

1

Atombau

In diesem Kapitel...

Die Chemie ist die Lehre der Stoffumwandlungen. Diese Stoffumwandlungen gehen mit dem Transfer von Atomen, Elektronen bzw. Elektronendichte oder Ionen einher. Wir müssen uns also Gedanken machen, wie Stoffe aufgebaut sind, was Atome, Ionen und Elektronen sind und wie sie transferiert werden können. Die Chemie funktioniert wie ein Modulbausatz. Einzelne Stoffe (Moleküle, Salze) werden aus kleineren Modulen zusammengesetzt, die ihrerseits aus noch kleineren Einheiten aufgebaut sind. Die kleinste Einheit, die noch „alle“ Eigenschaften eines solchen Stoffes aufweist, heißt Atom (griech. *atomos*: das Unteilbare) bzw. Molekül. Stoffe, die nur aus einer Sorte Atome aufgebaut sind, werden Elemente genannt. Moleküle, die Atome unterschiedlicher Sorten enthalten, sind die kleinsten Einheiten chemischer Verbindungen. Elemente können atomar, als Moleküle oder als Verbund einer quasi unendlichen Atomzahl in Atomkristallen oder Metallen auftreten.

Schlüsselthemen

- Verständnis des Baus der Atome und das Wissen um ihre Bausteine
- Verständnis der Orbitale und ihrer energetischen Abfolge
- Verständnis des Periodensystems der Elemente PSE und seiner Rolle als zentraler Wissensspeicher der Chemie
- Das Wissen, wie man sich die Informationen des PSE erschließen kann

1.1 Der Aufbau des Atoms

Wie nun sieht so ein Atom aus? Der Begriff stammt aus der griechischen Philosophie. Durch reine Überlegung kamen die alten griechischen Philosophen (Leukipp, Demokrit, Epikur) im 6.–4. vorchristlichen Jahrhundert zu dem Schluss, dass man Materie nicht beliebig häufig teilen könne (Abbildung 1.1). Irgendwann müsste es ein Teilchen geben, das alle Eigenschaften des Stoffes in sich vereint, aber so klein ist, dass es nicht mehr teilbar ist. Dieses Teilchen bekam den Namen Atom. Das antike Wissen ging über die Jahrhunderte (Jahrtausende) verloren, und

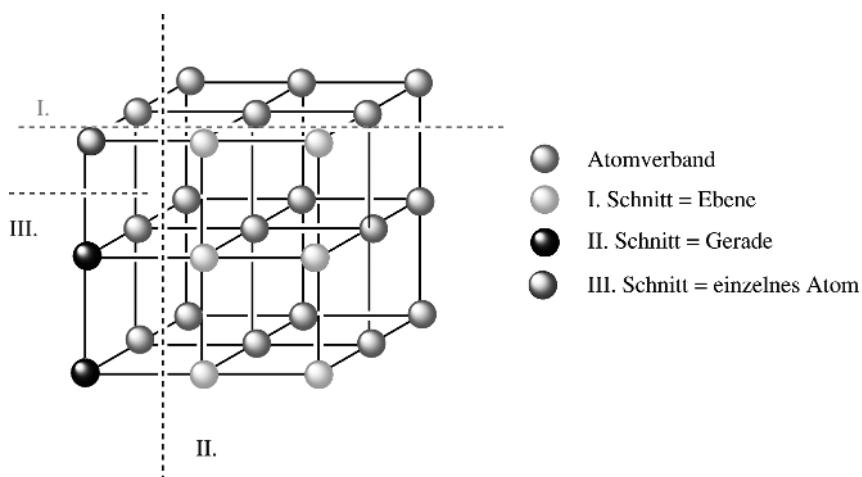


Abb. 1.1 Wir schauen auf einen Metallstab.
Wenn man entlang I schneidet, so erhält man
eine Scheibe, die ein Atom dünn ist. Schneidet
man nun entlang II, so erhält man eine Kette aus

einzelnen Atomen. Schneidet man jetzt entlang III, so erhält man ein einzelnes Atom.
Dieses ist unteilbar.

es war John Dalton vorbehalten, derartige Überlegungen in die moderne wissenschaftliche Lehre einzuführen (1803–1807). Dalton gilt daher als der Begründer der modernen Atomlehre. Anders als die altgriechischen Philosophen gründete Dalton seine Atomlehre auf experimentellen Befunden. Insbesondere bezog er sich auf das Gesetz der Erhaltung der Masse, das Gesetz der konstanten Proportionen (Proust 1799) und das Gesetz der multiplen Proportionen.

Es dauerte etwa ein Jahrhundert, bis die wohl drängendste Frage der modernen Atomlehre, nämlich wie sich die einzelnen Atomsorten stofflich voneinander unterscheiden, erste vielversprechende Antworten fand. Träger der positiven und negativen Elementarladung wurden durch elektrochemische Untersuchungen von Humphry Davy (Anfang 19. Jh.) und Michael Faraday (1832–33) zuerst beobachtet; der Begriff Elektron für das negativ geladene Elementarteilchen wurde aber erst 1891 von George Johnstone Stoney eingeführt. Die Eigenschaften (Verhältnis Masse/Ladung) des Elektrons und seine eigenständige Existenz wurden 1897 von Joseph J. Thomson bestimmt.

Diese Elektronen lassen sich aus den neutralen Atomen erzeugen. Verlässt das Elektron das Atom, so bleibt ein positiv geladenes Teilchen zurück. Nimmt ein Atom ein zusätzliches Elektron auf, so entsteht ein negativ geladenes Teilchen. Die geladenen Teilchen werden Ionen genannt. Ein positives Ion heißt Kation, ein negatives Ion Anion. Entfernt man aus dem leichtesten aller Atome (Wasserstoff) ein Elektron, so verbleibt ein Kation, das Proton genannt wird (griech.: das Erste). Kationenstrahlen (Kanalstrahlen) wurden bereits 1886 von Eugen Goldstein eingehend untersucht.

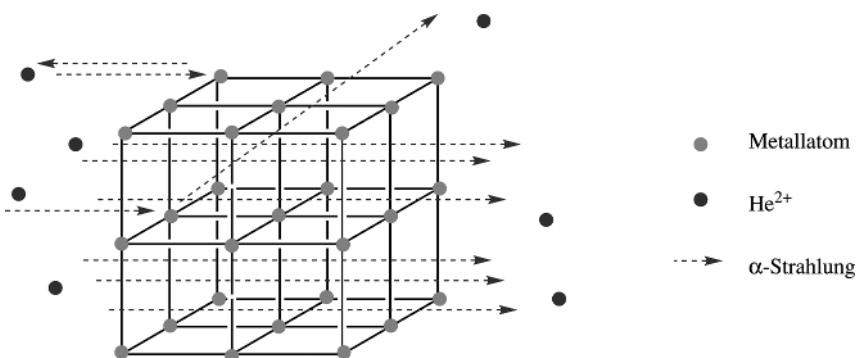


Abb. 1.2 Rutherford-Versuch zur Untersuchung des Atomaufbaus: Beschuss einer Goldfolie mit α -Strahlung (He^{2+}).

Diese Untersuchungen brachten die Erkenntnis, dass Atome nicht unteilbar sind, sondern ihrerseits aus kleineren Elementarteilchen bestehen, den negativ geladenen Elektronen und den positiv geladenen Protonen. Da sich aus den Kanalstrahlen die Masse des Protons und aus den Kathodenstrahlen die Masse des Elektrons bestimmen lassen, wenn man die absolute Größe der Elementarladung kennt, war es Robert A. Millikan (Bestimmung der Elementarladung 1909) vorbehalten, den letzten Beweis dafür zu erbringen, dass Atome aus gleich vielen positiven Elementarteilchen (Protonen) wie negativen Elementarteilchen (Elektronen) aufgebaut sind.

Der prinzipielle Aufbau der Atome wurde 1911 von Ernest Rutherford gefunden, als er dünne Metallfolien (4 µm dünn, aus Gold, Silber, Kupfer oder Platin) mit α -Teilchen (Heliumkerne; erzeugt als Kanalstrahlen) beschoss (Abbildung 1.2). Die meisten α -Teilchen (99,4 %) gingen glatt durch die Folie durch, der Rest wurde abgelenkt. Aus der Art und Häufigkeit der Ablenkung lässt sich schlussfolgern, dass fast die gesamte Masse der Atome in der Metallfolie in kleinen, regelmäßig angeordneten Punkten konzentriert und fast das gesamte Volumen „massefrei“ zwischen diesen Punkten angeordnet ist. Mit diesen Erkenntnissen formulierte Rutherford sein berühmtes Atommodell (Abbildung 1.3), demzufolge alle Protonen im Atomkern vereinigt sind, während die Elektronen diesen umkreisen. Der Radius dieser Elektronenhülle ist 10^5 -mal so groß wie der Radius des Kerns.

Schwachstellen dieses Modells:

- Positive Ladungen stoßen sich gegenseitig ab; der Atomkern müsste also auseinander fliegen, wenn es keinen „Kitt“ gäbe.
- Die Elektronen, als bewegte Teilchen, werden vom positiven Atomkern angezogen und müssten unweigerlich in diesen fallen, da das Elektron mit der Zeit gebremst wird. Das Modell ist nicht stabil.

Im Jahre 1920 postulierte Rutherford das Vorhandensein ungeladener Elementarteilchen im Atomkern, die die Protonen separieren und den Atomkern zusam-

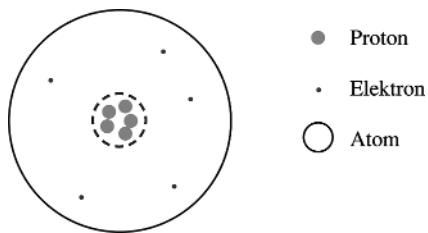


Abb. 1.3 Das Rutherford'sche Atommodell in der Urfassung (ohne Neutronen).

menhalten (Abbildung 1.4). Das Vorhandensein dieser Neutronen ergibt sich aus Massebetrachtungen der Elemente. Da die Masse und die Ladung von Elektron und Proton bekannt sind, ist die Masse der schwereren Elemente mit der Anzahl der Protonen nicht mehr erklärbar. Das Neutron wurde 1932 von James Chadwick experimentell bestätigt.



Wichtig zu wissen

Die im Atomkern anzutreffenden Elementarteilchen Protonen und Neutronen bilden die Gruppe der Nukleonen.

Die räumliche Nähe mehrerer Protonen im Atomkern wirft die Frage des Zusammenhalts im Kern auf. Die Protonen, als Teilchen gleicher Ladung, stoßen sich stark ab. Diese Abstoßung zwischen den Protonen kann auch mit der Separierung durch die Neutronen nicht kompensiert werden, auch dann nicht, wenn das Neutronen-zu-Protonen-Verhältnis mit steigender Ordnungszahl stetig steigt. Der Zusammenhalt des Atomkerns ist vielmehr auf eine besondere Wechselwirkung zurückzuführen, die starke Kernkraft.

Wenn die Kräfte, die den Atomkern zusammenhalten, nicht mehr signifikant größer sind als die Kräfte, die ihn auseinanderdividieren, kommt es zum Zerfall des Atomkerns. Hierfür gibt es drei natürlich vorkommende Zerfallswege, die α -Strahlung (im wesentlichen He^{2+} -Kerne), die β -Strahlung (Elektronen bestimmten Energieinhalts) und γ -Strahlung (hochenergetische Strahlung bestimmter Wellenlänge). Die drei Zerfallswege zusammen genommen nennt man Radioaktivität, und das Endprodukt (nach einem oder mehreren radioaktiven Zerfallsprozessen) ist ein stabiles Isotop (häufig von einem Element mit niedrigerer Ordnungszahl).

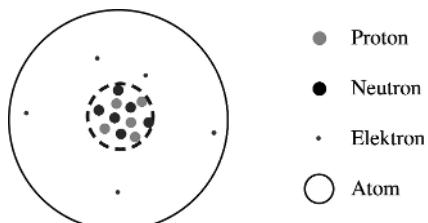


Abb. 1.4 Das Rutherford'sche Atommodell mit Neutronen.

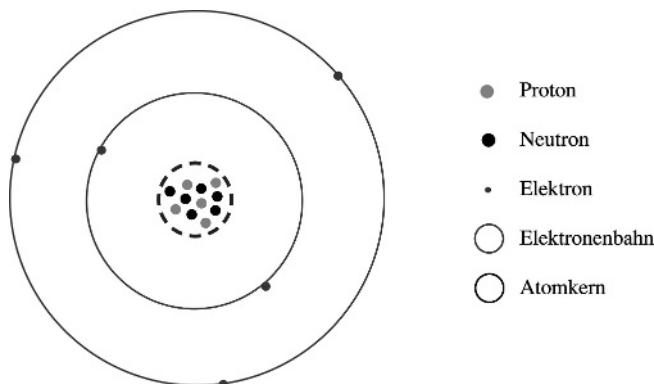


Abb. 1.5 Das Bohr'sche Atommodell (Planetensystem).

Nils Bohr verfeinerte 1913 Rutherford'sches Atommodell, indem er die Erkenntnisse der Quantentheorie mit aufnahm. Dies führte zum Welle-Teilchen-Dualismus für das Elektron (DeBroglie 1924) und zur Beschreibung der Wellenfunktion durch Schrödinger (1926). Mit der Beschreibung als Welle können den Elektronen feste Bahnen zugeordnet werden, die sich in ihrem Energieinhalt und ihrer räumlichen Ausdehnung unterscheiden. Das Bohr'sche Atommodell ähnelt einem Planetensystem mit dem Atomkern als Sonne und den Elektronen als darum kreisende Planeten (Abbildung 1.5). Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation (1927) ist es aber unmöglich, für ein Elektron gleichzeitig den Ort und den Impuls anzugeben. Damit ist es auch unmöglich, das Bohr'sche Atommodell mathematisch exakt zu beschreiben. Es bleibt somit eine Modellvorstellung.

Anders als in unserem Sonnensystem kreisen bei Bohr aber mehrere Elektronen auf derselben Kreisbahn. Die Kreisbahnen des Bohr'schen Atommodells nennt man Schalen (Perioden im Periodensystem der Elemente). Diese Schalen haben noch Unterschalen, für die der Begriff Orbitale eingeführt wurde.

Wichtig zu wissen

Orbitale sind Aufenthaltsräume für Elektronen. Ein Orbital ist der Raum, in dem sich ein bestimmtes Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit von 90 % antreffen lässt. Orbitale können maximal zwei Elektronen enthalten.



Für jede Schale ergibt sich aus der Quantentheorie ein Satz von Unterschalen, der für jede Schale in Art, Gestalt und Anzahl vorgegeben ist. Dieser Satz lässt sich mithilfe von vier Quantenzahlen beschreiben.

Wichtig zu wissen

- Quantenzahlen beschreiben ein bestimmtes Elektron in einem Atom (Ion) eindeutig und vollständig. Es gibt vier Quantenzahlen: die Hauptquantenzahl (gibt die Schale an), die Nebenquantenzahl (gibt die Art des Orbitals = Anzahl der Knotenebenen durch den Kern an), die Magnetquantenzahl



(gibt die räumliche Ausrichtung des Orbitals an) und die Spinquantenzahl
(gibt den Drehsinn des Elektrons an).

- **Pauli-Prinzip:** Es gibt keine zwei Elektronen, die den gleichen Satz Quantenzahlen aufweisen. Zwei Elektronen im selben Atom (Ion) müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

Die Quantenzahlen leiten sich formal aus der Schrödinger-Gleichung (1926) ab, lassen sich aber mit einfachen mathematischen Formeln leicht berechnen, d. h. es lässt sich ganz einfach bestimmen, in welchem Orbital sich das Elektron befindet.

Hauptquantenzahl:	n	kann ganzzahlige Werte annehmen, $n = 1, 2, 3, \dots$ beschreibt die Schale
Nebenquantenzahl:	l	kann die Werte $l \leq n-1$ annehmen beschreibt die Unterschale bzw. die Art des Orbitals
Magnetquantenzahl:	m	kann die Werte $l \leq m \leq -l$ annehmen beschreibt die räumliche Orientierung der Unterschale (Orbital)
Spinquantenzahl:	s	kann die Werte $+1/2$ oder $-1/2$ annehmen beschreibt den Drehsinn des Elektronenspins

Wenden wir diese Erkenntnisse über Quantenzahlen auf das *Wasserstoffatom* an, so können wir folgenden Satz an Quantenzahlen berechnen:

Hauptquantenzahl	$n = 1$	der niedrigste mögliche Wert für das kleinste Atom
Nebenquantenzahl	$l = 0$	für $n = 1$ ist $n - 1 = 0$
Magnetquantenzahl	$m = 0$	der einzige mögliche Wert, wenn $l = 0$
Spinquantenzahl	$s = \pm 1/2$	einer der beiden Werte ist immer frei wählbar

Da im Wasserstoffatom die ersten drei Quantenzahlen keine Wahlmöglichkeiten aufweisen, kann es nur zwei verschiedene Sätze von Quantenzahlen geben. Wasserstoff kann also nur zwei Elektronen aufnehmen – eine wichtige Erkenntnis. Allerdings ist es auch im Wasserstoffatom möglich, eines der beiden Elektronen in der 1. Schale ($n = 1$) durch Energiezufuhr in eine höhere Schale (z.B. $n = 2$) zu heben.

Die Spinquantenzahl gibt den Drehsinn des Elektrons an. Die drei ersten Quantenzahlen beschreiben ein bestimmtes Orbital – den Ort, in dem sich das Elektron aufhält.

Für das Wasserstoffatom ergibt sich, dass es *eine* Schale ($n = 1$) besitzt, in dem sich *eine* Orbitalsorte ($l = 0$) befindet, die *eine* räumliche Ausrichtung ($m = 0$) aufweist, in dem sich *zwei* Elektronen ($s = \pm 1/2$) aufhalten können. In einem Orbital (Wasserstoff hat nur eins auf der ersten Bahn) können sich also maximal zwei Elektronen (mit entgegengesetztem Spin) aufhalten.

Wichtig zu wissen

Jedes Orbital ist ein Aufenthaltsort für maximal zwei Elektronen.



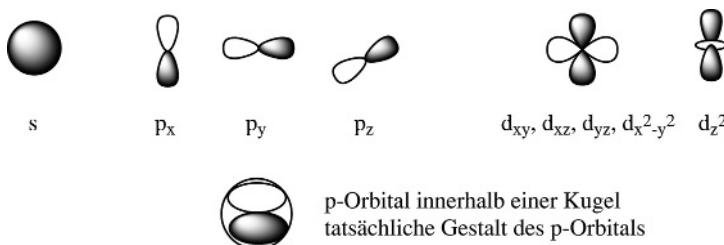


Abb. 1.6 Die räumliche Gestalt von s-, p-, d-Orbitalen.

Betrachten wir das Boratom, so stellen wir fest, dass die Hauptquantenzahl jetzt die Werte $n = 1$ oder $n = 2$ annehmen kann. Wir betrachten nur den Wert $n = 2$ ($n = 1$ haben wir ja schon beim Wasserstoffatom durchgerechnet). In der zweiten Schale ($n = 2$) kann die Nebenquantenzahl l jetzt die Werte 0 und 1 annehmen. Es sind also zwei Arten Orbitale vorhanden. Die Orbitalsorte für $l = 0$ kennen wir schon vom Wasserstoffatom. Hiervon gibt es auch in der zweiten Schale nur eines. Für $l = 1$ folgt für die Magnetquantenzahl m aber $m = -1, m = 0$ und $m = 1$. Es gibt von dieser Orbitalsorte also drei räumliche Orientierungen.

Wir sehen, dass die Quantenzahlen Orbitale festlegen, deren Art und Anzahl wir leicht berechnen können. Das einfachste Orbital ist das s-Orbital. Es hat keine räumliche Vorzugsrichtung und ist daher kugelsymmetrisch (Abbildung 1.6). Es kommt in jeder Schale genau einmal vor. Das nächste Orbital ist das p-Orbital. Es kommt in der ersten Schale gar nicht vor. Ab der zweiten Schale kommt es in jeder Schale dreimal vor. Es hat die Gestalt einer dreidimensionalen fetten Acht (meistens als Hantel beschrieben). Die drei einzelnen Orbitale stehen senkrecht aufeinander, liegen also auf den Achsen eines kartesischen Koordinatensystems. Ab der dritten Periode kommt noch eine dritte Orbitalform hinzu, die d-Orbital genannt wird. Hiervon gibt es in jeder Schale (ab der dritten) fünf Stück. Vier dieser Orbitale ähneln in der Form einem vierblättrigen Kleeblatt, das fünfte hat das Aussehen einer Hantel mit Bauchring. Ab der vierten Schale kommt noch das f-Orbital hinzu, von dem es jeweils sieben gibt.

Wichtig zu wissen

Mit zunehmender Schalenummer kommt immer eine weitere Orbitalsorte hinzu. Die Anzahl an Orbitalen pro Sorte erhöht sich immer um zwei. Beide Reihen folgen aus den mathematischen Beschreibungen der Quantenzahlen.



Es gibt in den Schalen also die in Tabelle 1.1 aufgeführten Orbitale.

Wir kennen aber bisher keine Elemente, bei denen die g-Orbitale besetzt wären. Daher brauchen wir uns auch nur mit s, p, d und f-Orbitalen zu beschäftigen.

Tabelle 1.1 Die Orbitale.

Schale/Orbital	s	p	d	f	g
1	1				
2	1	3			
3	1	3	5		
4	1	3	5	7	
5	1	3	5	7	9

1.2 Das Periodensystem der Elemente PSE

Nun müssen wir uns mit der energetischen Reihenfolge der Orbitale beschäftigen, um die Chemie der Elemente besser verstehen zu können. Die Grundannahme ist natürlich, dass zunächst die erste Schale, dann die zweite Schale, dann die dritte Schale usw. besetzt werden. Wenn dem so wäre, so müsste das 93. Element (Neptunium Np) das erste Element sein, bei dem ein g-Orbital besetzt wird. Wir hatten aber gesagt, dass wir kein Element kennen, bei dem g-Orbitale besetzt werden. Die Besetzung der Orbitale muss also ein bisschen komplizierter sein. In der Tat werden die ersten beiden Schalen zunächst wie erwartet in der Reihe 1s, 2s, 2p aufgefüllt. In der dritten Schale geht es zunächst wie erwartet weiter mit 3s, 3p. Dann tritt aber auch schon die erste Unregelmäßigkeit auf, da 4s vor 3d aufgefüllt wird, die Reihenfolge lautet also 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p. Nun wiederholt sich die Unregelmäßigkeit mit 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 5d. Diese Unregelmäßigkeit kehrt also ganz regelmäßig wieder. Es wird immer zunächst das s-Orbital der höheren Schale besetzt, bevor das d-Orbital der unteren Schale besetzt wird. In

1s						
2s	2p					
3s	3p					
4s	3d	4p				
5s	4d	5p				
6s	5d	4f	5d	6p		
7s	6d	5f	6d	6p		

(die Hochzahl in 6d¹ (5d¹) gibt die Anzahl der Elektronen im 6d (5d)-Niveau an, hier eins)

Abb. 1.7 Die energetische Abfolge der Orbitale.

1s			
2s		2p	
3s		3p	
4s		3d 4p	
5s		4d 5p	
6s	5d ¹ 4f	5d 6p	
7s	6d ¹ 5f	6d 7p	

Abb. 1.8 Die energetische Abfolge der Orbitale in der periodischen Anordnung.

der sechsten Schale kommt es dann zur nächsten Unregelmäßigkeit, indem nur ein Elektron in die Unterschale 5d eingebaut wird, bevor mit dem Einbau in die 4f-Orbitale begonnen wird. Auch diese Unregelmäßigkeit wiederholt sich in der nächsthöheren Schale, der siebten. Wir beobachten also die in Abbildung 1.7 gezeigte energetische Abfolge der Orbitale, die man auch wie in Abbildung 1.8 schreiben kann.

Wichtig zu wissen

- **Aufbau-Prinzip:** Die Orbitale werden gemäß ihrer energetischen Abfolge aufgefüllt, beginnend mit dem 1s-Orbital, dem Orbital geringsten Energieninhalts.
- **Hund'sche Regel:** Energetisch gleichwertige Orbitale (entartete Orbitale) werden zunächst einfach und erst dann doppelt besetzt, wenn jedes der entarteten Orbitale bereits einfach besetzt ist.
- **Pauli-Prinzip:** Ein Orbital kann maximal mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt sein.



Wendet man diese drei Regeln konsequent an, so kommt man zu dem Besetzungsschema der Orbitale, Elektron für Elektron, von Abbildung 1.9.

1s ¹	1s ²
2s ¹ 2s ²	2p ¹ 2p ² 2p ³ 2p ⁴ 2p ⁵ 2p ⁶
3s ¹ 3s ²	3p ¹ 3p ² 3p ³ 3p ⁴ 3p ⁵ 3p ⁶
4s ¹ 4s ²	3d ¹ 3d ² 3d ³ 3d ⁴ 3d ⁵ 3d ⁶ 3d ⁷ 3d ⁸ 3d ⁹ 3d ¹⁰ 4p ¹ 4p ² 4p ³ 4p ⁴ 4p ⁵ 4p ⁶
5s ¹ 5s ²	4d ¹ 4d ² 4d ³ 4d ⁴ 4d ⁵ 4d ⁶ 4d ⁷ 4d ⁸ 4d ⁹ 4d ¹⁰ 5p ¹ 5p ² 5p ³ 5p ⁴ 5p ⁵ 5p ⁶
6s ¹ 6s ²	5d ¹ 5d ² 5d ³ 5d ⁴ 5d ⁵ 5d ⁶ 5d ⁷ 5d ⁸ 5d ⁹ 5d ¹⁰ 6p ¹ 6p ² 6p ³ 6p ⁴ 6p ⁵ 6p ⁶
7s ¹ 7s ²	6d ¹ 6d ² 6d ³ 6d ⁴ 6d ⁵ 6d ⁶ 6d ⁷ 6d ⁸ 6d ⁹ 6d ¹⁰ 7p ¹ 7p ² 7p ³ 7p ⁴ 7p ⁵ 7p ⁶

Abb. 1.9 Die energetische Abfolge der Elektronen in der periodischen Anordnung.

Abb. 1.10 Das Periodensystem der Elemente in Langform.

In diesem Besetzungsschema kann man jetzt die abstrakten Zuordnungen von Elektronen in Orbitalen durch Elementnamen ersetzen. Man kann z. B. die Position $2p^4$ als Sauerstoff, Elementsymbol O, bezeichnen. Das Kürzel $4s^1$ wird zum Element Kalium K, und aus $5p^5$ wird das Element Iod I. Ersetzt man alle Elektronenbezeichnungen in obigem Schema durch Elementsymbole, so erhält man das Periodensystem der Elemente PSE (Abbildung 1.10).

Wie wir gesehen haben, spiegelt das Periodensystem der Elemente PSE die energetische Abfolge der Orbitalbesetzung wider. Es lässt sich also unmittelbar aus dem Atombau ableiten. Aufgestellt wurde das PSE aber schon weit bevor der Atombau überhaupt bekannt war. Möglich war dies, da sich die Eigenschaften der Elemente unmittelbar aus der elektronischen Struktur der entsprechenden Atome ableiten. Da die elektronische Struktur der Atome von Schale zu Schale periodisch wiederkehrt, unterliegen auch die Eigenschaften der Elemente periodischen Veränderungen. Das PSE reflektiert dies, indem es Elemente mit ähnlichen Eigenschaften untereinander anordnet. Diese Spalten im PSE werden Gruppen genannt.

Schon Johann Wolfgang Döbereiner erkannte die Ähnlichkeit bestimmter Elementgruppen, die er Triaden nannte (1817, 1829). Beispiele dieser Triaden sind Ca, Sr, Ba (II. Hauptgruppe des heutigen PSE); Li, Na, K (I. Hauptgruppe); Cl, Br, I (VII. Hauptgruppe) und S, Se, Te (VI. Hauptgruppe; Abbildung 1.11). In der Folgezeit wurde die Periodizität der Elementeigenschaften von vielen Wissenschaftlern untersucht. Cannizzaro führte die Anordnung nach steigender Masse ein, Newland veröffentlichte das Oktavengesetz (1863–1866), dessen Hauptaussage

Li			
Na		S	Cl
K	Ca	Se	Br
	Sr	Te	I
	Ba		

Abb. 1.11 Die Triaden des Johann Wolfgang Döbereiner.

die Periodizität der Elementeigenschaften in Oktaven ist. Genau wie in der Musik der achte Ton der Tonleiter dem ersten Ton ähnlich ist, so sei auch in der Chemie das jeweils achte Element (in der Reihung der Massen) dem ersten Element ähnlich. Newland hatte somit das Vorhandensein der acht Hauptgruppen erkannt. Für die VIII. Hauptgruppe, die Edelgase, war zu diesem Zeitpunkt noch kein einziger Vertreter bekannt. Daher stellt das Oktavengesetz eine Verkürzung des PSE durch Weglassen der VIII. Hauptgruppe dar. Bereits 1869, wenige Jahre nach dem Oktavengesetz, veröffentlichten Julius Lothar Meyer und Dimitri Mendelejew unabhängig voneinander ein Periodengesetz der Elemente, das unserem modernen PSE verblüffend ähnelt (Abbildung 1.12). Bereits Meyer und Mendelejew erkannten, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente periodischen Veränderungen unterliegen. Elemente mit ähnlichen Eigenschaften kehren in festgelegten Abständen wieder. Die Anordnung der Elemente im PSE von Meyer und Mendelejew folgt der Zunahme der Atommasse. In unserem heutigen PSE ist das Ordnungsprinzip die steigende Ordnungszahl, also die Anzahl der Protonen im Kern.

Wichtig zu wissen

Die Ordnungszahl im Periodensystem der Elemente PSE gibt die Anzahl der Protonen im Atomkern an.



Die Anordnung nach der Atommasse oder der Ordnungszahl führt, bis auf drei Ausnahmen Ar/K, Co/Ni und Te/I, immer zum gleichen Ergebnis. Die Abweichungen beruhen auf der unterschiedlichen Anzahl von Neutronen im Atomkern. So hat Argon im Durchschnitt zwei Neutronen mehr als Kalium. Da Kalium eine um eins größere Ordnungszahl hat, ist die Atommasse für Argon (39,95) etwa um eins größer als die von Kalium (39,10), obwohl Kalium die größere Ordnungszahl hat.

Wichtig zu wissen

- **Isotop:** Atome mit gleicher Protonen-, aber unterschiedlicher Neutronenzahl im Atomkern heißen Isotope. Sie gehören dem gleichen Element an.
- **Reinelement:** Element, das nur ein natürlich vorkommendes Isotop aufweist. Beispiele sind ^9Be , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{31}P , ^{45}Sc , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{75}As , ^{89}Y , ^{93}Nb , ^{103}Rh , ^{127}I , ^{133}Cs , ^{141}Pr , ^{159}Tb , ^{165}Ho , ^{169}Tm , ^{197}Au , ^{209}Bi , ^{232}Th .



A	B	C	D	E	F	G
A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'
A''	B''	C''	D''	E''	F''	G''

Abb. 1.12 Das Ordnungsprinzip des Periodensystems der Elemente (Newland, Meyer, Mendelejew).

	Gruppe								
Periode	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	H								He
2	Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh Pd	
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt	
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
7	Fr	Ra	Ac**						

Abb. 1.13 Das Periodensystem der Elemente von Mendelejew (1871). Dunkle Felder markieren unbekannte Elemente. *: Lanthanide und **: Actinide; 1871 bis auf Tb, Er und U noch unbekannt.

Im Mendelejew'schen Periodensystem von 1871 traten Lücken auf, die noch unentdeckte Elemente bezeichneten (Abbildung 1.13). So sagte Mendelejew die Existenz (und die Eigenschaften) einiger Elemente wie des Scandium (Sc; 1879; Nilson), Gallium (Ga, 1875; de Boisbaudran) und Germanium (Ge, 1886; Winkler), aber auch des natürlich auf der Erde nicht vorkommenden Elementes Technetium (Tc, 1937; Perrier, Segre) voraus.

Erst Henry G. J. Mosley erkannte 1913/1914, dass das PSE gemäß der Anzahl der Protonen im Kern (Ordnungszahl) aufgebaut ist, und konnte sowohl die Lanthaniden (14 Elemente) als auch die Actiniden (14 Elemente) in ihrer Anzahl und Stellung im PSE (auf das Lanthan bzw. Actinium folgend) richtig einordnen. Mosley gründete seine Experimente auf Röntgenstrahlen und die Aussagen des Bohr'schen Atommodells, Wissen, das Mendelejew und Meyer nicht zur Verfügung stand.

Die zentrale Bedeutung des Periodensystems der Elemente ist seine Funktion als chemischer Wissensspeicher. Das PSE ist eine Datenbank mit einzigartiger, unerreichter Wissensdichte und kann im Visitenkartenformat jederzeit mitgeführt werden. Lernt man auch nur wenige Dutzend der wichtigsten Elemente (und ihre Stellung im PSE) auswendig, so bildet dieses kodierte Wissen das jederzeit verfügbare zentrale Rüstzeug des chemisch interessierten Wissenschaftlers. Um dieses Wissen zugänglich zu machen, müssen wir uns natürlich noch einige Regeln aneignen. Wir müssen Stoffeigenschaften mit der Stellung des Elementes im PSE korrelieren (in Verbindung bringen).

H		He
Li Be		B C N O F Ne
Na Mg		Al Si P S Cl Ar
K Ca Sc	Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn	Ga Ge As Se Br Kr
Rb Sr Y	Zr Nb Mo Te Ru Rh Pd Ag Cd	In Sn Sb Te I Xe
Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu	Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg	Tl Pb Bi Po At Rn
Fr Ra Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr	Rf Db Sg Bh Hs Mt Ds Rg	

Abb. 1.14 Das moderne Periodensystem der Elemente in Langform.

Das Periodensystem lässt sich aufgrund der gerade besetzten Orbitale in verschiedene Blöcke unterteilen (Abbildung 1.14). Die zwei Spalten auf der linken Seite des Periodensystems nennt man den s-Block, da hier in jeder Schale zunächst das s-Orbital mit bis zu zwei Elektronen besetzt wird. Auf der rechten Seite des PSE finden wir den p-Block, sechs Spalten, in denen die jeweils drei p-Orbitale mit insgesamt sechs Elektronen besetzt werden. Dazwischen finden wir, aber erst ab der vierten Schale, den d-Block mit 10 Spalten für die Besetzung der insgesamt fünf d-Orbitale. Den d-Block nennt man auch die Nebengruppen oder Übergangsmetalle (der Übergang vom s- zum p-Block), während der s- und der p-Block gemeinsam die Hauptgruppen bilden. Aufgrund der unterschiedlichen Orbitalbesetzung, s- und p- bzw. d-Orbitale, unterscheidet sich die Chemie der Hauptgruppenelemente erheblich von der Chemie der Nebengruppenelemente. Sie werden daher gewöhnlich getrennt voneinander behandelt.

Der uns hier vordergründig interessierende Unterschied zwischen den Hauptgruppen, von denen es acht gibt (zwei vom s- und sechs vom p-Block), und den Nebengruppen, von denen es zehn gibt (aufgrund der fünf d-Orbitale, die zehn Elektronen aufnehmen können), ist die Zahl der Valenzelektronen.

Wichtig zu wissen

Valenzelektronen sind die Elektronen in der äußersten Schale des betreffenden Elementes (Atoms, Ions). Bei den Nebengruppen kommt das d-Niveau der nächsttieferen Schale hinzu.



Demzufolge kann ein Hauptgruppenelement maximal acht Valenzelektronen VE aufweisen (zwei Elektronen im s-Orbital und sechs Elektronen in den drei p-Orbitalen der äußersten Schale). Ein Nebengruppenelement kann maximal 18 Valenzelektronen aufweisen (zu den acht VE der Hauptgruppen kommen noch zehn VE für das d-Niveau der nächstunteren Schale hinzu).

Wichtig zu wissen

- **8-Elektronen-Regel:** Ein Hauptgruppenatom ist bestrebt, acht Valenzelektronen zu besitzen. Um das zu erreichen, gibt es entweder seine Valenzelektronen ab oder nimmt die benötigte Anzahl Elektronen auf.



- **18-Elektronen-Regel:** Ein Nebengruppenatom ist bestrebt, 18 Valenzelektronen zu besitzen. Um das zu erreichen, muss es meistens eine entsprechende Anzahl Elektronen aufnehmen.

1.3 Was sagt uns das Periodensystem der Elemente?

Dieses Bestreben, entweder der 8-Elektronen-Regel (Hauptgruppe) oder der 18-Elektronen-Regel (Nebengruppe) zu genügen, teilt die Elemente in zwei Gruppen, die Elemente, die wenige Valenzelektronen haben und diese daher gerne abgeben, und jene Elemente, die bereits viele Valenzelektronen besitzen und so willig die wenigen noch benötigten Elektronen aufnehmen.

Wir sind somit am Kern der Chemie angelangt. Eine chemische Reaktion wird sehr häufig von einem Elektronentransfer begleitet. Es ist daher wichtig zu wissen, wie stark die einzelnen Atome ihre Valenzelektronen festhalten. Die Ionisierungsenergie ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus dem Atom zu entfernen. Die Elektronenaffinität ist die Energie, die umgesetzt wird, wenn einem neutralen Atom ein Elektron hinzugefügt wird. Die Elektronegativität ist die Tendenz eines Atoms, die Bindungselektronen in einer Verbindung an sich zu ziehen. Die beiden Größen, Elektronenaffinität und Elektronegativität, sind also eng miteinander verwandt, aber nicht identisch. Es ist die Elektronegativität, die als Maß dafür herangezogen wird, wie stark das Atom seine Valenzelektronen an sich bindet. Die Werte sind tabelliert (es gibt mehrere Tabellen, die Pauling-Skala ist die älteste und die Rochow-Skala die wohl exakteste). Das Element Fluor ist das

Li							H
2,1							He
Li Be						B C N O F Ne	
1,0 1,5						2,0 2,5 3,0 3,5 4,0	
Na Mg						Al Si P S Cl Ar	
0,9 1,2						1,5 1,8 2,1 2,5 3,0	
K Ca Sc				Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn		Ga Ge As Se Br Kr	
0,8 1,0 1,3				1,5 1,6 1,6 1,5 1,8 1,9 1,9 1,9 1,6		1,6 1,8 2,0 2,4 2,8 3,0	
Rb Sr Y				Zr Nb Mo Ta Ru Rh Pd Ag Cd		In Sn Sb Te I Xe	
0,8 1,0 1,2				1,4 1,6 1,8 1,9 2,2 2,2 2,2 1,9 1,9		1,7 1,8 1,9 2,1 2,5 2,6	
Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu				Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg		Tl Pb Bi Po Al Ra	
0,7 0,9 1,1 1,1 1,1 1,2 1,1 1,2 1,2 1,1 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2				1,3 1,5 1,7 1,9 2,2 2,2 2,2 2,4 1,9		1,8 1,9 1,9 2,0 2,2	
Fr Ra Ac Th Pa U Ng Pu Am Cm Bk Cf Ls Cf Mf No Lr				Rf Db Sg Bh Hs Mf Ds Rg			
0,7 0,9 1,1 1,3 1,4 1,4 1,3 1,3 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,3 1,3							

Abb. 1.15 Die Elektronegativitäten der Elemente: Pauling-Skala.

elektronegativste Element und dient als Standard für die Elektronegativitätsskala (4,0 nach Pauling, Abbildung 1.15).

Wichtig zu wissen

Die Elektronegativität gibt an, wie stark ein Atom die Bindungselektronen in einer chemischen Bindung an sich zieht.



Die Elektronegativität bzw. die Differenz in der Elektronegativität zweier Elemente dient daher als Maß, um die Polarität von Bindungen zu berechnen. Man teilt Bindungen gemäß der Elektronegativitätsdifferenz der beiden Atome in kovalente, polare und ionische Bindungen ein.

Wichtig zu wissen

- **Ionische Bindung:** Es wird ein Elektron von einem Atom geringerer Elektronegativität zu einem Atom höherer Elektronegativität transferiert. Die Elektronegativitätsdifferenz ist groß. Die Bindungselektronen gehören nur einem Partner. Es entstehen ein Kation und ein Anion.
- **Kovalente Bindung:** Beide Atome teilen sich die Bindungselektronen. Die Elektronegativitätsdifferenz ist gering. Das Dipolmoment der Bindung ist klein.
- **Polare Bindung:** Die Elektronegativitätsdifferenz reicht für eine ionische Bindung nicht aus. Beide Atome teilen sich weiterhin die Bindungselektronen. Allerdings zieht das eine Atom die Bindungselektronen weit stärker zu sich als das andere. Die Bindung ist in Richtung des elektronegativeren Atoms polarisiert. Es wird ein großes Dipolmoment der Bindung beobachtet.



Im Periodensystem gibt es einen deutlichen Trend der Elektronegativität. Die Elektronegativität nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts zu. Innerhalb einer Gruppe (Spalte) nimmt die Elektronegativität der Atome von oben nach unten ab. Die elektronegativsten Elemente finden sich demnach rechts oben im PSE. Die Elemente der VIII. Hauptgruppe, die Edelgase, sind äußerst reaktionsträge. Für die ersten drei Vertreter (Homologe) gibt es keine Verbindungen. Helium, Neon und Argon kann daher keine Elektronegativität zugeordnet werden. Das elektronegativste Element ist deshalb Fluor, das mit der geringsten Elektronegativität das Caesium, wenn man vom radioaktiven, instabilen Francium absieht (Abbildung 1.16).

Für die Eigenschaften der Elemente hat diese Aussage Konsequenzen. Da es die elektronegativen Elemente sind, die Elektronen aufnehmen und zu Anionen werden, findet man die Nichtmetalle oben rechts im Periodensystem (mit Ausnahme des Wasserstoffatoms, das über eine halb besetzte Schale verfügt und somit ebenso gut ein Elektron aufnehmen wie abgeben kann). Im restlichen Bereich sind die Elemente Metalle. Nur im Übergang zwischen Metall und Nichtmetall gibt es eine kleine Gruppe von Halbmetallen, deren Eigenschaften einen Übergangsbereich bilden.

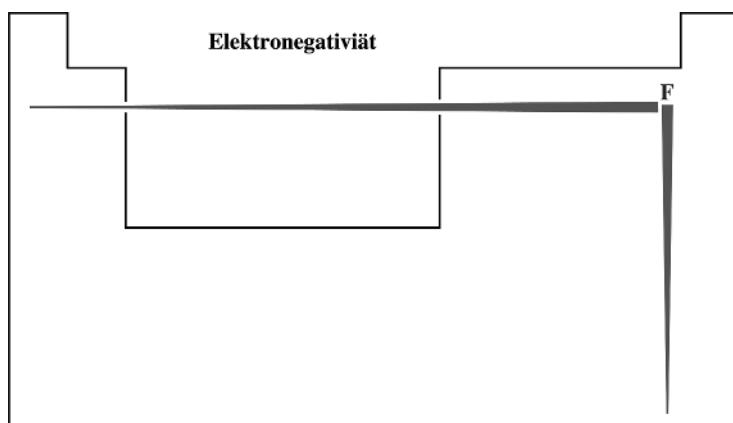


Abb. 1.16 Der Trend der Elektronegativitäten im Periodensystem der Elemente.

Es ist einsichtig, dass die Elemente der I. und II. Hauptgruppe ihre Valenzelektronen abgeben, um als Kationen eine voll besetzte (nächstuntere) Schale zu erreichen. Ebenso einsichtig ist es, dass die Elemente der VI. und VII. Hauptgruppe bestrebt sind, ein oder zwei Elektronen aufzunehmen, um eine voll besetzte Valenzschale zu erreichen. Es ist der Übergangsbereich, die III. bis V. Hauptgruppe, der unser Interesse weckt. Hier ist die Situation naturgemäß weit komplizierter. Es können entweder Elektronen aufgenommen oder abgegeben werden. In beiden Fällen erwarten wir, dass es zur Bildung polarer kovalenter Bindungen kommt. Ionische Verbindungen erwarten wir hier nur im Ausnahmefall. Warum ist das so?

Entfernt man aus einem Metallatom (z. B. Aluminium, einem Element der III. Hauptgruppe) ein Elektron, so entsteht ein Kation. Im Kation gibt es natürlich mehr Protonen im Kern als Elektronen in der Hülle, in unserem Falle genau ein Proton mehr. Das Kation hält also seine verbliebenen Valenzelektronen stärker fest, als das ungeladene Atom es tat. Es muss mehr Energie aufgewendet werden, um das zweite Elektron zu entfernen als das erste. Man muss die zusätzliche Anziehungskraft der positiven Ladung überwinden. Für das dritte Elektron ist die zu überwindende positive Ladung nochmals größer. Es wird also mit zunehmender Ladung des Kations immer schwieriger, ein Elektron zu entfernen. Für ein Element der V. Hauptgruppe ist es umgekehrt ähnlich schwierig, drei Elektronen aufzunehmen, da das zweite (dritte) Elektron gegen eine bereits bestehende negative Ladung ins Anion integriert werden muss (Abbildung 1.17).



Wichtig zu wissen

- Für die I. und II. Hauptgruppe erwarten wir die Ausbildung von Kationen.
- Im Bereich der III. bis V. Hauptgruppe erwarten wir die Bildung polarer kovalenter Verbindungen.
- Für die VI. und VII. Hauptgruppe erwarten wir die Ausbildung von Anionen.
- Für die VIII. Hauptgruppe erwarten wir überhaupt keine Verbindungen.

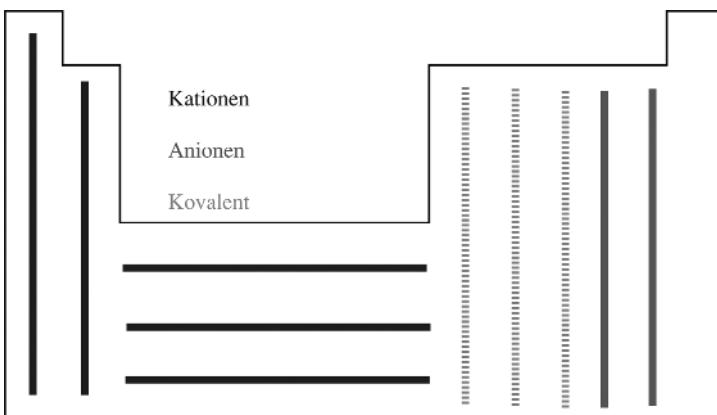


Abb. 1.17 Die Verteilung von Kationen und Anionen im Periodensystem der Elemente.

Wir haben das Auftreten kovalenter Verbindungen für die Elemente der III. bis V. Hauptgruppe im Wesentlichen elektrostatisch begründet. Unser Argument war, dass wir das zweite Elektron eines Metallatoms gegen die Anziehungskraft einer positiven Ladung des Kations entfernen müssen. Positive und negative Ladungsträger ziehen sich gegenseitig an. Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab. Diese Beobachtung hat Konsequenzen für die Größe von Atomen, Kationen und Anionen.

Geht man innerhalb einer Gruppe (Spalte) des Periodensystems von oben nach unten, so werden die Atomradien immer größer (Abbildung 1.18). Dies ist einsichtig, da man ja jedesmal eine weitere Schale hinzufügt, die weiter vom Atomkern weg ist. Geht man aber innerhalb einer Periode von links nach rechts, so wird der Atomradius immer kleiner, obwohl immer mehr Elektronen in die Valenzschale eingebaut werden. Der Grund hierfür ist im Atomkern zu suchen,

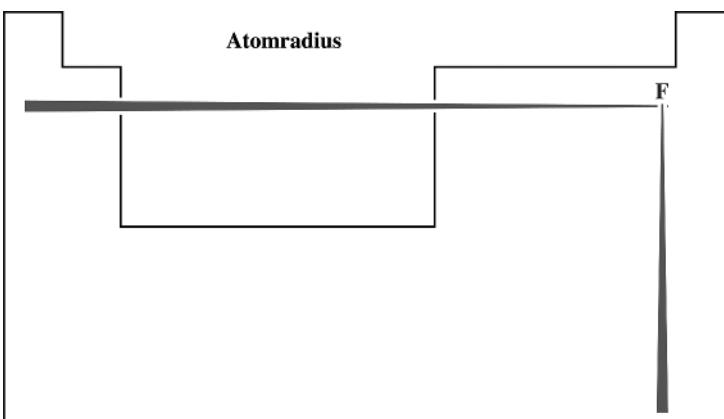


Abb. 1.18 Der Atomradius in Abhängigkeit zur Stellung im Periodensystem der Elemente.

in den ja parallel immer mehr Protonen eingebaut werden. Die Zunahme an positiver Ladung im Atomkern *und* negativer Ladung in der Hülle erzeugt eine Zunahme der Anziehungskraft zwischen Atomkern und Valenzschale, was letztlich zu einem geringeren Abstand (Atomradius) führt.

Mit dem gleichen Argument erwarten wir, dass isoelektronische Kationen und Anionen unterschiedliche Ionenradien haben, und zwar das Kation einen kleineren als das Anion.



Beispiel

Betrachten wir das Kalium ($[Ar] 4s^1$). Gibt es ein Elektron ab, so erreicht es die Elektronenkonfiguration des Edelgases Argon. Das Chloratom ($[Ne] 3s^2 3p^5$) erreicht ebenfalls die Elektronenkonfiguration des Argons, wenn es ein Elektron aufnimmt. Beide haben nun die gleiche Elektronenkonfiguration und somit auch die gleiche Besetzung der Valenzschale. Kalium hat aber weiterhin zwei Protonen mehr im Atomkern als das Chlorid. Daher ist die elektrostatische Anziehung zwischen Atomkern und Hülle im Kaliumkation größer als im Chloridanion. Das Anion (181 pm) ist mithin größer als das Kation (133 pm). Bei den Atomen war dieses Verhältnis noch umgekehrt, Chlor (99 pm) ist kleiner als Kalium (227 pm).

Aus dem gleichen Grunde ist der Anionenradius immer größer als der zugehörige Atomradius. Das zusätzliche Elektron in der Valenzschale bewirkt eine größere gegenseitige Abstoßung der Elektronen, ohne dass sich die Anziehung zum Kern in gleichem Maße erhöht. Es wird ja kein zusätzliches Proton in den Kern eingebaut.

Der Kationenradius ist aber kleiner als der zugehörige Atomradius. Dies gilt auch dann, wenn durch den Elektronentransfer nicht die gesamte Valenzschale entleert wird.



Beispiel

Als Beispiel dient das Eisen, ein Element der VIII. Nebengruppe. Das Eisenatom hat einen Atomradius von 124 pm, das Eisen(II)-Kation einen Ionenradius von 74 pm und das Eisen(III)-Kation einen Ionenradius von 64 pm. Die Elektronen werden aus dem d-Niveau der dritten Schale entfernt. Die Abnahme des Ionenradius von Fe^{2+} zu Fe^{3+} wird also innerhalb der Valenzschale beobachtet und fällt viel kleiner aus als beim Kalium, das seine ganze Valenzschale verliert ($K: 227 \rightarrow 133$ pm, $Fe: 124 \rightarrow 74 \rightarrow 64$ pm).

1.4 Die Reaktivität der Elemente

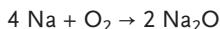
Die Stellung eines Elementes im Periodensystem gibt an, wie viele Elektronen es abgeben oder aufnehmen möchte. Besonders einfach ist dies in den Hauptgruppen zu sehen. Natrium (I. Hauptgruppe) möchte ein Elektron abgeben, Sauerstoff

(VI. Hauptgruppe) zwei Elektronen aufnehmen. Wir erwarten also, dass eine Reaktion zwischen Natrium und Sauerstoff zu Natriumoxid führt, wobei zwei Atome Natrium mit einem Atom Sauerstoff reagieren.

Beispiel

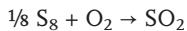


Ganz so einfach ist dies aber doch nicht, da elementarer Sauerstoff meist ein zweiatomiges Molekül ist (die Modifikation Ozon O_3 ist dreiatomig). Die korrekte Gleichung lautet also:



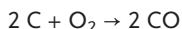
An der wesentlichen Aussage, dass zwei Atome Natrium mit einem Atom Sauerstoff reagieren, ändert das aber nichts. Diese Aussage basiert auf dem Elektronentransfer zwischen Natrium und Sauerstoff, und das Verhältnis ergibt sich direkt aus der Stellung der beiden Elemente im Periodensystem.

Kehren wir zur Elektronegativität zurück. Diese Größe gibt an, wie stark ein Atom die Bindungselektronen in einer chemischen Bindung an sich zieht. Damit ist sie ein Maß für die Polarität dieser Bindung. Die Differenz in den Elektronegativitäten zweier Elemente sagt uns aber auch, in welche Richtung die Elektronen transferiert werden. Dies ist besonders wichtig, wenn beide Reaktionspartner entweder Elektronen aufnehmen oder abgeben möchten. Betrachten wir die Reaktion zwischen Schwefel und Sauerstoff. Beide Elemente gehören der VI. Hauptgruppe an. Beide Elemente möchten also jeweils zwei Elektronen aufnehmen. Sauerstoff steht im PSE direkt über dem Schwefel, hat also die größere Elektronegativität. Daher findet ein Elektronentransfer von Schwefel zu Sauerstoff statt und nicht umgekehrt.



Beispiel

Das Gleiche gilt für die Verbrennung von Kohle, also die Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff. Kohlenstoff steht in der gleichen Periode links vom Sauerstoff, hat also die geringere Elektronegativität und muss seine Elektronen zum Sauerstoff transferieren. Es kommt ebenfalls zur Ausbildung polarer kovalenter Bindungen.



Die Frage, ob bei der Verbrennung von Kohle das Kohlenmonoxid CO oder Kohlendioxid CO_2 entsteht, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Ein entscheidender Faktor ist, wie viel Sauerstoff der Reaktion zur Verfügung steht.



Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs entstehen zwei Verbindungen, die sich in der Anzahl der Sauerstoffatome unterscheiden. Der Kohlenstoff transferiert in beiden Verbindungen eine unterschiedliche Anzahl von Elektronen zu Sauerstoff. Der Sauerstoff nimmt immer die gleiche Anzahl an Elektronen auf (die zwei Elektronen, die ihm zur magischen Zahl 8 fehlen). Wir sollten dieser Zahl formal transferierter Elektronen einen eigenen Namen geben.



Wichtig zu wissen

- **Oxidationszahl:** Gibt die Anzahl der transferierten Elektronen an, wobei Bindungselektronen vollständig dem elektronegativeren Partner zugerechnet werden. Zur Berechnung bildet man einfach die Differenz aus der Stellung des Atomes im PSE und der Anzahl seiner Valenzelektronen in der Verbindung.
- Elemente haben immer die Oxidationszahl ± 0 , da beide Bindungspartner die gleiche Elektronegativität aufweisen.
- Oxidationszahlen werden in römischen Zahlen angegeben.



Beispiel

Als Beispiel nehmen wir das Schwefeldioxid SO_2 . Schwefel ist ein Element der VI. Hauptgruppe. Es hat also sechs Valenzelektronen. In SO_2 hat der Schwefel formal insgesamt vier Elektronen an die Sauerstoffatome abgegeben. Es verbleiben ihm also noch zwei Elektronen. Man rechnet dann:

$$6 - 2 = 4$$

Nummer der Hauptgruppe (6) minus Zahl der verbliebenen Valenzelektronen (2) ergibt die Oxidationszahl (4).

Die Oxidationszahl des Schwefels in SO_2 ist also +IV. Das positive Vorzeichen leitet sich aus dem Transfer negativer Ladungen (Elektronen) ab. Die Anzahl der Protonen im Kern ändert sich nicht, und daher verbleibt nach dem Elektronentransfer ein Überschuss von vier positiven Ladungen.

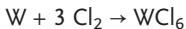
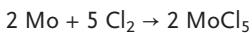
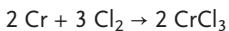
Die maximale Oxidationszahl ergibt sich aus der Stellung des Elementes im Periodensystem. Ein Element kann maximal so viele Elektronen abgeben, wie es Valenzelektronen besitzt. Umgekehrt kann es nur so viele Elektronen aufnehmen, wie ihm zur Auffüllung seiner Valenzschale fehlen. Als Beispiel betrachten wir den Stickstoff und das Zink. Stickstoff steht in der V. Hauptgruppe. Er hat die maximale Oxidationszahl +V (wie im Nitration NO_3^-) und die minimale Oxidationszahl -III (wie im Ammoniak NH_3). Zink ist ein Element der II. Nebengruppe und gibt zwei Elektronen ab (+II). Eine Elektronenaufnahme macht wie bei Elementen der II. Hauptgruppe wenig Sinn.

1.4.1 Stabile Oxidationszahlen der Elemente

Die Frage, welche Oxidationszahlen bei welchen Elementen am stabilsten sind, lässt sich nicht einfach beantworten. Es gibt aber auch hier allgemeine Trends, die

sich aus der Stellung im Periodensystem ableiten lassen. Die Elektronegativität ist ein gutes Maß für den Elektronentransfer und damit auch für die Stabilität von Oxidationszahlen. Wir würden erwarten, dass hohe Oxidationszahlen umso stabiler (leichter zu realisieren) sind, je weiter unten das Element in einer Gruppe des PSE steht. Betrachten wir als Beispiel die Reaktion der Elemente der VI. Nebengruppe (Cr, Mo, W) mit elementarem Chlor, so beobachten wir den folgenden Verlauf:

Beispiel



Das Bestreben von Chlor, ein Elektron aufzunehmen, ist immer gleich. Es ändert sich das Bestreben des Metalls, Elektronen abzugeben. Die Reaktion ist also geeignet, die Metalle miteinander zu vergleichen. Wir beobachten das erwartete Ergebnis: Chlor kann dem Wolframatom (6. Periode) alle sechs Valenzelektronen entreißen, dem Molybdänatom (5. Periode) nur noch fünf und dem Chloratom (4. Periode) gar nur noch drei Elektronen. Die höchste Oxidationsstufe der VI. Nebengruppe (+VI) ist also beim schwersten Homologen (W) am stabilsten. Dieser Trend ist für alle Nebengruppenelemente gültig.

Beispiel

Bei den Hauptgruppenelementen zeichnet sich ein anderes Bild ab. Betrachtet man z. B. die binären (binär: aus zwei Elementen bestehend) Oxide der IV. Hauptgruppe, so macht man ein paar interessante Beobachtungen. Innerhalb der Gruppe nimmt die Stabilität des Monoxids von oben nach unten zu und die Stabilität des Dioxids von oben nach unten ab. Das schwarze Bleioxid PbO_2 (Pb^{IV}) ist ein Oxidationsmittel, da es unter Sauerstofftransfer ins weiße Bleioxid PbO (Pb^{II}) übergeht. Gleichzeitig ist Germaniumoxid GeO (Ge^{II}) ein Reduktionsmittel, da es leicht zu GeO_2 (Ge^{IV}) oxidiert wird.



Die Stabilität der niedrigeren Oxidationsstufe (+II) ist also umso größer, je weiter unten das Element im Periodensystem steht. Wir würden eigentlich genau das Gegenteil erwarten. Eine zweite Beobachtung ist von Interesse. Legt man Kohle an die Luft, so wird diese weder zu Kohlenmonoxid (CO , gasförmig) noch zu Kohlendioxid (CO_2 , gasförmig) oxidiert. Die Oxidation tritt erst bei hohen Temperaturen ein (Verbrennung). Bei Zinn sieht dies anders aus, Zinnfolie (Stanniol) überzieht sich spontan mit einer Oxidschicht.



Wichtig zu wissen

- Die Neigung, Elektronen abzugeben, nimmt auch in den Hauptgruppen mit steigender Ordnungszahl von oben nach unten zu. Für die höheren Homologen (die unten in der Gruppe stehenden Elemente) ist die stabilste Oxidationszahl aber zunehmend um zwei kleiner als die Gruppennummer (Ti^{I} , Pb^{II} , Bi^{III} , Te^{IV}).
- Die Regel, dass die stabilste Oxidationszahl bei Hauptgruppenelementen hoher Ordnungszahl um zwei kleiner ist als die Gruppennummer, ist auf den Inert-s-Pair-Effekt zurückzuführen. Die beiden Elektronen im s-Orbital der Valenzschale werden durch die d- und f-Elektronen der unmittelbar darunterliegenden Schalen abgeschirmt und stehen für eine Oxidation nicht mehr uneingeschränkt zur Verfügung.

Wenden wir uns wieder den Nebengruppen zu. Es fällt auf, dass hier für viele Elemente mehrere bevorzugte Oxidationsstufen existieren, obwohl das Übergangsmetall nur eine geringe Elektronegativität hat. Es hat also die Neigung, Elektronen abzugeben. Betrachten wir einmal das Eisen. Hier treten das Fe(II) und das Fe(III) als stabile Oxidationsstufen auf. Beim Fe(II) haben wir es mit einem d^6 -System zu tun. Es fehlen noch 12 Elektronen (d. h. 6 Liganden) zur Erfüllung der 18-Elektronen-Regel. Durch Ausbildung von 6 Donorbindungen (6 Liganden) wird die erforderliche Elektronenzahl erreicht und gleichzeitig mit dem Oktaeder ein bevorzugter Koordinationspolyeder (s. Struktur und Bindung) verwirklicht. Beides führt zu einem stabilen Komplex. Dennoch werden Fe(II)-Verbindungen im alkalischen Milieu leicht zu Fe(III) oxidiert. Oktaedrische Fe(III)-Verbindungen erfüllen nicht mehr die 18-Elektronen-Regel, sind aber offenbar dennoch sehr stabil. Dies beruht auf der Halbbesetzung des d-Niveaus (d^5 -System, alle d-Orbitale mit nur einem Elektron besetzt).



Wichtig zu wissen

Voll besetzte und leere Schalen sowie halb besetzte Schalen und Unterschalen (Orbitalsätze) sind besonders stabil.

Unser zweites Beispiel ist das Cobalt (IX. Nebengruppe). Viele Koordinationsverbindungen des Cobalts haben die Oxidationszahl +III. Co(III) ist ebenfalls ein d^6 -System und isoelektronisch zu Fe(II). Beim Co(II) haben wir ein d^7 -System, dem wir die Stabilität nicht unbedingt ansehen und auch nicht ohne Weiteres erklären können. Wir nehmen einfach zur Kenntnis, dass die Elektronegativität des Cobalts ein freies (oder hydratisiertes) Co^{3+} -Kation nicht zulässt, der Energiegewinn für eine 18 VE Koordinationsverbindung aber die Oxidation zu Co(III) ermöglicht.

Wenden wir uns nun dem Mangan zu. Hier haben wir die stabilen Oxidationsstufen +II, +IV und +VII. Da Mangan in der VII. Nebengruppe steht, korrespondieren diese mit d^5 , d^3 und d^0 . Die Stabilität von d^5 und d^0 können wir bereits erklären. Die Stabilität von d^3 (Mn^{IV} , Cr^{III} , V^{II}) lässt sich durch die Halbbesetzung einer weiteren Unterschale erklären (t_{2g} -Satz, s. Ligandenfeldtheorie).



Wichtig zu wissen

Die stabilen Oxidationsstufen eines Nebengruppenelementes bestimmen sich zumeist aus der Differenz zwischen der Stellung des Elementes im PSE (Anzahl der Valenzelektronen) und der Erreichbarkeit einer stabilen Elektronenkonfiguration: Volle, leere oder halb besetzte Schale oder Unterschale.

1.5 Der Magnetismus

Eine bewegte elektrische Ladung (z. B. ein Elektron) induziert ein magnetisches Moment. Daher haben ungepaarte Elektronen ein magnetisches Moment (in der Größe eines Bohr'schen Magnetons μ_B). Gepaarte Elektronenpaare haben kein magnetisches Moment, da das Vorzeichen des magnetischen Moments abhängig ist vom Drehsinn des Elektrons. Bei einem Elektronenpaar löschen sich die magnetischen Momente gegenseitig aus. Gibt es innerhalb eines Atoms mehrere ungepaarte Elektronen, so verhalten sich deren magnetische Momente nicht streng additiv. Wechselwirkungen zwischen den Elektronen führen zu einer Abschwächung des Gesamtmomentes.

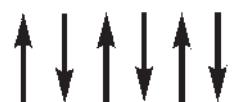
Sind alle Elektronen im Atom gepaart, so spricht man von Diamagnetismus. Gibt es ungepaarte Elektronen im Atom, so spricht man von Paramagnetismus. Da Atome für gewöhnlich nicht einzeln, sondern in größeren Verbünden (Moleküle, Phasen) auftreten, gibt es auch Magnetismusarten, die auf der geordneten Wechselwirkung unterschiedlicher Atome beruhen. Hier spricht man von kollektivem Magnetismus. Dazu gehören der Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus, Antiferromagnetismus und der molekulare Diamagnetismus (Abbildung 1.19). Alle beruhen aber letztendlich auf atomaren Eigenschaften.



Ferromagnetismus



Ferrimagnetismus



Antiferromagnetismus

Abb. 1.19 Die verschiedenen Arten des kollektiven Magnetismus im Spiegel der Anordnung ihrer magnetischen Momente.



Wichtig zu wissen

- **Ferromagnetismus:** Beim Ferromagnetismus sind die magnetischen Momente der einzelnen Atome in großen Bereichen (Weiß'sche Bezirke) innerhalb des Festkörpers parallel zueinander ausgerichtet. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden die Weiß'schen Bezirke entlang des äußeren Magnetfeldes ausgerichtet. Entfernt man nun das äußere Magnetfeld, so bleibt die Ausrichtung der Weiß'schen Bezirke (und damit der Ferromagnet) erhalten. Dieses Phänomen wird Hysteresis genannt und beruht darauf, dass das Umklappen der Weiß'schen Bezirke viel Energie benötigt und somit nicht spontan erfolgt.
Es gibt vier Elemente, die bei „Raumtemperatur“ Ferromagneten sind: Eisen Fe, Cobalt Co und Nickel Ni. Das vierte Element, Gadolinium Gd, wird oberhalb von 16 °C zum Paramagneten.
- **Ferrimagnetismus:** Beim Ferrimagnetismus treten zwei ferromagnetische Teilgitter auf. Diese Teilgitter haben antiparallele Ausrichtung und heben sich daher teilweise auf. Nach außen ist ein abgeschwächter Ferromagnetismus sichtbar.
- **Antiferromagnetismus:** Ein Antiferromagnet sieht dem Ferrimagneten sehr ähnlich, nur haben die Teilgitter magnetische Momente gleichen Betrages, aber entgegengesetzten Vorzeichens. Die magnetischen Momente löschen sich aus. Es wird diamagnetisches Verhalten beobachtet, obwohl die einzelnen Atome über ungepaarte Elektronen verfügen.
- **Molekularer Diamagnetismus:** Von molekularem Diamagnetismus spricht man, wenn im Antiferromagneten die antiparallelen magnetischen Momente über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Molekularer Diamagnetismus ist nicht temperaturabhängig.

1.5.1 Temperaturabhängigkeit des Magnetismus

Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus beruhen auf kollektiven Wechselwirkungen zwischen einzelnen Teilchen. Diese Wechselwirkungen bewirken eine Fernordnung, die durch die Eigenbewegung der Teilchen gestört werden kann. Diese Eigenbewegung ist umso größer, je höher die Temperatur ist. Die Fernordnung bricht daher oberhalb einer stoffspezifischen Temperatur zusammen, und es wird fortan nur noch Paramagnetismus beobachtet. Die Umwandlungstemperatur wird bei den einzelnen Magnetismusarten unterschiedlich nach den jeweiligen Entdeckern benannt: Ferro- und Ferrimagnetismus (Curie), Antiferromagnetismus (Neel).

Der Paramagnetismus ist im einfachsten Fall der Temperatur umgekehrt proportional und gehorcht demzufolge dem Curie-Gesetz: $\chi_{\text{para}} = C/T$ (C = Curie-Konstante).

Im allgemeinen Fall gilt das Curie-Weiß-Gesetz: $\chi_{\text{para}} = C/(T - \theta)$. Die absolute Temperatur T ist also um eine Temperatur θ (Weiß-Konstante) vermindert.

Wichtig zu wissen

- Der Diamagnetismus ist temperaturunabhängig.
- Paramagnetismus und Diamagnetismus haben unterschiedliches Vorzeichen.
- Paramagnetismus ist etwa 1000-mal so stark wie der Diamagnetismus.



Noch einmal in Kürze

Das Atom ist die kleinste Einheit, die noch das ganze Element repräsentiert. Es kann an andere Atome gebunden sein und bildet dann Moleküle, die kleinsten Repräsentanten einer chemischen Verbindung.



Atome bestehen aus einem Kern, der Protonen und für gewöhnlich Neutronen enthält, die gebraucht werden, um mehrere Protonen zusammenzuhalten. Je mehr Protonen anwesend sind, desto mehr Neutronen werden zur Stabilisierung des Kerns benötigt. Es ist die Anzahl der Protonen, die das Element festlegt, und die Anzahl der Neutronen, die das Isotop bestimmt. Die Elektronen besetzen den Raum um den Kern herum in einer geordneten Art und Weise. Jedes Elektron kann einem bestimmten Orbital zugeordnet werden, das durch drei Parameter definiert wird: den Abstand vom Kern (Periode, Schale), die Form (Art des Orbitals) und seine Orientierung (seine Position in einem kartesischen Koordinatensystem). Das Elektron wird einzigartig, wenn ihm ein Spin (Drehsinn) zugeordnet wird. Diese vier Parameter sind die Quantenzahlen und identifizieren ein Elektron, da es keine zwei Elektronen gibt, die denselben Satz von Quantenzahlen aufweisen.

Jeder Satz von Quantenzahlen repräsentiert ein spezifisches Energieniveau für ein Elektron. Wenn diese nach aufsteigenden Werten geordnet werden, entsteht das Periodensystem der Elemente PSE. Das Ordnungsprinzip des PSE ist offiziell die Ordnungszahl (Anzahl der Protonen im Kern), aber seine Form und äußere Gestalt werden von der energetischen Abfolge der Orbitale bestimmt. Da jedes Orbital maximal zwei Elektronen aufnehmen kann, ist das PSE in Doppelpalten geordnet.

Das PSE ist die dichteste von Menschen erschaffene Datenbank und die zentrale Datenbank der Chemie. Von ihr lassen sich wichtige Informationen, die Reaktivität der Elemente, Oxidationszahlen, Atom- und Ionenradien und die Stöchiometrie einfacher binärer und ternärer Verbindungen beziehen.

Wissen testen

- 1.1 Ordne die folgenden Elemente nach *steigender* Elektronegativität und begründe die Reihenfolge: Cäsium, Chlor, Kohlenstoff, Zinn.
- 1.2 Das stabile Isotop $^{98}_{42}\text{Mo}$ hat 56 Neutronen. Berechne aus diesen Angaben die Mindestmasse eines stabilen Bleiisotops.
- 1.3 Cobalt ist ein Reinelement ^{59}Co und ist das erste Element der 9. Nebengruppe. Ermittle die Ordnungszahl, die Elektronenkonfiguration und die Anzahl der Neutronen. Was bedeutet die Zahl 59?
- 1.4 Warum folgt die 1. Nebengruppe auf die 10?



- 1.5 Warum benehmen sich die Elemente der 1. und 2. Nebengruppe wie Hauptgruppenelemente?
- 1.6 In welcher Quantenzahl unterscheiden sich die energiereichsten Elektronen in der Elektronenkonfiguration von Rubidium und Strontium?
- 1.7 Welche Quantenzahl legt fest, dass es in einer Schale sieben f-Orbitale gibt, und warum treten f-Orbitale erst in der 4. Schale zum ersten Mal auf?
- 1.8 Was ist der Unterschied zwischen ${}^3\text{H}$ und ${}^3\text{He}$?
- 1.9 Ordne die folgenden Atome nach *abnehmendem* Atomradius: Xenon, Blei, Nickel, Kalium, Strontium, Schwefel, Bismut, Rubidium, Vanadium, Osmium.
- 1.10 Welche stabilen Oxidationszahlen hat das Thalium und welche der beiden ist stabiler?
- 1.11 Warum geht α -Strahlung durch eine dünne Bleifolie nahezu ungehindert durch, nicht aber durch die lokale Tageszeitung?
- 1.12 Was ist stabiler: a) PbO_2 oder CO_2 ; b) MnO_4^- oder ReO_4^- ? Warum?
- 1.13 Warum ist das Bromidion größer als das Rubidiumion?
- 1.14 Warum ist das Bromidion kleiner als das Cäsiumion?
- 1.15 PET (Positronen-Emissionstomographie) ist eine wichtige Diagnostikmethode, bei der ${}^{18}\text{F}$ unter Abgabe von Positronen in ${}^{18}\text{O}$ übergeht. Was sind Positronen? Warum kommt die Kernumwandlung ${}^{18}\text{F} \rightarrow {}^{18}\text{O}$ in der Natur nicht vor?