

1

Atombau und Periodensystem

Das erste Kapitel führt uns zu den kleinsten Bestandteilen der stofflichen Welt, da Grundkenntnisse über deren Aufbau wichtig zum Verständnis vieler stofflicher Eigenschaften und Veränderungen sind. Besonders das wellenmechanische oder quantenmechanische Atommodell trägt dazu bei, später viele chemische Gesetzmäßigkeiten mühelos verstehen zu können. Dabei werden u. a. auch einige erkenntniskritische Überlegungen angestellt, denn die Erkenntnisse der Quantenmechanik haben seit Beginn dieses Jahrhunderts unser Weltbild vollkommen umgestaltet. Ein vertieftes Verständnis dieser Sachverhalte ermöglicht es dann, die uns umgebende Wirklichkeit besser begreifen zu können.

1.1

Bestandteile des Atoms

Ein Atom besteht aus einem **Atomkern** und einer **Elektronenhülle**. Bei chemischen Reaktionen treten Veränderungen in der Elektronenhülle auf.

Atomdurchmesser: Größenordnung 10^{-10} m

Atomkerndurchmesser: Größenordnung 10^{-14} m

Der Kern enthält die elektrisch positiv geladenen **Protonen** und die elektrisch neutralen **Neutronen**. Beide haben etwa die gleiche Masse und werden als **Nukleonen** bezeichnet (nucleus, lat. = Kern; Nukleonen = Kernbestandteile). Die Atomhülle wird aus den elektrisch negativ geladenen Elektronen gebildet. Nukleonen und Elektronen sind Elementarteilchen und besitzen die in Tab. 1.1 angegebenen Massen bzw. elektrischen Ladungen. Zum Vergleich, um sich die Größenverhältnisse besser vorstellen zu können: Wäre der Atomkern so groß wie ein Stecknadelkopf (ca. 1 mm), hätte das Atom die Ausdehnung eines Fußballfelds (ca. 100 m).

Die Eigenschaften der Atome werden entscheidend durch die Außenelektronen bestimmt. Die Anzahl der Elektronen in der Hülle hängt aber ihrerseits von der Anzahl der Protonen im Kern ab, sodass letztlich die Protonenzahl das maßge-

Tab. 1.1 Elementarteilchen.

Name	Symbol	Ruhemasse	elektrische Ladung	Einheiten
Proton	p^+	$1,672\ 61 \cdot 10^{-24}\ \text{g}$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	As, Ampèresekunden oder C, Coulomb
Neutron	n	$1,674\ 92 \cdot 10^{-24}\ \text{g}$	–	
Elektron	e^-	$0,910\ 96 \cdot 10^{-27}\ \text{g}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	As, Ampèresekunden oder C, Coulomb

bende Unterscheidungsmerkmal für die verschiedenen Atomarten darstellt. Hinsichtlich der Protonenzahl gibt es 103 verschiedene Atomarten¹⁾.

Stoffe, die nur aus einer dieser Atomarten mit jeweils der gleichen Protonenzahl bestehen, nennt man **chemische Elemente**. Man kennzeichnet die chemischen Elemente durch Symbole; diese sind Abkürzungen des lateinischen Namens, bestehend aus einem oder zwei Buchstaben, z. B. H für Hydrogenium (Wasserstoff); O für Oxygenium (Sauerstoff); N für Nitrogenium (Stickstoff); C für Carbonium (Kohlenstoff); S für Sulfur (Schwefel); Na für Natrium (deutsch ebenfalls Natrium); Fe für Ferrum (Eisen); Cu für Cuprum (Kupfer); Zn für Zincum (Zink); Sn für Stannum (Zinn); Hg für Hydrargyrum (Quecksilber) usw. Die im deutschen Sprachgebrauch üblichen Elementnamen sind mit den Elementsymbolen und der jeweiligen Protonenzahl im Kern (= Ordnungszahl) im Anhang A.4 zu finden.

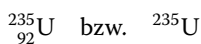
1.2

Atomkerne

Fast die gesamte Masse eines Atoms ist im Kern vereinigt. Der Kern erfüllt aber nur ca. ein Billionstel des gesamten Atomvolumens. Ein anschaulicher Vergleich: Die Atomkerne eines Eisenwürfels von 10 m Kantenlänge ergäben, ohne die Elektronenhüllen dicht zusammengepackt, einen Würfel von weniger als $1\ \text{mm}^3$ Rauminhalt, aber mit einer Masse von 7900 t!

Die **Massenzahl** gibt an, wie viele Nukleonen (Protonen + Neutronen) ein Atomkern enthält. Sie wird links oben vor das Elementsymbol oder hinter das Elementsymbol geschrieben, also z. B.: ^{235}U ; ^{238}U ; bzw. U 235; U 238.

Die **Kernladungszahl** oder **Ordnungszahl** zeigt die Anzahl der Protonen im Kern und damit das chemische Element an. Sie steht unten links vor dem Elementsymbol. Man schreibt sie jedoch meistens nicht, weil das Elementsymbol indirekt die Protonenanzahl angibt, z. B. $_{92}\text{U}$ bzw. U mit Massenzahl:



1) Die Atomarten mit mehr als 103 Protonen sind nur winzige Bruchteile einer Sekunde existenzfähig und haben keine praktische Bedeutung. Kernphysikalische Experimente lassen den Schluss zu, dass sich auch Atomarten mit mehr als 103 Protonen vorübergehend (für extrem kurze Zeiten) bilden können.

Werden aber Reaktionen beschrieben, bei denen sich die Kernladungszahl und damit auch das chemische Element ändert, ist es zweckmäßig, die Ordnungszahl zu schreiben.

Die **Neutronenzahl** errechnet sich aus der Differenz zwischen Massenzahl und Ordnungszahl. Durch die Neutronen werden die positiv geladenen Protonen im Kern zusammengehalten. Die Elemente bis zur Ordnungszahl 20 haben etwa gleich viele Neutronen wie Protonen, bei den höheren Elementen überwiegen die Neutronen mit steigender Ordnungszahl immer stärker.

Nuklide sind Atomarten (Atome einschließlich Elektronenhülle), die durch die Protonenzahl und Neutronenzahl charakterisiert sind; man kennzeichnet sie üblicherweise durch das chemische Symbol und die Massenzahl, manchmal zusätzlich auch durch die Kernladungszahl. Beispiel: In der Medizin diente zur Schilddrüsendiagnostik das Nuklid Iod 131 ($I\ 131$). Dieses Nuklid ist durch den Reaktorunfall von Tschernobyl allgemein bekannt geworden.

Isotope sind Atome des gleichen chemischen Elements (gleiche Protonenzahl; sie stehen an der gleichen Stelle der Elementetabelle „Periodensystem“; von isos, gr. = gleich; topos, gr. = Ort), jedoch mit verschiedenen Massenzahlen und damit unterschiedlichen Neutronenzahlen.

Im Schrifttum werden oft Nuklide und Isotope einander gleichgesetzt. Korrekterweise sollte man jedoch den Ausdruck Isotope nur dann verwenden, wenn er im Zusammenhang mit verschiedenen Atomarten ein und desselben Elements gebraucht wird. Handelt es sich jedoch nur um eine bestimmte Atomart mit genau definierter Protonen- und Neutronenzahl, sollte man besser den Ausdruck Nuklid wählen.

Zwanzig von den in der Natur vorkommenden Elementen bestehen jeweils nur aus einer einzigen Nuklidart. Es sind die **Reinelemente** (und zwar: Be; F; Na; Al; P; Sc; Mn; Co; As; Y; Nb; Rh; I; Cs; Pr; Tb; Ho; Tm; Au; Bi). Von diesen Reinelementen gibt es aber auch noch künstlich herstellbare, radioaktive Isotope, die jedoch nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten unter Aussendung von radioaktiven Strahlen und Elementarteilchen bzw. Kernbestandteilen (Heliumkernen) in andere chemische Elemente zerfallen und wegen ihrer Instabilität in der Natur nicht vorkommen.

Mischelemente jedoch kommen in der Natur als Isotopengemische vor (bis zu zehn stabile Isotope pro Element). Das Mischungsverhältnis dieser Isotope ist (von wenigen Ausnahmen abgesehen) überall auf der Erde nahezu konstant. Alle Elemente, die nur radioaktive Isotope haben, sind im Periodensystem (siehe Anfang des Buches) durch einen Stern rechts über dem Elementsymbol gekennzeichnet. Von ihnen sind die Elemente mit der Ordnungszahl 43, das Technecium (Tc), und mit der Ordnungszahl 61, das Promethium (Pm) sowie die Transurane (= Elemente mit Ordnungszahlen höher als 92) in der Natur nicht zu finden, da sie keine langlebigen radioaktiven Isotope haben. Die Elemente Uran (U, Ordnungszahl 92) und Thorium (Th, Ordnungszahl 90) haben jedoch so langlebige radioaktive Isotope, dass einige Mineralien diese Elemente noch enthalten. Diese Mineralien enthalten als Zerfallsprodukte vom Uran und Thorium auch noch radioaktive Isotope der Elemente 82–91.

Die Elemente mit Ordnungszahlen über 92, die **Transurane**, können dadurch hergestellt werden, dass man Atomkerne mit Elementarteilchen beschießt, wobei durch Einfangen der Elementarteilchen im Kern schwerere Atome aufgebaut werden. So kann man, ausgehend vom Uran, stufenweise zu Elementen mit immer höheren Ordnungszahlen gelangen.

Isotope besitzen aufgrund der jeweils gleichen Protonenzahl im Kern und einer entsprechenden Elektronenzahl in der Hülle **gleiche chemische Eigenschaften**. Sie unterscheiden sich durch die Neutronenzahl und damit durch die Masse. Sie können dann voneinander getrennt werden, wenn man bei einem Trennverfahren das geringfügig andersartige Verhalten der Isotope infolge ihrer Massenunterschiede ausnutzen kann, z. B. unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten oder unterschiedliche Trägheitsmomente; letztere nutzt man in der „Gaszentrifuge“ oder im „Massenspektrometer“ (siehe Abschn. 11.6). Bei den meisten Isotopen ist eine Trennung schwierig und apparativ sehr aufwendig, weil der relative Massenunterschied nur geringfügig ist; dieser beträgt zwischen U 235 und U 238 nur ca. 1,3 %. Am größten ist der relative Massenunterschied bei den Wasserstoffisotopen. Wegen der damit verbundenen zwar geringfügigen, aber doch deutlich feststellbaren unterschiedlichen Eigenschaften haben die drei Wasserstoffisotope besondere Namen und Elementsymbole erhalten.

${}^1_1\text{H}$ = normales Wasserstoffnuklid

${}^2_1\text{H}$ = D = Deuterium

${}^3_1\text{H}$ = T = Tritium

1.3

Aufbau der Elektronenhülle

Die Atome sind im normalen Zustand nach außen hin elektrisch neutral, d. h., die Elektronenhülle besitzt ebenso viele Elektronen, wie der Kern Protonen enthält. Zur Charakterisierung des Aufbaus der Elektronenhülle dienen zwei Modelle:

- das **Bohr'sche Atommodell**²⁾ und
- das **wellenmechanische Atommodell**.

1.3.1

Das Bohr'sche Atommodell

Nach dem Bohr'schen Atommodell umkreisen die Elektronen den Kern unter dem Einfluss der elektrischen Anziehungskraft (Kern = positiv, Elektronen = negativ elektrisch geladen) auf Elektronenschalen in verschiedenen Abständen, wie Planeten die Sonne (siehe Abb. 1.1).

2) Niels Bohr, 1885–1962, Nobelpreis 1922

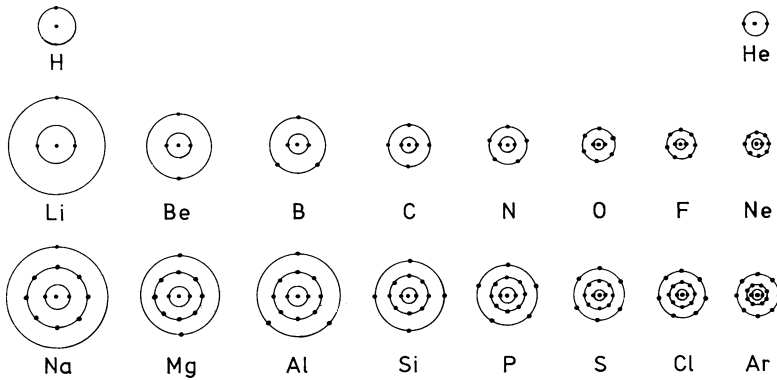


Abb. 1.1 Das Bohr'sche Atommodell für die ersten 18 Elemente.

Die Zählung der Elektronenschalen erfolgt von innen nach außen. Es sind auch die folgenden Bezeichnungen gebräuchlich:

K-, L-, M-, N-, O-, P-, Q-Schale für die
1., 2., 3., 4., 5., 6., 7. Elektronenschale

Die jeweils **äußerste Elektronenschale** eines Atoms kann bei der K-Schale (= 1. Schale) zwei Elektronen, bei allen übrigen Schalen maximal acht Elektronen enthalten. Eine voll besetzte Außenelektronenschale mit acht Außenelektronen (bzw. beim Element He mit zwei Elektronen) stellt eine besonders stabile Elektronenanordnung dar.

Das Bohr'sche Atommodell, ein sehr einfaches und anschauliches Modell, ist eine wertvolle Hilfe, um viele Gesetzmäßigkeiten in der Chemie erklären zu können. Andere Phänomene können mit ihm nicht verständlich gemacht werden; sie werden besser mit dem wellenmechanischen Atommodell beschrieben.

1.3.2

Das wellenmechanische Atommodell

1.3.2.1 Vom Dualismus Welle–Korpuskel

Beim wellenmechanischen Modell werden die Elektronen als Wellen betrachtet, denn ein bewegtes Elektron zeigt, je nachdem wie die Versuchsbedingungen sind, entweder Wellennatur, oder es verhält sich wie ein Korpuskel (Verkleinerungsform von corpus, lat. = Körper).

Den Dualismus Welle–Korpuskel hat man zuerst beim Licht beobachten können: Es gibt Phänomene, die sich nur erklären lassen, wenn man annimmt, dass das Licht Wellennatur habe; hierzu gehören die Interferenz, ferner die **Beugung des Lichtes** am Gitter. Wiederum andere Erscheinungen weisen darauf hin, dass das Licht aus kleinen Körperchen (den Photonen) bestehen muss: So schlagen beim

fotoelektrischen Effekt „Lichtquanten“ bestimmter Energie aus der Oberfläche eines Metalls einzelne Elektronen heraus. Eine ausführliche Beschreibung dieser Phänomene wird als Lehrgegenstand des Unterrichtsfaches Physik dort ausführlicher behandelt. Anwendungen dieser Gesetzmäßigkeiten, soweit sie im Rahmen des Faches Chemie von Interesse sind, werden an anderer Stelle dieses Buches besprochen: fotoelektrischer Effekt (siehe Abschn. 6.4.2.6 und 6.5.1.4) und Reflexion und Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter (= Indiz auch für die Wellennatur der Röntgenstrahlen, siehe Abschn. 11.4.2).

1924 postulierte de Broglie (Louis Victor de Broglie, 1892–1987) eine Wellennatur auch für die bis dahin nur als Korpuskel angenommenen Elementarteilchen. De Broglies Hypothese konnte 1927 von Clinton Joseph Davisson und 1928 von Sir George Paget Thomson durch eindeutige Experimente bestätigt werden. Thomson konnte zeigen, dass Elektronenstrahlen beim Durchgang durch verschiedene Metalle, z. B. durch eine Goldfolie, in einem bestimmten Winkel abgelenkt werden (in ähnlicher Weise wie bei der Lichtbeugung am Gitter). Es ergab sich hierbei eine Anzahl von konzentrisch angeordneten Beugungsringen, von denen einer in der Abb. 1.2 schematisch eingezeichnet wurde.

Diese Versuchsanordnung ist, wenn man die Abstände der Atome voneinander (Gitterpunkte) in einer Goldfolie kennt, geeignet, die Wellenlänge von Elektronen zu berechnen (siehe Abb. 1.2). Beispiel: Bei Elektronen mit einer Energie von $50\,000\text{ eV} = 8,010\,95 \cdot 10^{-15}\text{ J}$ beträgt die Wellenlänge $6 \cdot 10^{-12}\text{ m}$.

Es gibt aber andererseits Experimente, die mit der Wellennatur der Elektronen nicht zu erklären sind. Sie sind nur zu verstehen, wenn man die Elektronen als kleine Masseteilchen auffasst. Eigenschaften, die auf einen korpuskularen Charakter der Elektronen hinweisen, sind Masse und Trägheit; man kann von Elektronen den Impuls bestimmen.

Die Realität eines korpuskularen Elektrons ist ebenso unzweifelhaft, wie die Welle eines Elektrons und mit ihr die Wellenlänge real ist, wenn sie am Beugungsgitter gemessen wird. Bei der Messung der Wellenlänge muss das Elektron als Welle wirklich in einem Raumbereich entsprechender Größe ausgebreitet sein; es

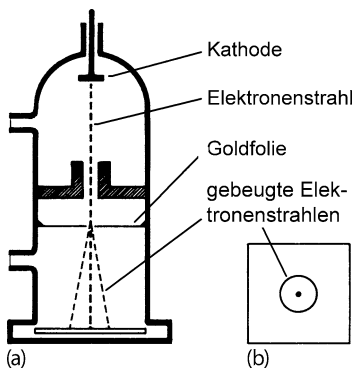


Abb. 1.2 Beugung von Elektronenstrahlen an einer Goldfolie: (a) Versuchsanordnung, (b) Fotoplatte mit Beugungsbild.

muss in dem für die Messung der Wellenlänge erforderlichen Raumbereich seine reale physikalische Wirkung ausüben.

Diese „**Zweigesichtigkeit**“ der Elektronen, dieser sogenannte **Dualismus Welle–Korpuskel** bedingt die merkwürdige Tatsache, dass es physikalisch nicht möglich ist, beide Erscheinungsformen eines Elektrons gleichzeitig zu erfassen und durch Messung genau zu bestimmen. Je genauer man die Wellenlänge des Elektrons bestimmt, umso ungenauer ist ihm ein bestimmter Ort zuzuschreiben. Ein mit scharf bestimmter Wellenlänge auftretendes Elektron hat keinen genau bestimmten Ort. Führt man umgekehrt eine genaue Ortsbestimmung durch, dann kann man dem Elektron keine exakt definierte, durch noch so genaue Methoden bestimmbare Wellenlänge zuschreiben.

Andere Aspekte des gleichen Sachverhalts sind die berühmte **Heisenberg'sche Unschärferelation** (Werner Heisenberg, 1901–1976, Nobelpreis 1932) und das **Komplementaritätsprinzip von Bohr**.

Das Komplementaritätsprinzip besagt, dass es grundsätzlich unmöglich ist, mehr als die Hälfte der Zustandsgrößen (z. B. Ort und Impuls) eines Elektrons *gleichzeitig* vollkommen scharf zu bestimmen. Je zwei Zustandsgrößen sind so miteinander gekoppelt, dass – je genauer man die eine misst – umso ungenauer die andere wird. Die Formulierung der Heisenberg'schen Unschärferelation lautet: Ein Elektron lässt sich nach Ort und Impuls bestimmen. Beide Größen sind gleichzeitig nur mit einer gewissen **Unschärfe** erfassbar. Das Produkt der Unschärfen ist von der Größenordnung des **Planck'schen Wirkungsquantums h** :

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx h; \quad h = 6,630 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Δx Unschärfe bei der Ortsbestimmung des Elektrons

Δp Unschärfe bei der Impulsbestimmung des Elektrons

Man kann zwar grundsätzlich entweder den Ort oder den Impuls mit großer Genauigkeit messen, dann wird aber jeweils die andere Größe umso ungenauer. Bei vollkommen genauer Ortsbestimmung wird der Impuls vollkommen unbestimmt und umgekehrt.

Man darf diesen Sachverhalt nicht dahingehend missverstehen, als handle es sich bei der Unschärferelation nur um eine Grenze der praktischen Messmöglichkeiten, sondern es ist vielmehr so, dass einem unbeobachteten Teilchen überhaupt kein Zustand im klassischen Sinne zugeschrieben werden kann. Erst durch den Beobachtungsakt wird ein Elementarteilchen veranlasst, einen Zustand (Welle–Korpuskel oder Impuls–Ort) überhaupt anzunehmen. Der Dualismus Welle–Korpuskel, das Bohr'sche Komplementaritätsprinzip bzw. die Heisenberg'sche Unschärferelation haben zur Folge, dass im atomaren Bereich beiden Elementarteilchen eine gewisse **Unbestimmtheit** zugrunde liegt.

1.3.2.2 Die Bahnformen der Elektronen

Im Bohr'schen Atommodell wird das Elektron als ein um den Kern kreisendes Korpuskel angenommen. In der wellenmechanischen Deutung wird das Elektron

als stehende Materiewelle aufgefasst, die den Kern in bestimmter, berechenbarer Weise umgibt.

Ein uns bekanntes Beispiel einer stehenden Welle findet man bei einer schwingenden Geigensaite oder einem schwingenden Seil. Bei einer solchen stehenden Welle zeigen gewisse Bezirke des Seils maximale Schwingungsauslässe, Schwingungsamplituden oder Wellenbäuche. In Abb. 1.3 sind es ein, zwei oder drei Schwingungsbäuche, die an den Stellen der größten Schwingungsenergie durch Schwärzungen markiert sind, während an anderen Stellen, den Wellenknoten, die Schwingungen kaum oder nicht wahrnehmbar sind.

Es lag nun nahe, die Materiewellen des Elektrons im Atom durch diejenigen mathematischen Gleichungen zu beschreiben, die auch zur Darstellung anderer Arten stehender Wellen Verwendung finden können. Eine solche Gleichung wurde von **Schrödinger** im Jahre 1926 aufgestellt (Erwin Schrödinger, 1887–1961, Nobelpreis 1933). Diese Gleichung (eine Differenzialgleichung zweiter Ordnung) bringt die **Wellenfunktion** ψ des Elektrons in Verbindung mit der Energie des Elektrons und den Raumkoordinaten, mit denen das System beschrieben wird. Die Wellenfunktion ist keine physikalisch anschaulich deutbare Größe, während das Quadrat dieser Wellenfunktion mit seiner Änderung in den Raumkoordinaten ($\psi^2 \cdot dx dy dz$) ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, das betreffende Elektron in einem Volumenelement (gegeben durch $dV = dx dy dz$) anzutreffen.

Eine relativ einfache, leicht fassbare anschauliche Darstellung dieses schwierigen Sachverhaltes bekommt man dadurch, dass man die unserer Vorstellung nach schwer zugängliche Materiewelle des Elektrons umzudeuten versucht, indem man sich das Elektron als kleines Materieteilchen (Korpuskel) denkt. Nach dieser Auffassung betrachtet man die Intensität der Materiewelle nicht mehr unmittelbar als Energie des schwingenden Elektrons, sondern als Wahrscheinlichkeit, das Elektron an einer bestimmten Stelle anzutreffen. So kann man dem korpuskelartig angenommenen Elektron eine bestimmte, berechenbare **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** um den Kern zuordnen. Dort, wo die Intensität der Materiewelle am größten ist, ist auch die Wahrscheinlichkeit am größten, das Elektron anzutreffen, d. h., dort ist auch die Materiedichte am größten. Da das Elektron eine negative elektrische Ladung besitzt, bestimmt das Quadrat der Wellenfunktion auch die Ladungsdichte einer solchen elektrisch negativ geladenen Ladungswolke pro Raumelement dV , d. h., es ergeben sich unterschiedliche Ladungsdichten aus der Bewegung oder Schwingung des Elektrons in der Atomhülle.

Vergleichen wir zum Verständnis der Materiewelle zunächst einmal ein zwischen zwei Wänden, nur in einer Dimension der drei Raumkoordinaten schwingendes Elektron mit der stehenden Welle einer schwingenden Geigensaite, so wie



Abb. 1.3 Stehende Wellen mit ein, zwei und drei Wellenbäuchen.

sie in Abb. 1.3 gezeichnet wurde, so müssten wir an den Wellenbäuchen, den geschwärtzt gezeichneten Stellen, die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron annehmen, während in den Wellenknoten die Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen, praktisch null ist. Eine mit zwei, drei oder mehr Schwingungsbäuchen schwingende Saite hätte eine größere Schwingungsenergie, entsprechend besäße ein solches Elektron auch eine höhere Energiestufe. Bildete ein Elektron eine stehende Materiewelle nicht nur zwischen zwei Wänden, sondern nach allen Richtungen, also beschreibbar in den drei Raumkoordinaten, so erhielte man aus dem Quadrat der Wellenfunktion der Schrödinger-Gleichung für verschiedene Energiezustände die in Abb. 1.4 wiedergegebenen, geschwärtzt gezeichneten Gebiete mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Berechnung der Schrödinger-Gleichung ist nur möglich, wenn man für die Energie des Elektrons bestimmte Zahlenwerte, die sich von ganzzahligen Vielfachen bestimmter Beträge ableiten, einführt. Das entspricht auch den Beobachtungen bei der Spektralanalyse (siehe elftes Kapitel) und den Aussagen der von Max Planck Anfang dieses Jahrhunderts begründeten **Quantenphysik** (Max Planck, 1858–1947, Nobelpreis 1918). Nach den Prinzipien der Quantenphysik wird die Energie im atomaren Bereich nicht in kontinuierlich veränderbaren Beträgen, sondern nur in bestimmten, genau definierten Portionen oder Quanten übertragen.

Für die anschauliche Darstellung der chemischen Bindung (hiervon handelt das zweite Kapitel dieses Buches) wird allgemein nicht das Quadrat der Wellenfunktion, sondern die Wellenfunktion ψ selbst verwendet. Für verschiedene Energiezustände bekommt man aus der Wellenfunktion der Elektronen die in Abb. 1.5 wiedergegebenen, als **Orbitale** (orbit, engl. = Planetenbahn, Wirkungsbereich) bezeichneten Formen. Für den Grundzustand der Elektronen ergibt sich aus der Gleichung von Schrödinger ein kugelförmiges, konzentrisch um den Kern angeordnetes Orbital, das als **s-Orbital** bezeichnet wird. Höhere Anregungs- (Energie-)Formen liefern hantelförmige Orbitale, die als **p-Orbitale** bezeichnet werden. Die hantelförmigen p-Orbitale können sich nach den drei Raumkoordinaten ausrichten, so wie es in Abb. 1.5 angedeutet ist. Noch höhere Anregungsformen ergeben die in Abb. 1.5 ebenfalls dargestellten rosettenartigen **d-Orbitale** mit fünf Möglichkeiten der räumlichen Anordnung.

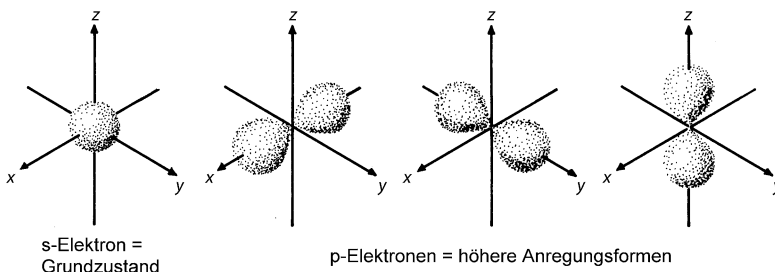


Abb. 1.4 Bildliche Darstellung vom Quadrat der Wellenfunktion.

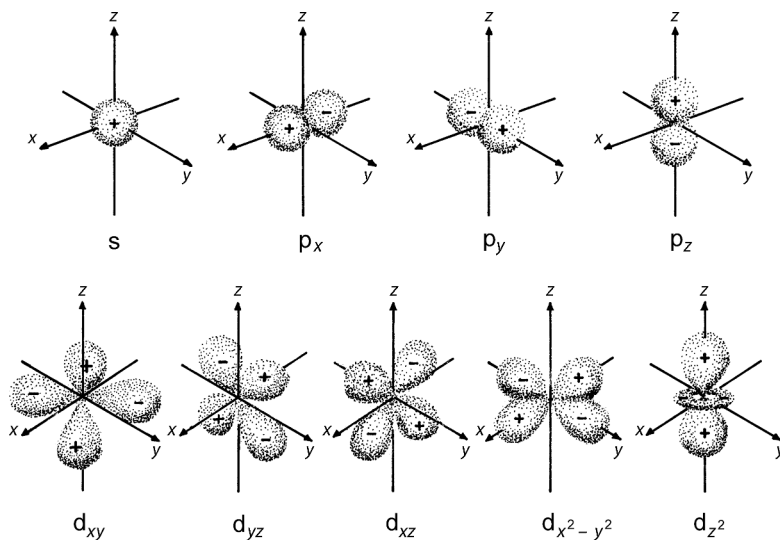


Abb. 1.5 Die Orbitale von s-, p- und d-Elektronen.

Die mathematische Ausrechnung der Wellenfunktion ψ liefert teilweise positive, teilweise negative Werte; dementsprechend sind einigen Bereichen der Orbitale positive, anderen Bereichen negative Vorzeichen zuzuordnen, wie es in der Abb. 1.5 gekennzeichnet wurde. Das Quadrat der Wellenfunktion ergibt jedoch nur positive Werte, die man, wie oben beschrieben, mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen oder mit der Ladungsdichte der Elektronenwolke physikalisch sinnvoll deuten kann.

1.3.2.3 Prinzipielle erkenntniskritische Überlegungen

Da Elektronen kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind, können sie durch das Licht nicht abgebildet werden und eben deswegen nicht gesehen werden. Elektronen lassen sich nur durch ihre Beeinflussbarkeit in elektrischen oder magnetischen Feldern nachweisen oder durch die Wirkung, die sie beim Auftreffen auf Materie erzeugen.

Die Kenntnisse über die verschiedenen energetischen Zustände der Elektronen gewinnt man aus spektralanalytischen Daten. Das Gebiet der Spektralanalyse wird im elften Kapitel ausführlich behandelt. Hier soll nur kurz das Prinzip erläutert werden:

Durch Energiezufuhr (z. B. in Form von Licht oder anderen elektromagnetischen Strahlen) können Elektronen aus dem Grundzustand, in dem sie sich im Atom befinden, in ein höheres Energieniveau gehoben werden. Auf den im tieferen Energieniveau frei gewordenen Platz fällt dann sofort wieder ein Elektron unter Energieabgabe zurück. Die abgegebene Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung ausgesendet, und die betreffenden Energiebeträge können durch die Wellenlängen der ausgesendeten elektromagnetischen Wellen (z. B.

Licht) erkannt werden. Diese Energiebeträge entsprechen den Energiedifferenzen zwischen jeweils zwei möglichen Energiestufen des Elektrons in der Atomhülle.

Die Schrödinger-Gleichung ist die mathematische Formulierung der Energiezustände von Elektronen im Atom. Die mathematische Ausrechnung der Schrödinger-Gleichung führt schließlich zu den in Abb. 1.5 wiedergegebenen Elektronenorbitalen. Solche Elektronenorbitale sind sehr anschauliche Modelle von schwierigen mathematisch-physikalischen Zusammenhängen, die sich nur in unanschaulichen mathematischen Gleichungen beschreiben lassen. Die Brauchbarkeit solcher Modellvorstellungen für die Elektronenorbitale wird sich vor allem bei der Behandlung der chemischen Bindung an verschiedenen Stellen dieses Buches zeigen.

Die Elektronen zeigen sowohl Korpuskel- als auch Wellennatur. In der mit unseren Sinnen erfahrbaren Umgebung gibt es keine vergleichbaren Gebilde, die ähnlich aufgebaut wären. Wir können somit letztendlich nicht die wahre Natur der Elektronen „begreifen“, sondern nur das Modell akzeptieren, da es experimentelle Ergebnisse richtig beschreibt.

1.3.2.4 Die Quantenzahlen und das Pauli-Prinzip

Die Elektronen können in einem Atom nur ganz bestimmte Energiezustände einnehmen. Wird ein Elektron durch Energieaufnahme vom Grundzustand in einen energetisch höheren, angeregten Zustand überführt, so muss der dazu notwendige, volle Energiebetrag aufgewendet werden. Reicht die Energie hierfür nicht aus, so nimmt das Elektron überhaupt keine Energie auf. Man stellt also fest, dass die Energie nicht in beliebig kleinen Beträgen, sondern nur in bestimmten Mindestquantitäten, in sogenannten **Quanten** übertragen werden kann. Fällt ein Elektron wieder in den ursprünglichen Grundzustand zurück, so wird der hierbei frei werdende Energiebetrag (in Form von elektromagnetischen Wellen) ausgesendet.

Ein Elektron kann im Atom durch vier verschiedene Kriterien beschrieben werden, die wir als die **vier Quantenzahlen** bezeichnen. Solche Merkmale, die ein Elektron charakterisieren, können sich bei Energieänderung nur als einzelne unteilbare Quanten ändern. Die vier Quantenzahlen sind:

a) Hauptquantenzahl n

Sie entspricht der laufenden Nummer der Elektronenschalen im Bohr'schen Atommodell (die Schalen werden von innen nach außen gezählt, Abschn. 1.3.1). Gebräuchliche Bezeichnung der Elektronenschalen:

$$\begin{aligned} n = 1 &: \text{ K-Schale} & n = 2 &: \text{ L-Schale} & n = 3 &: \text{ M-Schale} \\ n = 4 &: \text{ N-Schale} & n = 5 &: \text{ O-Schale} & n = 6 &: \text{ P-Schale} \\ n = 7 &: \text{ Q-Schale} \end{aligned}$$

b) Nebenquantenzahl l

Sie wird als Unterschale bezeichnet, kann jeden ganzzahligen Wert von 0 bis $n - 1$ einnehmen ($n =$ Hauptquantenzahl) und entspricht dem Orbital bzw. der Bahnform der Elektronen (Abschn. 1.3.2.2 und Abb. 1.5).

Gebräuchliche Bezeichnung der Orbitale:

- $l = 0$: s-Elektronen (kugelförmige Orbitale)
- $l = 1$: p-Elektronen (hantelförmige Orbitale)
- $l = 2$: d-Elektronen (rosettenartige Orbitale)
- $l = 3$: f-Elektronen (rosettenartige Orbitale)

c) Richtungsquantenzahl oder magnetische Quantenzahl m

Sie wird durch das Verhalten der Elektronen im Magnetfeld bestimmt. Sie gibt die Ausrichtung der p-, d- bzw. f-Elektronen im Raum an und kann jeden ganzzahligen Wert von +1 (= Nebenquantenzahl) über 0 nach -1 (negativer Wert der Nebenquantenzahl) einnehmen. In Tab. 1.2 ist ersichtlich, wie viele Orbitale bei den einzelnen Elektronenarten möglich sind:

- Bei **p-Elektronen** (hantelförmige Orbitale) bestehen **drei** Möglichkeiten der Ausrichtung im Raum (siehe auch Abb. 1.5) nämlich +1, 0 und -1,
- bei **d-Elektronen** gibt es **fünf** Möglichkeiten (+2, +1, 0, -1, -2) und
- bei **f-Elektronen** schließlich **sieben** Möglichkeiten (+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3).

d) Spinquantenzahl s

Jedes Orbital, gekennzeichnet durch die Quantenzahlen n , l und m , kann immer mit zwei Elektronen besetzt werden, die somit jeweils ein „Elektronenpaar“ bilden. Die beiden Elektronen eines Elektronenpaares unterscheiden sich voneinander durch Eigenschaften, die man (aufgrund des Verhaltens im magnetischen Feld, Abschn. 6.2.3.3) als Eigenrotation, Drehimpuls oder Spin³⁾ des Elektrons deuten kann oder durch ein + oder - kennzeichnet. Die symbolische Darstellung zweier Elektronen mit unterschiedlichem Spin erfolgt im Folgenden durch nach oben oder nach unten weisende Pfeile.

Das **Pauli-Prinzip**⁴⁾ besagt, dass in einem Atom zwei Elektronen in ihren Quantenzahlen n , l , m , s nie völlig übereinstimmen können. Sie müssen sich mindestens durch eine Quantenzahl voneinander unterscheiden.

Es kann also jede Kombinationsmöglichkeit aus den vier Quantenzahlen (Haupt-, Neben-, Richtungs-, Spinquantenzahl) im Atom nur ein einziges Mal vorkommen. Nach den oben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten für die Quantenzahlen ergibt sich bei Gültigkeit des Pauli-Prinzips die in Tab. 1.2 aufgeführte maximale Besetzung der einzelnen Elektronenschalen mit Elektronen. Die maximale Elek-

3) to spin, engl. = sich drehen. Bei dieser Deutungsweise der vierten Quantenzahl muss man das Elektron als korpuskulares Teilchen lokalisieren, was jedoch den wellenmechanischen Aussagen widerspricht. In korrekter, aber unanschaulicher Deutung

kann man deswegen nur feststellen, dass Elektronen neben den drei Freiheitsgraden der Bewegung im Raum noch einen vierten, als Spin bezeichneten Freiheitsgrad besitzen.
4) Wolfgang Pauli, 1900–1958, Nobelpreis 1945.

Tab. 1.2 Quantenzahlen und mögliche Elektronenzustände.

Schale	n	l	Orbital	m	s	Anzahl der Kombinationen	$2n^2$
K	1	0	1s	0	+1/2; -1/2	2	2
L	2	0	2s	0	+1/2; -1/2	2	8
	2	1	2p	+1; 0; -1	+1/2; -1/2	6 $\Sigma = 8$	
M	3	0	3s	0	+1/2; -1/2	2	18
	3	1	3p	+1; 0; -1	+1/2; -1/2	6	
	3	2	3d	+2; +1; 0; -1; -2	+1/2; -1/2	10 $\Sigma = 18$	
N	4	0	4s	0	+1/2; -1/2	2	32
	4	1	4p	0; -1	+1/2; -1/2	6	
	4	2	4d	+2; +1; 0; -1; -2	+1/2; -1/2	10	
	4	3	4f	+3; +2; +1; 0; -1; -2; -3	+1/2; -1/2	14 $\Sigma = 32$	

tronenzahl für die einzelnen Schalen lässt sich durch die Formel $2n^2$ berechnen ($n =$ Hauptquantenzahl).

e) Das Energieniveauschema und die Hund'sche Regel

Die Elektronen nehmen im energetischen Grundzustand des Atoms das jeweils tiefstmögliche Energieniveau ein. Jedes neu hinzukommende Elektron besetzt dann das tiefste, noch freie Energieniveau.

Im neutralen Zustand weisen die Atome genau so viele Elektronen in der Hülle auf, wie Protonen im Kern vorhanden sind; mit steigender Ordnungszahl (= Protonenzahl) wird dann ein chemisches Element immer jeweils ein Elektron mehr als das vorhergehende Element aufweisen, das dann in das jeweils noch freie, tiefste Energieniveau eingebaut wird. Beachtet man daher den Elektronenaufbau der chemischen Elemente mit steigender Ordnungszahl, so erhält man mit der Einbaureihenfolge ansteigende Elektronenenergieniveaus (siehe Abb. 1.6).

Die hierbei festgestellte Reihenfolge lautet 1s (d. h. s-Orbital in der ersten Schale) 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f. Man ersieht daraus, dass in vielen Fällen bereits höhere Elektronenschalen angefangen werden, bevor die tieferen mit der maximal möglichen Anzahl von Elektronen besetzt sind.

Bei den p-Elektronen sind jeweils drei Orbitale möglich, die sich durch die Richtungsquantenzahl unterscheiden; sie weisen im Atom den gleichen Energieinhalt auf.

Ebenso sind die fünf möglichen d-Orbitale oder die sieben f-Orbitale energetisch gleichwertig.

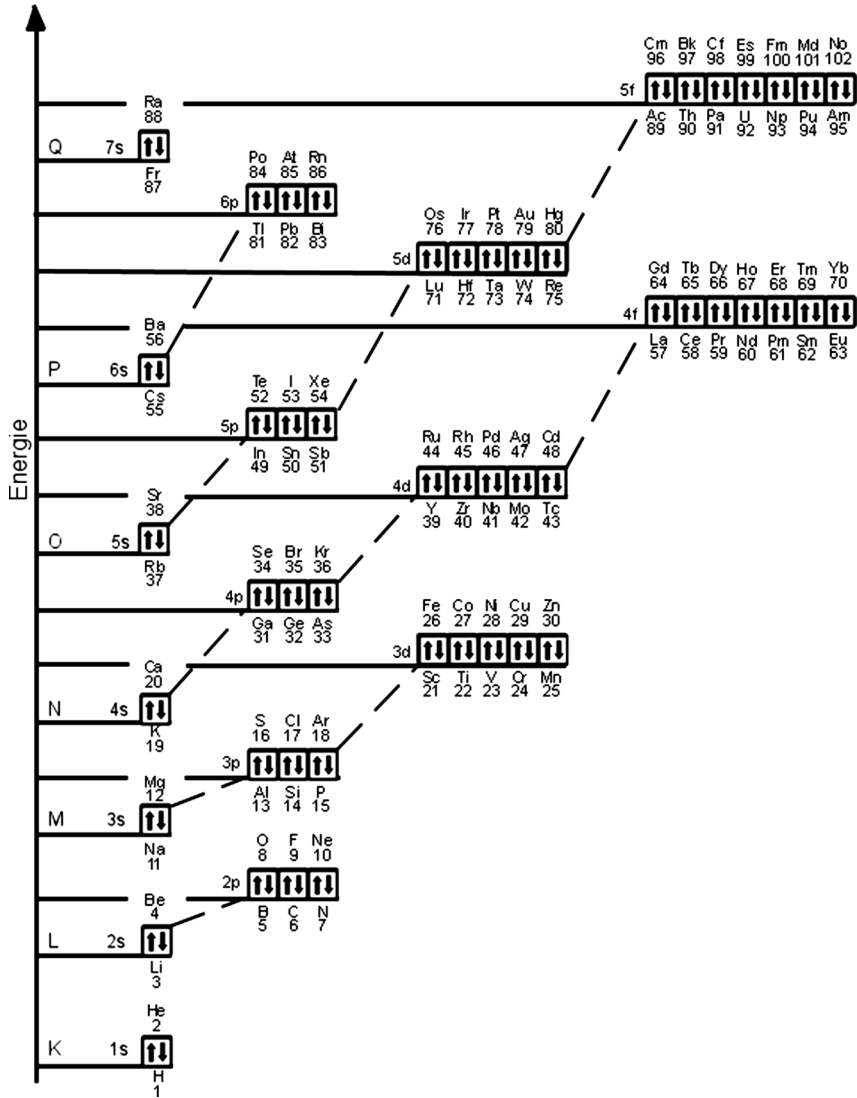


Abb. 1.6 Energieniveauschema.

Bei der Besetzung der Orbitale gilt die sogenannte **Hund'sche Regel**⁵⁾: Die in einer Elektronenschale möglichen drei p-Orbitale, bzw. fünf d-Orbitale oder sieben f-Orbitale nehmen zuerst jeweils immer nur ein Elektron auf (geringste Wechselwirkung der Elektronen miteinander); erst wenn alle Orbitale des gleichen Energieinhalts einfach besetzt sind, werden diese Orbitale mit einem zweiten Elektron (das sich dann durch den Spin vom ersten Elektron unterscheidet) aufgefüllt.

5) Friedrich Hund, 1896–1997.

Aus diesen Gesetzmäßigkeiten folgt ein Aufbau der Elektronenhüllen bei den chemischen Elementen, wie er in Abb. 1.6 angegeben ist. Die Kästchen in Abb. 1.6 stellen jeweils die Orbitale dar (ein s-Orbital, drei p-Orbitale, fünf d-Orbitale, sieben f-Orbitale). Diese können mit jeweils zwei Elektronen entgegengesetzten Spins (gekennzeichnet durch nach oben oder unten weisende Pfeile) besetzt werden. Der Energieinhalt der Elektronenorbitale wird von unten nach oben immer größer. Die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Orbitalen sind jedoch nicht maßstäblich eingezeichnet: Tatsächlich sind die Energiedifferenzen zwischen den unteren Energieniveaus im Atom größer und werden von unten nach oben immer geringer. Dies kann man dem Aussehen der Linienspektren von Atomen entnehmen (Abschn. 11.2.1.1). Beim Einbau von Elektronen in die höheren Schalen kommen vereinzelt geringe Abweichungen von dem hier angegebenen Schema vor. Als Beispiel sei die Einbaureihenfolge (siehe Abb. 1.6) bei den Elementen 77–80 erwähnt: Der Elektronenzustand bei Platin (Ordnungszahl 78) mit neun d-Elektronen in der fünften Schale und einem s-Elektron in der sechsten Schale ist energieärmer als eine Elektronenanordnung mit acht d-Elektronen in der fünften Schale und zwei s-Elektronen in der sechsten Schale.

Eine ganz **besonders stabile Elektronenanordnung** liegt dann vor, wenn die erste Elektronenschale zwei Elektronen enthält, oder wenn ab der zweiten Elektronenschale die jeweils äußerste Elektronenschale gerade acht Elektronen (= zwei s- und sechs p-Elektronen) hat. Dies ist die Elektronenanordnung der **Edelgase**.

Beispiele

- Das Element **Argon** mit der Ordnungszahl 18 hat die Elektronenstruktur $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$,
- das Element **Krypton** mit der Ordnungszahl 36 hat die Elektronenstruktur $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6$ (siehe Abb. 1.6).

Die Elektronenstrukturen der Elemente sind auch im Periodensystem eingezeichnet, welches diesem Buch beigelegt ist. Die stabile Elektronenanordnung der äußersten Schale wird auch als **Edelgaskonfiguration** bezeichnet. Die Orbitale 6d, 7p und 8s schließen sich sinngemäß an, jedoch sind entsprechende Elemente mit derartigen Elektronenstrukturen jenseits der Elemente 103 (Lawrencium) bzw. 104 (Rutherfordium) nur extrem kurzlebig und ohne praktische Bedeutung.

1.4

Das Periodensystem der Elemente

Im Jahr 1869 haben der russische Chemiker Mendelejeff und der deutsche Chemiker Lothar Meyer aufgrund der periodischen Wiederkehr ähnlicher chemischer Eigenschaften in der Reihe der chemischen Elemente mit steigender Ordnungszahl unabhängig voneinander eine Systematik entdeckt, die wir das **Periodensystem der Elemente** nennen.

Die heute allgemein übliche Darstellungsweise dieses Periodensystems der Elemente befindet sich am Anfang dieses Buches. Die waagerechten Zeilen der chemischen Elemente in diesem Periodensystem werden **Perioden** genannt. In diesen Perioden sind die Elemente mit steigenden Ordnungszahlen nebeneinander angeordnet.

Bricht man die Reihe jedes Mal ab, sobald ein Edelgas erscheint, und beginnt eine neue Periode, so stehen die Elemente mit ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften untereinander. Diese senkrechten Spalten des Periodensystems werden **Gruppen** genannt. Das Periodensystem hat

- eine sehr kurze Periode mit zwei Elementen (H; He) = 1. Periode,
- zwei kurze Perioden mit je acht Elementen = 2. und 3. Periode,
- zwei lange Perioden mit je 18 Elementen = 4. und 5. Periode,
- eine sehr lange Periode mit 32 Elementen = 6. Periode,
- eine unvollständige Periode = 7. Periode.

Die Elemente auf der linken Seite und in der Mitte des Periodensystems sind **Metalle** (Metalle zeigen hohe elektrische Leitfähigkeit, die mit steigender Temperatur sinkt, außerdem gute Wärmeleitfähigkeit, metallischen Glanz und plastische Verformbarkeit). Die Elemente auf der rechten Seite des Periodensystems sind **Nichtmetalle** (Nichtleiter für den elektrischen Strom). Die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen verläuft etwa vom Bor (B) bis zum Tellur (Te). Die Elemente in der Nähe dieser Grenze sind **Halbmetalle** oder **Halbleiter**.

1.4.1

Die Elektronenstrukturen der Elemente

Entscheidend für das chemische Verhalten der Elemente sind ihre Elektronenstrukturen (Elektronenkonfigurationen). Sie bedingen auch die Stellung der einzelnen Elemente im Periodensystem.

Die **Edelgase** (Helium He, Neon Ne, Argon Ar, Krypton Kr, Xenon Xe, Radon Rn) haben eine stabile Elektronenkonfiguration (Edelgaskonfiguration), die dadurch gekennzeichnet ist, dass die äußerste Elektronenschale beim Helium zwei (= zwei s-Elektronen), bei allen anderen Edelgasen jeweils acht Elektronen (= zwei s- und sechs p-Elektronen) enthält.

Die auf die Edelgase folgenden Elemente Lithium Li, Natrium Na, Kalium K, Rubidium Rb, Caesium Cs, Francium Fr werden **Alkalimetalle** (al kalja, arabisch = die Pflanzenasche) genannt. Sie haben ein einzelnes, leicht abspaltbares s-Elektron auf der über die Edelgaskonfiguration hinausgehenden, neu gebildeten Außenschale.

Die auf die Alkalimetalle folgenden Elemente Beryllium Be, Magnesium Mg, Calcium Ca, Strontium Sr, Barium Ba und das Radium Ra haben auf der äußersten Schale je zwei s-Elektronen. Calcium, Strontium und Barium nennt man **Erdalkalimetalle**, weil ihre „Erden“ – die alte Bezeichnung für Oxide – basisch reagieren. Der Ausdruck Erdalkalimetalle wird häufig auf alle Elemente der Gruppe, d. h. auch auf Beryllium und Magnesium ausgedehnt.

Bei den auf das Be und Mg folgenden Elementen ist die äußere Schale mit immer jeweils einem p-Elektron mehr besetzt bis schließlich mit zwei s- und sechs p-Elektronen – somit insgesamt acht Außenelektronen – die stabile Elektronenkonfiguration von Edelgasen erreicht wird. Elemente, die sich vom jeweils vorhergehenden Element durch ein s- oder ein p-Elektron unterscheiden, werden als **Hauptgruppenelemente** bezeichnet.

Die Elemente der siebten Hauptgruppe des Periodensystems Fluor F, Chlor Cl, Brom Br und Iod I, sowie das radioaktive Astat At werden als **Halogene** (hals, gr. = Salz; gennan, gr. = erzeugen; Halogene = Salzbildner) bezeichnet.

Die Elemente der sechsten Hauptgruppe (Sauerstoff O, Schwefel S, Selen Se, Tellur Te) nennt man **Chalkogene** (chalkos, gr. = Erz; Chalkogene = Erzbildner).

In der vierten Periode wird nach dem Element Calcium, in der fünften Periode nach dem Element Strontium die jeweils zunächst noch unvollständige zweitäußere Schale mit d-Elektronen aufgefüllt. Elemente, die sich voneinander durch d-Elektronen unterscheiden, nennt man **Nebengruppenelemente** oder **Übergangselemente**.

In der sehr langen Periode werden bei den 14 auf das Lanthanium La folgenden metallischen Elemente, die man als **Lanthanoide** (früher Lanthanide) bezeichnet, die noch unvollständige drittäußere Schale mit vierzehn f-Elektronen aufgefüllt. So hat schließlich die N-Schale (Hauptquantenzahl 4) insgesamt 32 Elektronen, also zwei s-Elektronen, sechs p-Elektronen, zehn d-Elektronen und 14 f-Elektronen. Die Lanthanoide unterscheiden sich voneinander nur durch die Elektronenanordnung in der drittäußeren Schale. Sie zeigen daher ähnliche chemische Eigenschaften und können nur schwierig voneinander getrennt bzw. rein gewonnen werden. Der Einbau der Elektronen bei den Elementen der siebten Periode nach dem Actinium Ac (diese radioaktiven Elemente bezeichnet man als **Actinoide**) erfolgt ähnlich wie bei denen der sechsten Periode.

Man fasst also die Gruppen im Periodensystem wie folgt zusammen:

1. **Hauptgruppenelemente:** Diese unterscheiden sich in ihrem Elektronenaufbau von den vorhergehenden Elementen durch zusätzliche s- oder p-Elektronen.
2. **Nebengruppenelemente** oder (äußere) Übergangselemente: Das Unterscheidungsmerkmal ist hier gegenüber dem um eine Ordnungszahl kleineren Element jeweils ein zusätzliches d-Elektron.
3. **Lanthanoide und Actinoide:** Bei diesen wird die drittäußere Schale mit f-Elektronen aufgefüllt. Sie werden auch als innere Übergangselemente bezeichnet.

1.4.2

Die Periodizität der Eigenschaften

Viele Eigenschaften der Elemente hängen von ihren Elektronenstrukturen ab. Elemente, die im Periodensystem untereinander stehen haben in der jeweils äußers-

ten Elektronenschale eine gleiche Elektronenanordnung und haben deshalb auch ähnliche Eigenschaften. Innerhalb einer Gruppe verändern sich die Eigenschaften in regelmäßiger Weise, denn im Periodensystem nimmt die Anzahl der Elektronenschalen von oben nach unten zu. Die Periodizität der Eigenschaften soll an den Beispielen

- der **Ionisierungsenergie**,
- der **Elektronenaffinität**,
- der **Elektronegativität** sowie
- der **Atom-** und **Ionendurchmesser** gezeigt werden.

Auch die Einteilung der Elemente in **Metalle**, **Halbmetalle** und **Nichtmetalle** wird durch die Elektronenstrukturen bedingt.

1.4.2.1 Die Ionisierungsenergie

Der Energiebetrag, der aufzuwenden ist, um ein einzelnes (das am schwächsten gebundene) Elektron aus einem Atom abzuspalten, wird als Ionisierungsenergie bezeichnet.

Solche den Energieniveaus der Elektronen entsprechende Beträge kann man experimentell mithilfe der Spektralanalyse ermitteln (Kapitel 11).

Zur Wort- und Begriffserklärung: **Ionen** sind elektrisch geladene Teilchen, die aufgrund ihrer elektrischen Ladung die Fähigkeit besitzen, im elektrischen Feld zu wandern. Man unterscheidet dabei zwischen **Kationen** = positiv geladene Ionen (durch Abspaltung von Elektronen), die zur negativen Elektrode wandern (kata, gr. = hinab, d. h. von der positiven zur negativen Elektrode), und **Anionen** = negativ geladene Ionen (durch Aufnahme von Elektronen), die zur positiven Elektrode wandern (ana, gr. = hinauf, d. h. von der negativen zur positiven Elektrode).

Die Ionisierungsenergie zur Abspaltung eines Elektrons aus einem Atom (wobei ein positiv geladenes Ion entsteht),

- nimmt mit steigender Kernladungszahl zu (stärkere Anziehungskräfte auf die Elektronen durch die größere Anzahl von Protonen im Kern, wobei jedoch die Elektronen der inneren Schalen die Wirkung der Kernladung stark abschirmen),
- wird mit größer werdendem Atomradius kleiner (geringer werdende Anziehungskraft durch die größere räumliche Distanz; über Atomradien siehe Abschn. 1.4.2.4),
- nimmt bei den Elektronenorbitalen einer Schale in folgender Reihenfolge ab: $s > p > d > f$ (ein s-Elektron ist schwerer abzuspalten als ein p-Elektron, da das s-Orbital im Mittel eine größere Kernnähe aufweist als das p-Orbital, entsprechendes gilt für die d- und f-Orbitale).

Die Abb. 1.7 zeigt, dass bei den Alkalimetallen das Außenelektron am leichtesten abzuspalten ist, wobei die Abspaltbarkeit (Ionisierung) mit zunehmendem Atomradius, also im Periodensystem von oben nach unten, vom Lithium zum Cäsium

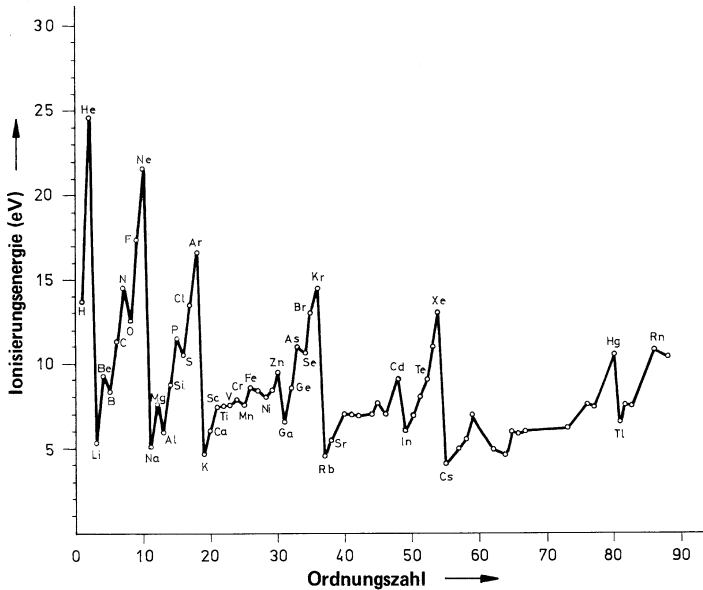


Abb. 1.7 Ionisierungsenergien zur Abspaltung eines Elektrons.

leichter wird. Die größten Ionisierungsenergien benötigen die Edelgase. Das bedeutet, es ist sehr schwierig, aus den Edelgasatomen ein Elektron herauszuschlagen. Die kleine Spitze beim Beryllium (Ordnungszahl vier) zeigt, dass s-Elektronen schwerer als p-Elektronen herauszuschlagen sind. Die Spitze beim Stickstoff (Ordnungszahl sieben) kommt daher, dass einfach besetzte p-Orbitale schwieriger zu ionisieren sind als die doppelt besetzten Orbitale. Der Aufwand an Ionisierungsenergie zur Abspaltung eines zweiten Elektrons aus dem Atom ist wesentlich größer als beim ersten; er steigt für jedes weitere abgespaltene Elektron beträchtlich an, wie Tab. 1.3 zeigt.

Besonders stark steigt die Ionisierungsenergie an, wenn nach Abspaltung aller Elektronen einer Schale ein Elektron aus der nächst inneren Schale entfernt werden muss. Diese nächst innere Schale hat Edelgasstruktur (acht Elektronen, bzw. zwei Elektronen beim Helium). Es wird deswegen verständlich, dass die auf die Edelgase folgenden Elemente, die Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppen (Alkali- und Erdalkalimetalle) sowie der Nebengruppen IIIa und IVa relativ leicht die Elektronen der äußersten Schale abgeben können, dass dann aber eine weitere Ionisierung unterbleibt. Diese Metalle bilden also relativ leicht Ionen mit einer Elektronenstruktur wie die Edelgase. In der Tab. 1.3 ist eine starke Zunahme der Ionisierungsenergie (wenn die äußerste Schale Edelgasstruktur hat) durch die Treppenlinie gekennzeichnet.

Tab. 1.3 Ionisierungsenergien der Elemente mit den Ordnungszahlen (Z) 1–12.

Z	Element	Ionisierungsenergie in eV zur Abtrennung des x-ten Elektrons						
		1	2	3	4	5	6	7
1	H	13,6						
2	He	24,6	54,4					
3	Li	5,4	75,6	122,4				
4	Be	9,3	18,2	153,9	217,7			
5	B	8,3	25,1	37,9	259,3	340,1		
6	C	11,3	24,4	47,9	64,5	391,9	489,8	
7	N	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9	666,8
8	O	13,6	35,2	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1
9	F	17,4	35,0	62,6	87,2	114,2	157,1	185,1
10	Ne	21,6	41,0	64,0	97,1	126,4	157,9	207,0
11	Na	5,1	47,3	71,6	98,9	138,6	172,4	208,4
12	Mg	7,6	15,0	80,1	109,3	141,2	186,7	225,3

1.4.2.2 Die Elektronenaffinität

Als Elektronenaffinität bezeichnet man den Energiebetrag, der mit der **Aufnahme von Elektronen** durch ein neutrales Atom verbunden ist.

Besonders große Elektronenaffinitäten haben die Halogene. Die Halogenatome gehen durch Aufnahme jeweils eines Elektrons in negativ geladene Ionen über, welche dann Elektronenstrukturen von Edelgasen aufweisen. Dass beim Übergang von Halogenatomen in einfach negativ geladene Halogenidionen große Energiebeträge frei werden (hohe Elektronenaffinität) deutet auch darauf hin, dass die dabei entstehenden Edelgasstrukturen sehr stabile Elektronenanordnungen darstellen.

1.4.2.3 Die Elektronegativität

Die Elektronegativität ist eine Maßzahl für die Anziehungskraft, die ein neutrales Atom auf Elektronen ausübt, und zwar die Anziehungskraft eines neutralen Atoms in einer sogenannten kovalenten chemischen Bindung (Abschn. 2.4).

Diese von Pauling (Linus Carl Pauling, 1901–1994) definierte dimensionslose Maßzahl ist eine wertvolle Hilfe zur Charakterisierung des **chemischen Verhaltens** der einzelnen Elemente. Man kann die Elektronegativität nach Mulliken (Robert Sanderson Mulliken, 1896–1986) durch das Mittel zwischen der Ionisierungsenergie (beim Vorgang $X \rightarrow X^+ + e^-$) und der Elektronenaffinität (beim

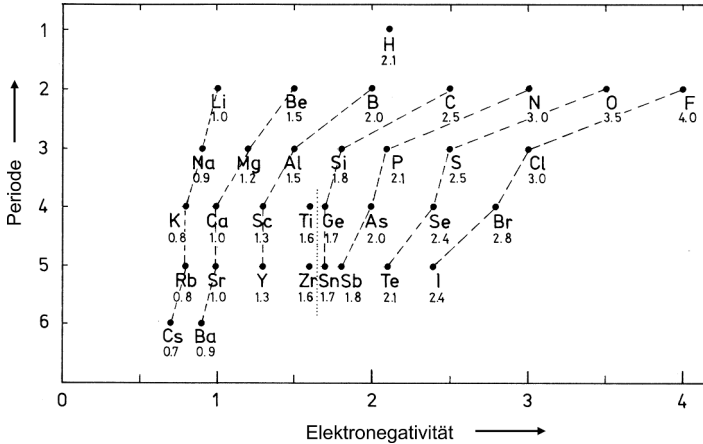


Abb. 1.8 Die Elektronegativitätsskala.

Vorgang $X + e^- \rightarrow X^-$) berechnen. Die Abb. 1.8 zeigt auch bei den Elektronegativitäten eine Periodizität.

Die Elektronegativität des Elements Fluor F mit der stärksten Anziehungskraft auf Elektronen wird definitionsgemäß = 4,0 (dimensionslose Zahl) gesetzt. In Abb. 1.8 ist deutlich zu erkennen, dass die Elektronegativität mit steigender Kernladungszahl zunimmt (im Periodensystem innerhalb einer Periode von links nach rechts) und mit zunehmendem Atomradius abnimmt (im Periodensystem innerhalb einer Gruppe von oben nach unten). Einen besonders starken Abfall kann man beim Übergang von der zweiten zur dritten Periode beobachten. In der Gegend der punktiert gezeichneten senkrechten Linie sind die Metalle der meisten Nebengruppenelemente anzusiedeln.

1.4.2.4 Die Atom- und Ionendurchmesser

Die Orbitale der Elektronenhüllen haben nach außen hin keine scharfe Begrenzung. Dennoch kann man die Atome in angenäherter Weise als starre Kugeln auffassen, denn die Elektronenhüllen von Atomen und Ionen durchdringen sich im Idealfall nicht (Idealfall soll bedeuten, dass sie untereinander nicht verbunden sind).

Auf die Größe der Elektronenhüllen und damit der Atom- bzw. Ionenradien wirken im Wesentlichen zwei Faktoren:

- die **Kernladungszahl** und
- die Anzahl der vorhandenen Elektronen bzw. **Elektronenschalen**.

Daher nehmen die Atom- und Ionendurchmesser innerhalb einer Periode von links nach rechts ab (Zunahme der Kernladungszahl bei gleicher Anzahl der Elektronenschalen) und in einer Gruppe von oben nach unten zu (Zunahme der Anzahl der Elektronenschalen), wie es die Abb. 1.9 zeigt.

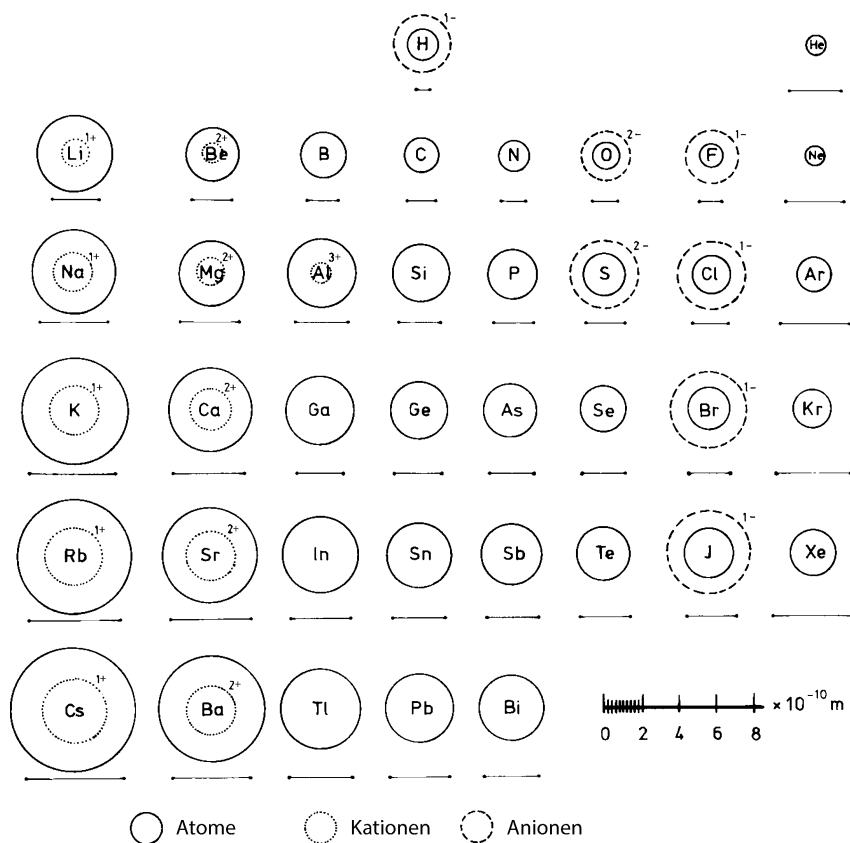


Abb. 1.9 Atom- und Ionendurchmesser der Hauptgruppenelemente.

In Abb. 1.9 sind die Atomdurchmesser nach den von J. B. Mann⁶⁾ aus sogenannten Hartree-Fock-Wellenfunktionen berechneten Werten angegeben. In der Literatur und in Lehrbüchern leitet man (nicht ganz zu Recht) den Atomdurchmesser meist von experimentell gefundenen kürzesten Atomabständen ab, die zwischen je zwei Atomkernen des gleichen chemischen Elements möglich sind. Es sind diejenigen Distanzen, die in Abb. 1.9 durch waagerechte Strecken wiedergegeben sind. Wie man sieht, zeigen besonders die Edelgase erhebliche Differenzen zwischen den Atomradien (in Abb. 1.9 Kreise) und den kürzesten Atomabständen (in Abb. 1.9 waagerechte Striche). Das ist leicht verständlich, da sich die Atome der einzelnen chemischen Elemente mit verschiedenartigen Bindungskräften gegenseitig anziehen (wie im zweiten Kapitel gezeigt wird, auf der linken Seite des Periodensystems durch metallische Bindung und bei den Edelgasen durch die nur sehr schwachen Van-der-Waals-Kräfte). Die Edelgasatome können sich auch im

6) Joseph B. Mann: „Atomic Structure Calculations II. Hartree-Fock Wavefunctions and Radial Expectation Values.“ Los Alamos Scientific Lab., New Mexico, 1968, LA-3691.

festen Zustand (infolge nur schwacher gegenseitiger Anziehungskräfte) mit ihren sich gegenseitig abstoßenden Elektronenhüllen weit weniger einander nähern als die Atome anderer chemischer Elemente, bei denen die unvollständigen Elektronenhüllen noch eine gegenseitige Bindung ermöglichen. Zum Zeichnen der Ionendurchmesser wurden wegen gut vergleichbarer Bindungskräfte die in der Literatur üblichen, experimentell ermittelten Werte verwendet.

1.4.2.5 Die metallischen Eigenschaften

Mit zunehmendem Atomradius wird die Ionisierungsenergie geringer und damit die Abspaltbarkeit der äußeren Elektronen leichter. Die aus dem Einflussbereich eines Atoms abgespaltenen Elektronen können sich dann im elektrischen Feld bewegen und damit eine elektrische Leitfähigkeit verursachen. Da aber die **elektrische Leitfähigkeit** ein Hauptkriterium für den metallischen Charakter eines Elements ist, nimmt der metallische Charakter mit geringer werdender Ionisierungsenergie und größer werdenden Atomradien, also in den Gruppen von oben nach unten zu. Innerhalb einer Periode ist der metallische Charakter auf der linken Seite größer als bei den weiter rechts stehenden Elementen (größere Atomradien und kleinere Ionisierungsenergien). Die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen verläuft vom Bor über das Silicium, Germanium, Arsen, Selen zum Tellur. Diese Elemente sind elektrische Halbleiter oder Halbmetalle. Einige Elemente in der Nähe dieser Grenze kommen, wie später gezeigt wird, in mehreren Modifikationen⁷⁾, z. B. als Metalle, Halbmetalle oder Nichtmetalle vor (z. B. Phosphor, Abschn. 6.3.3; Zinn, Abschn. 6.5.8).

7) modificatio, lat. = Abänderung. Als Modifikationen bezeichnet man Zustandsformen von Elementen, die aus den gleichen Atomarten (chemischen Elementen) aufgebaut sind, sich aber in den physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden (z. B. Leitfähigkeit, Kristallform, Härte, Farbe usw.).

