32.8	Aminosäuren und Peptide	550	35.8	Künstliche Kernumwandlungen	620
32.9	Azo- und Diazo-Verbindungen	552	35.9	Kernspaltung	622
32.10	Heterocyclische Verbindungen	553	35.10	Kernfusion	626
33	Stereochemie, Polymerchemie und supramolekulare Chemie	557	35.11	Verwendung von radioaktiven Nucliden	627
33.1	Stereochemie organischer Verbindungen	557	36	Umgang mit gefährlichen Stoffen	633
33.2	Racemat-Trennung und Synthese chiraler Moleküle	561	36.1	Einteilung und Kennzeichnung der Gefahrstoffe	634
33.3	Polymerchemie	563	36.2	Europäisches Gefahrstoffrecht	639
33.4	Supramolekulare Chemie	570	36.3	Giftstoffe, Toxikologie	645
34	Naturstoffe und Biochemie	573	37	Anhang	650
34.1	Terpene	575	37.1	Anhang A: Normalpotenziale bei 25 °C	651
34.2	Kohlenhydrate	577	37.2	Anhang B: Gleichgewichtskonstanten bei 25 °C	652
34.3	Fette, Öle und Wachse	581	37.3	Anhang C: Thermodynamische Daten bei 25 °C	654
34.4	Botenstoffe, Hormone und Vitamine	583	37.4	Anhang D: Mittlere Bindungsenergien	655
34.5	Natürliche Farbstoffe	585	37.5	Anhang E: Lösungen zu den Übungsaufgaben	656
34.6	Proteine	588	38	Glossar	684
			Sachverzeichnis	705	

Übersicht

- 2.1 Die Dalton-Atomtheorie · 32
- 2.2 Das Elektron · 33
- 2.3 Das Proton · 34
- 2.4 Das Neutron · 35
- 2.5 Aufbau der Atome · 35
- 2.6 Atomsymbole · 37
- 2.7 Isotope · 37
- 2.8 Atommassen · 38

Übungsaufgaben · 40

Schlüsselworte (s. Glossar)



Gesetz der Erhaltung der Masse
Gesetz der konstanten Proportionen
Gesetz der multiplen Proportionen

Atom
Atomkern
Elektron

Elementarladung
Kanalstrahlen
Kathodenstrahlen

Nucleon
Proton
Neutron

Radioaktivität
 α -Strahlen
 β -Strahlen
 γ -Strahlen

Ordnungszahl
Massenzahl
Atommasse
Relative Atommasse
Ionen

Isotope
Massenspektrometer

Kernbindungsenergie

2 Einführung in die Atomtheorie



Zusammenfassung

Die moderne Atomtheorie geht auf die Arbeiten von John Dalton zurück und basiert auf dem *Gesetz der Erhaltung der Masse* und dem *Gesetz der konstanten Proportionen*. Dalton fügte dem das *Gesetz der multiplen Proportionen* hinzu.

Ein Atom ist das kleinste Teilchen eines Elements; durch Verknüpfung mit Atomen anderer Elemente entstehen die Verbindungen. Das Atom ist aus subatomaren Teilchen, den *Elektronen*, *Protonen* und *Neutronen*, aufgebaut. Das Elektron hat eine negative Ladung $-e$, das Proton eine positive Ladung $+e$. Das Neutron ist ungeladen. Proton und Neutron haben ähnliche Masse, die Masse des Elektrons ist erheblich kleiner.

Die Protonen und Neutronen befinden sich im *Atomkern*, der sich im Mittelpunkt des Atoms befindet. Der Kern ist klein im Vergleich zum Gesamtatom, in ihm ist fast die ganze Masse des Atoms vereint, und er ist positiv geladen. Die Elektronen umgeben den Kern und machen das Volumen des Atoms aus. Ein Atom hat gleich viele Protonen wie Elektronen. Durch Wegnahme von Elektronen entstehen positiv geladene *Ionen*, durch Zufügung von Elektronen entstehen negativ geladene Ionen. Die *Ordnungszahl* eines Elements entspricht der Zahl der Protonen in seinen Atomen, die *Massenzahl* entspricht der Zahl von Protonen und Neutronen zusammengenommen. Atome eines Elements können unterschiedlich viele Neutronen und damit unterschiedliche Massenzahlen haben, sie heißen *Isotope*. Die *Atommasse* wird auf eine Skala bezogen, auf der die Masse des Atoms $^{12}_6\text{C}$ 12 u beträgt. Als *Atommasse* für ein Element wird der Mittelwert der Massen seiner Isotope unter Berücksichtigung ihrer relativen natürlichen Häufigkeit angegeben.

Grundlage für die moderne Chemie ist die Theorie der Atome. Das Verständnis für den Aufbau der Atome und die Art, wie sie miteinander in Wechselwirkung treten, ist von zentraler Bedeutung in der Chemie. Dieses Kapitel gibt einen ersten Einblick in die Theorie; eine weitere Vertiefung folgt in Kapitel ▶ 6 (Elektronenstruktur der Atome, S. 72) und Kapitel ▶ 35 (Kernchemie, S. 606).

2.1 Die Dalton-Atomtheorie

Nach der altgriechischen Atomtheorie kommt man bei wiederholter Zerteilung von Materie irgendwann zu kleinsten, nicht mehr weiter teilbaren Teilchen, den Atomen. Das griechische Wort *atomos* bedeutet „unteilbar“. Die altgriechischen Theorien basierten auf rein abstrakter Überlegung, nicht auf Experimenten. Die Atomtheorie war zweitausend Jahre lang reine Spekulation. In seinem Buch *The Sceptical Chymist* (1661) akzeptierte Robert Boyle die Existenz von Atomen, ebenso wie Isaac Newton in seinen Büchern *Principia* (1687) und *Opticks* (1704). Aber erst John Dalton entwickelte in den Jahren 1803 bis 1808 eine Atomtheorie, die er von beobachteten Gesetzmäßigkeiten bei chemischen Reaktionen ableitete. Seine Theorie ist quantitativer Natur, den Atomen wurden relative Massen zugeordnet. Die Hauptpostulate der Dalton-Theorie sind:

- Elemente bestehen aus extrem kleinen Teilchen, den Atomen. Alle Atome eines Elementes sind gleich, und die Atome verschiedener Elemente sind verschieden.
- Bei chemischen Reaktionen werden Atome miteinander verbunden oder voneinander getrennt. Dabei werden nie Atome zerstört oder neu gebildet, und kein Atom eines Elements wird in das eines anderen Elements verwandelt.
- Eine chemische Verbindung resultiert aus der Verknüpfung der Atome von zwei oder mehr Elementen. Eine gegebene Verbindung enthält immer die

gleichen Atomsorten, die in einem festen Mengenverhältnis miteinander verknüpft sind.

Die Dalton-Theorie ist heute noch gültig, wenn auch sein erstes Postulat etwas modifiziert werden musste. Nach heutiger Kenntnis bestehen die Atome eines Elements aus verschiedenen Atomsorten, die sich in ihren Massen unterscheiden (Isotope; eingehendere Diskussion folgt in Abschnitten ▶ 2.7 und ▶ 2.8, S. 37). In ihren chemischen Eigenschaften sind die Atome eines Elements jedoch völlig gleich und unterscheiden sich von denen anderer Elemente. Die unterschiedliche Masse ist nur von untergeordneter Bedeutung und stört auch bei quantitativen Berechnungen nicht, da man in fast allen Fällen keine Fehler begeht, wenn man alle Atome eines Elements als gleich behandelt und mit einem Mittelwert für die Masse rechnet.

Dalton hat die quantitativen Aspekte seiner Theorie von folgenden Gesetzen über die Zusammensetzung von Verbindungen abgeleitet:

- **Gesetz der Erhaltung der Masse:** Während einer chemischen Reaktion lässt sich keine Veränderung der Gesamtmasse beobachten. Die Summe der Massen aller miteinander reagierenden Substanzen ist gleich der Masse aller Produkte. Dieses Gesetz wird durch das zweite Postulat von Dalton erklärt.
- **Gesetz der konstanten Proportionen** (J. Proust, 1799). In einer Verbindung sind stets die gleichen Elemente im gleichen Massenverhältnis enthalten. Dieses Gesetz wird durch das dritte Dalton-Postulat erklärt.

Basierend auf seiner Theorie hat Dalton ein drittes Gesetz formuliert:

- **Gesetz der multiplen Proportionen:** Wenn zwei Elemente A und B mehr als eine Verbindung miteinander eingehen, dann stehen die Massen von A, die sich mit einer bestimmten Masse von B verbinden, in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander.

Das Gesetz folgt aus der Anschauung, dass die Atome einer Verbindung in einem festen Zahlenverhältnis verknüpft werden. Zum Beispiel bilden Kohlenstoff und Sauerstoff zwei Verbindungen, Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂). Im Kohlenmonoxid ist ein Kohlenstoff- mit einem Sauerstoff-Atom verbunden, im Kohlendioxid sind es ein Kohlenstoff- und zwei Sauerstoff-Atome. Wie experimentell überprüfbar ist, kommen auf 12 Gramm Kohlenstoff 16 Gramm Sauerstoff im Kohlenmonoxid und 32 Gramm Sauerstoff im Kohlendioxid; die Sauerstoffmassen in den beiden Verbindungen verhalten sich wie 1 zu 2.

2.2 Das Elektron

Nach der altgriechischen und der Dalton-Theorie gelten die Atome als die kleinstmöglichen Bausteine der Materie. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts zeichnete sich ab, dass die Atome selbst aus noch kleineren Teilchen aufgebaut sein müssten. Experimente mit der Elektrizität führten zu dieser Erkenntnis.

Humphry Davy entdeckte 1807–1808 die fünf Elemente Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium, als er bestimmte Verbindungen mit elektrischem Strom zersetzte. Als verbindende Kräfte zwischen den Elementen schloss er auf Anziehungskräfte elektrischer Natur.

Michael Faraday führte 1832–1833 wegweisende Experimente zur Elektrolyse durch, dem Prozess, bei dem Verbindungen durch elektrischen Strom zersetzt werden. Er entdeckte die Gesetze der Elektrolyse, die eine Beziehung zwischen zersetzter Stoffmenge und eingesetzter Strommenge herstellen (Abschnitt ▶ 22.4, S. 349). Basierend auf Faradays Arbeiten, schlug George Johnstone Stoney 1874 die Existenz von elektrischen Ladungsträgern vor, die mit Atomen assoziiert sind. 1891 gab er diesen Ladungsträgern den Namen **Elektron**.

Unter Chemikern ist es Mode geworden, das klare und griffige Wort *Atom* durch den diffusen Begriff „Zentrum“ zu ersetzen. Sie folgte damit der Inflation der „Zentren“ im allgemeinen Sprachgebrauch (Einkaufszentren, Kosmetikzentren, Jobzentren usw.). Danach befinden sich nicht weniger als $3 \cdot 10^{22}$ „Zentren“ in einem Gramm Wasser. Ein C₆₀-Molekül hat 60 „Kohlenstoff-Zentren“; keines davon befindet sich im Zentrum des Moleküls.



Gesellschaft Deutscher Chemiker

John Dalton
* 1766 Eaglesfield/England
† 1844 Manchester



Deutsches Museum, München

Joseph J. Thomson
* 1856 Manchester
† 1940 Cambridge

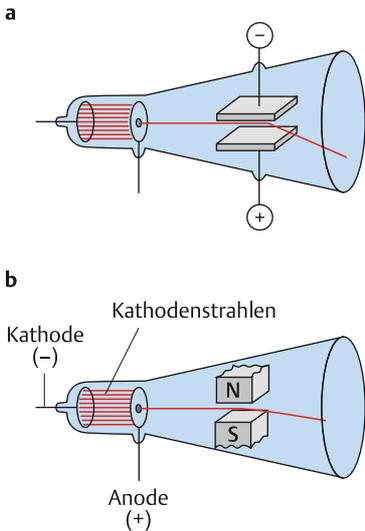


Abb. 2.1 Ablenkung eines Kathodenstrahls.
a in einem elektrischen Feld;
b in einem Magnetfeld.

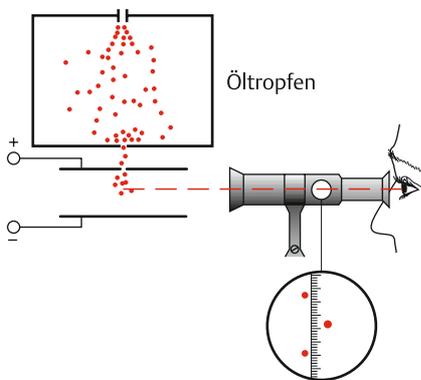


Abb. 2.2 Versuchsanordnung von Millikan zur Bestimmung der Ladung des Elektrons.

Ladung des Elektrons:
 $q = -e = -1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse des Elektrons:
 $m = 9,1094 \cdot 10^{-28} \text{ g}$

Bei Versuchen, elektrischen Strom durch Vakuum zu leiten, entdeckte Julius Plücker 1859 die **Kathodenstrahlen**. Zwei Elektroden befinden sich in einem evakuierten Glasrohr. Wird an sie eine Hochspannung angelegt, so geht ein Strahl von der negativen Elektrode, der Kathode, aus. Die Strahlen sind elektrisch negativ geladen, bewegen sich geradlinig und verursachen ein Leuchten, wenn sie auf die Glaswand auftreffen. In der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts wurde viel mit Kathodenstrahlen experimentiert. Die Strahlen wurden als schnell bewegte, negativ geladene Teilchenströme gedeutet. Für die Teilchen setzte sich Stoneys Name Elektron durch. Unabhängig von der Zusammensetzung der Kathode werden immer Elektronen gleicher Art abgestrahlt.

Wenn der Elektronenstrahl in der Kathodenstrahlröhre zwischen zwei Platten durchtritt, an denen eine elektrische Spannung anliegt, so wird der Strahl abgelenkt (► Abb. 2.1). Bei gegebener Spannung hängt das Ausmaß der Ablenkung geladener Teilchen in einem elektrischen Feld von zwei Faktoren ab:

- Je höher die Ladung q der Teilchen, desto größer ist die Ablenkung.
- Je größer die Masse m der Teilchen, desto geringer ist die Ablenkung; die Ablenkung ist proportional zu $1/m$.

Das Verhältnis q/m ist demnach maßgeblich für die Größe der Ablenkung. Auch ein Magnetfeld verursacht eine Ablenkung, jedoch in einer Richtung senkrecht zum Feld (► Abb. 2.1). Durch Messung der Ablenkung von Kathodenstrahlen in elektrischen und magnetischen Feldern bestimmte Joseph Thomson 1897 den Wert q/m für das Elektron:

$$q/m \text{ (Elektron)} = -1,7588 \cdot 10^8 \text{ C/g}$$

2.2.1 Die Ladung des Elektrons

Die erste genaue Messung der Ladung des Elektrons wurde 1909 von Robert Millikan durchgeführt (► Abb. 2.2). Er erzeugte Elektronen durch Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Luft. Kleine Öltropfen nehmen die Elektronen auf. Die Öltropfen sinken zwischen zwei waagrecht angeordneten Platten, wobei aus der Sinkgeschwindigkeit die Masse eines Tropfens bestimmt wird. Die Platten werden an eine elektrische Spannung mit dem Pluspol an der oberen Platte angeschlossen, und die Spannung wird so eingestellt, dass der Tropfen nicht weiter sinkt und in der Schwebe gehalten wird. Aus der entsprechenden Spannung und der Masse kann die Ladung des Tropfens berechnet werden.

Ein Tropfen kann mehrere Elektronen aufnehmen; in allen Fällen ist die Ladung ein ganzes Vielfaches der Ladung des Elektrons.

Der Wert e wird die **Elementarladung** genannt. Das Elektron ist negativ geladen. Die Masse des Elektrons kann aus den Werten e/m und e berechnet werden.

2.3 Das Proton

Aus Atomen und Molekülen können Elektronen entfernt werden. Dabei bleiben positiv geladene Teilchen zurück; der Betrag der positiven Ladung entspricht der Zahl der entfernten Elektronen. Wird einem Neon-Atom (Symbol Ne) ein Elektron entrisen, so erhält man ein Ne^+ -Teilchen, ein Ne^+ -Ion; bei Wegnahme von zwei Elektronen entsteht ein Ne^{2+} -Ion usw. Positive Ionen dieser Art entstehen in einer Kathodenstrahlröhre, wenn sich in ihr ein Gas wie zum Beispiel Neon befindet; durch den Beschuss der Gasatome mit den Elektronen des Kathodenstrahls werden Elektronen aus den Atomen herausgeschossen. Die positiv geladenen Ionen werden zur negativ geladenen Elektrode, also zur Kathode beschleunigt. Wenn in die Kathode Löcher („Kanäle“) gebohrt sind, so

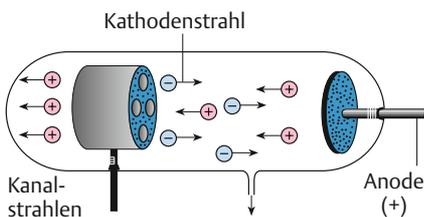


Abb. 2.3 Erzeugung von positiv geladenen Kanalstrahlen.

fliegen die positiven Ionen hindurch (► Abb. 2.3). Die Elektronen des Kathodenstrahls fliegen in entgegengesetzter Richtung (auf die positive Elektrode, die Anode).

Die Ablenkung der Strahlen positiver Ionen (Kanalstrahlen) im elektrischen und im magnetischen Feld wurde von Wilhelm Wien (1898) und J. J. Thomson (1906) untersucht. Sie bestimmten Werte für q/m nach derselben Methode wie bei den Kathodenstrahlen, z. B.:

$$q/m \text{ (Wasserstoff)} = 9,5791 \cdot 10^4 \text{ C/g}$$

Wenn verschiedene Gase in der Entladungsröhre eingesetzt werden, so entstehen verschiedene Arten von positiven Ionen. Das positive Ion mit der kleinsten jemals beobachteten Masse (größter q/m -Wert) entsteht bei Verwendung von Wasserstoff. Dieses kleinste positive Ion wird **Proton** genannt. Es ist Bestandteil aller Atome. Seine Ladung hat den gleichen Betrag wie die des Elektrons, jedoch mit positivem Vorzeichen. Die Masse des Protons ist 1836-mal größer als die des Elektrons.

2.4 Das Neutron

Da Atome elektrisch neutral sind, muss ein Atom gleich viele Elektronen wie Protonen enthalten. Die tatsächlichen Massen der Atome (ausgenommen Wasserstoff) sind größer als die Summe der Massen der darin enthaltenen Protonen und Elektronen. Zur Erklärung dieses Sachverhalts postulierte Ernest Rutherford (1920) die Existenz zusätzlicher, ungeladener Teilchen. Solche Teilchen sind wegen ihrer fehlenden Ladung schwer nachweisbar. Trotzdem wies James Chadwick 1932 die Existenz des **Neutrons** nach. Aus Messwerten von bestimmten Atomkernumwandlungsprozessen, bei denen Neutronen entstehen (s. Abschnitt ► 35.8.2, S. 621), konnte er die Masse des Neutrons ermitteln. Sie ist geringfügig größer als die Masse des Protons.

Die Eigenschaften von Elektron, Proton und Neutron sind in ► Tab. 2.1 zusammengestellt. Neben diesen Teilchen kennt man weitere Elementarteilchen, die jedoch für das Verständnis der Chemie ohne Bedeutung sind.

Ladung des Protons:

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

Masse des Protons:

$$m = 1,6726 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Masse des Neutrons:

$$m = 1,6749 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Tab. 2.1 Subatomare Teilchen.

	Masse/g	Masse/u ^a	Ladung/e ^b
Elektron	$9,10\,938 \cdot 10^{-28}$	0,00054858	- 1
Proton	$1,67\,262 \cdot 10^{-24}$	1,007276	+ 1
Neutron	$1,67\,493 \cdot 10^{-24}$	1,008665	0

^a Eine Atommasseneinheit (u) ist $\frac{1}{12}$ der Masse des Atoms ^{12}C (s. Abschnitt ► 2.8, S. 38).

^b Die Einheit der Ladung ist $e = 1,6021\,765 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.

2.5 Aufbau der Atome

2.5.1 Natürliche Radioaktivität

Manche Atome bestehen aus instabilen Kombinationen der subatomaren Teilchen. Sie zerfallen plötzlich unter Abgabe von Strahlung und werden dabei in Atome anderer Elemente umgewandelt. Diese Erscheinung, die **Radioaktivität**, wurde 1896 von Henri Becquerel entdeckt. Rutherford konnte die drei Arten der beobachteten Strahlung erklären. Sie werden Alpha- (α -), Beta- (β -) und Gamma- (γ -)Strahlen genannt. Weitere Arten von Strahlung radioaktiver Sub-



Max-Planck-Gesellschaft

Ernest Rutherford

* 1871 Brightwater/Neuseeland

† 1937 Cambridge

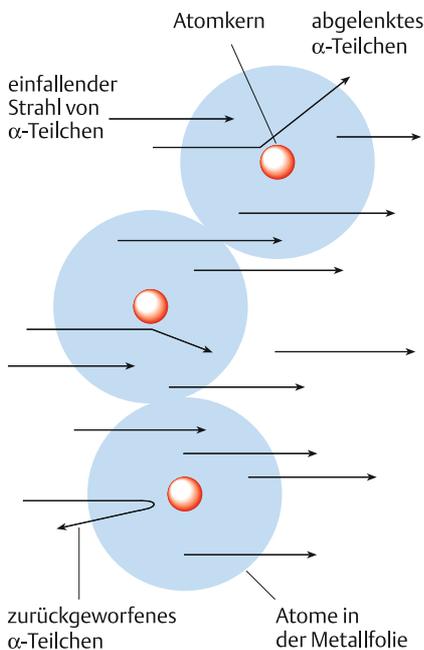


Abb. 2.4 Ablenkung und Rückstoß von α -Teilchen durch die Atomkerne einer Metallfolie in Rutherford's Experiment (die Größen von Atomhülle und Atomkern sind nicht maßstabsgetreu).

Durchmesser von
 Atomkernen: $\sim 1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$
 Atomen: 100 bis 400 pm
 $100 \cdot 10^{-12} \text{ bis } 400 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

stanzen sind bekannt; sie treten jedoch nicht bei natürlich vorkommenden Elementen auf.

α -Strahlen bestehen aus Teilchen mit etwa der vierfachen Masse eines Protons und mit +2 Elementarladungen. Die Teilchen sind aus zwei Protonen und zwei Neutronen aufgebaut. Sie werden aus einer radioaktiven Substanz mit Geschwindigkeiten über 10 000 km/s emittiert.

β -Strahlen bestehen aus Elektronen, die mit etwa 130 000 km/s emittiert werden.

γ -Strahlen sind elektromagnetische Strahlen ähnlich wie Röntgenstrahlen, sie sind jedoch kurzwelliger und energiereicher.

2.5.2 Das Rutherford-Atommodell

1911 berichtete Rutherford über Experimente mit Hilfe von α -Strahlen. Ein Strahl von α -Teilchen wurde auf eine 0,004 mm dicke Folie aus Gold, Silber oder Kupfer gerichtet. Die Mehrzahl der α -Teilchen flog geradlinig durch die Folie hindurch. Einige α -Teilchen wurden jedoch seitwärts abgelenkt, und manche wurden in Richtung auf die Strahlenquelle zurückgeworfen (► Abb. 2.4). Diese Befunde konnten durch folgende Annahme des Aufbaus der Atome erklärt werden:

- Im Mittelpunkt des Atoms befindet sich ein **Atomkern**. Fast die gesamte Atommasse und die ganze positive Ladung ist im Atomkern vereint. Nach unseren heutigen Vorstellungen besteht der Atomkern aus Protonen und Neutronen, die zusammen die Masse des Kerns ausmachen. Die Protonen sind für die positive Ladung des Kerns verantwortlich. Trotz der gegenseitigen Abstoßung der gleichsinnig geladenen Protonen werden die Teilchen im Kern zusammengehalten. Der Zusammenhalt wird durch die **starke Kernkraft** vermittelt. Diese ist eine der fundamentalen Kraftwirkungen in der Natur; sie ist stärker als die elektrostatische Abstoßung zwischen den Protonen, hat aber nur eine sehr geringe Reichweite, d. h. sie wirkt nur, solange die Teilchen dicht beieinander sind (die Situation ist ähnlich wie bei zwei positiv geladenen Kugeln, die durch einen Klebstoff zusammengehalten werden; wird die Klebstelle auch nur ein wenig auseinandergerissen, so fliegen die Kugeln auseinander).
- **Elektronen** nehmen fast das ganze Volumen des Atoms ein. Sie befinden sich außerhalb des Atomkerns und umkreisen ihn in schneller Bewegung. Damit das Atom insgesamt elektrisch neutral ist, muss die Zahl der negativ geladenen Elektronen mit der Zahl der positiv geladenen Protonen im Kern übereinstimmen.

Der Atomkern ist sehr klein, sein Durchmesser liegt in der Größenordnung von 1 fm (1 Femtometer = 10^{-15} m). Der Durchmesser des Atoms beträgt dagegen 100 bis 400 pm (1 Picometer = 10^{-12} m) und ist somit mehr als 100 000-mal größer als der Atomkern. Der Großteil des Volumens eines Atoms ist demnach leerer Raum, und deshalb können die meisten α -Teilchen ungehindert durch eine Metallfolie hindurchfliegen. Die leichten Elektronen können die viel schwereren, schnell bewegten α -Teilchen nicht ablenken. Nur wenn ein (positiv geladenes) α -Teilchen nahe an einen (positiv geladenen) Atomkern kommt, wird es abgestoßen und vom geraden Weg abgelenkt. In den seltenen Fällen eines direkten Zusammenstoßes von α -Teilchen und Kern wird das α -Teilchen zurückgeworfen.

Stabile Atomkerne enthalten in der Regel etwa genauso viele bis $1\frac{1}{2}$ -mal so viele Neutronen wie Protonen. Weitere Einzelheiten zum Aufbau und zur Stabilität von Atomkernen werden in Kapitel ► 35.1 (S. 607) behandelt.