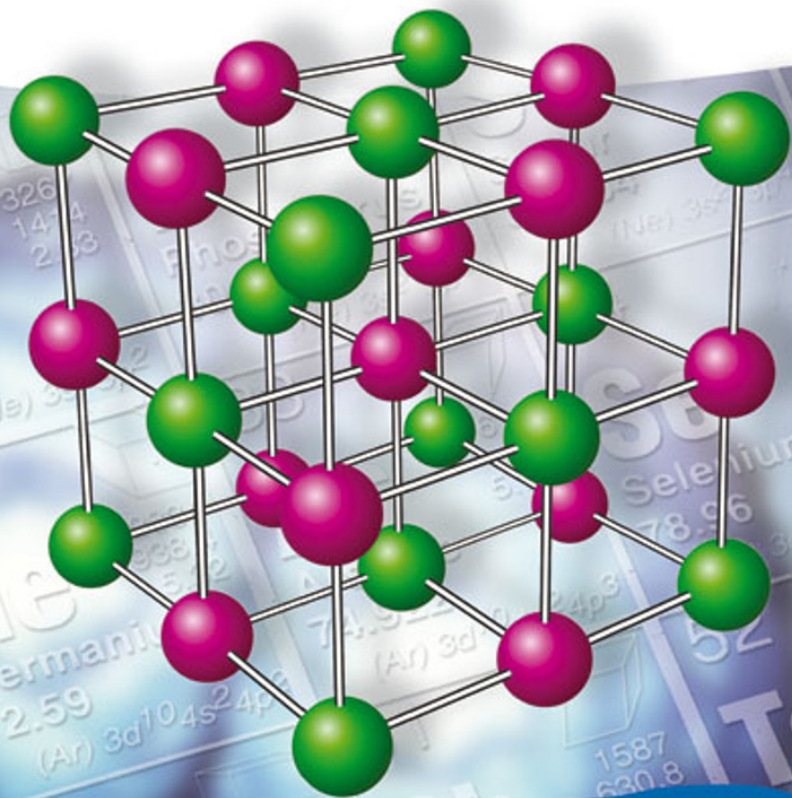


Olaf Kühl

Allgemeine Chemie

für Biochemiker, Lebenswissenschaftler,
Mediziner, Pharmazeuten ...



Olaf Kühl

Allgemeine Chemie

***Beachten Sie bitte auch
weitere interessante
Titel zu diesem Thema***

Kühl, O.

Organische Chemie

für Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten...

2012

ISBN: 978-3-527-33199-4

Arni, A.

Grundkurs Chemie I und II

**Allgemeine, Anorganische und Organische Chemie für Fachunterricht und
Selbststudium**

2010

ISBN: 978-3-527-33068-3

Mikulecky, P.

Übungsbuch Chemie für Dummies

2006

ISBN: 978-3-527-70532-0

Moore, J. T.

Chemie für Dummies

2008

ISBN: 978-3-527-70473-6

Olaf Kühl

Allgemeine Chemie

für Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten...



WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

PD Dr. Olaf Kühl
EMA Univ. Greifswald
Institut für Biochemie
Felix-Hausdorff-Str. 4
17489 Greifswald

© Erhan Ergin / Fotolia.com für die in
der Randspalte verwendeten Symbole

1. Auflage 2012

■ Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2012 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Satz Reemers Publishing Services GmbH, Krefeld
Druck und Bindung Markono Print Media Pte Ltd, Singapore
Umschlaggestaltung Simone Benjamin, McLeese Lake, Canada

Print ISBN: 978-3-527-33198-7

Printed in Singapore
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort VII

Abkürzungen IX

1 Atombau 1

- 1.1 Der Aufbau des Atoms 1
- 1.2 Das Periodensystem der Elemente PSE 8
- 1.3 Was sagt uns das Periodensystem der Elemente? 14
- 1.4 Die Reaktivität der Elemente 18
- 1.4.1 Stabile Oxidationszahlen der Elemente 20
- 1.5 Der Magnetismus 23
- 1.5.1 Temperaturabhängigkeit des Magnetismus 24

2 Stöchiometrie 27

- 2.1 Die chemische Formel 27
- 2.2 Reaktionsgleichung 30
- 2.3 Lösungen 34
- 2.4 Gase 36

3 Bindungen 39

- 3.1 Die metallische Bindung 40
- 3.2 Die ionische Bindung 45
 - 3.2.1 Natriumchlorid 46
 - 3.2.2 Cäsiumchlorid 47
 - 3.2.3 Calciumfluorid 48
- 3.3 Die kovalente Bindung 49
 - 3.3.1 Die Valenzbindungs- (VB-)Theorie 50
 - 3.3.2 Die Molekülorbital- (MO-)Theorie 53
- 3.4 Die Donorbindung 58
- 3.5 Strukturen von Hauptgruppenverbindungen 59
- 3.6 Hypervalente Verbindungen 63

4	Redoxchemie	71
4.1	Ermittlung der Oxidationszahlen	72
4.2	Stabilität von Oxidationszahlen	76
4.3	Aufstellen von Redoxgleichungen	80
4.4	Beispiele für Redoxreaktionen	82
5	Säuren und Basen	87
5.1	Die Säuredefinition nach Brønsted	88
5.1.1	Säurestärke	89
5.1.2	Mehrprotonige Säuren	92
5.1.3	Puffer und Puffergleichgewichte	93
5.1.4	Protonen transferierende Lewis-Säuren	98
5.2	Indikatoren	99
5.3	Die Säuredefinition nach Lewis	102
5.3.1	Koordinationschemie	103
5.3.2	Ligandenstärke	106
5.3.3	Stärke der Lewis-Säure	107
5.3.4	Das HSAB-Konzept	110
5.3.5	Beispiele für Lewis-Säuren	112
6	Ligandenfeldtheorie	117
6.1	Entstehung des Ligandenfelds	118
6.2	High-Spin- und Low-Spin-Komplexe	120
6.3	Der quadratisch-planare Komplex	123
6.4	Der Jahn-Teller-Effekt	125
7	Spezielle Koordinationschemie	129
7.1	Stabilität von Koordinationsverbindungen	129
7.2	Der Chelateffekt	131
7.3	Katalyse	132
7.4	Die Koordinationschemie des Protons	135
8	Chiralität	147
8.1	Zentrale Chiralität	148
8.2	Axiale Chiralität	156
8.3	Planare Chiralität	158
8.4	Helikale Chiralität	159
8.5	Prochirale Verbindungen	162
8.6	Die Bedeutung der Chiralität	163
A	Kurz erklärt	167
B	Richtig gelöst	197
	Index	213

Vorwort

In den vergangenen etwa 20 Jahren hat sich die Biochemie von einer Randdisziplin irgendwo in der Schnittmenge zwischen Biologie, Chemie und Medizin und mit eigenständigen Wurzeln in jeder dieser drei Wissenschaften zu einer unabhängigen und zentralen Naturwissenschaft mit gesundem Selbstbewusstsein entwickelt. Gab es damals in Deutschland (West) nur vier Universitäten mit einem Studiengang Biochemie (Diplom), so gibt es heute kaum eine Volluniversität ohne sie. Doch damit nicht genug. Die Biochemie hat auch die Kraft gefunden, mit der Biotechnologie, der Chemischen Biologie und der Medizinischen Chemie, um nur einige zu nennen, eigene Fachrichtungen zu begründen oder aber bestehende zu befruchten. Gleichzeitig hat man einen Weg gefunden, der zunehmenden Aufsplitterung biologischer Forschungsgebiete sprachlich zu begegnen und so ein Gegengewicht zu den klassischen Naturwissenschaften Chemie und Physik zu schaffen. Man spricht neuerdings von den Lebenswissenschaften und meint damit nicht nur die klassische Biologie, sondern auch die Medizin, die Pharmazie und die neuen Fachgebiete wie Biochemie und Biotechnologie.

Dabei erhebt die Biochemie den Anspruch, die chemischen Prozesse in biologischen Systemen (Organismen) beschreiben zu wollen. Dies sind zumeist Reaktionen der Organischen Chemie, die teilweise unter Beteiligung von Metallkationen stattfinden. Es müssen also Grundkenntnisse dieser chemischen Reaktionen bekannt sein, um die Biochemie verstehen zu können. Das Gleiche gilt natürlich für die verwandten Wissenschaften wie Medizin (quasi die Biochemie des Menschen) und die Pharmazie (die meisten Arzneimittel werden mit Mitteln der Organischen Chemie synthetisiert), aber auch für die Biotechnologie, die mit den Enzymen und den Methoden der Biochemie arbeitet. Es ist daher erstaunlich, dass es zwar eine Vielzahl von Chemiebüchern für Chemiestudentinnen gibt, die auf 1000 und mehr Seiten die gesamte Organische, Anorganische oder Physikalische Chemie darstellen, aber kaum Lehrbücher, die kompakt aber dennoch anspruchsvoll eine Teildisziplin auf 200–300 Seiten speziell für Studierende der Lebenswissenschaften aufarbeiten und präsentieren. Mit den Bänden „Allgemeine Chemie“, „Organische Chemie“, „Anorganische Chemie“ (in Planung) und „Biochemie“ (in Planung) innerhalb der neuen Lehrbuchreihe „Verdammt Clever“ möchte ich diese Lücke füllen und den Lebenswissenschaftlern die chemischen Grundlagen ihrer Wissenschaft näherbringen.

Der Band „Allgemeine Chemie“ erklärt die Grundzüge der Chemie ausgehend vom Atommodell und entwickelt daraus das Periodensystem der Elemente, die zentrale und kompakte Datenbank des Chemikers. Davon ausgehend lassen sich Bindungskonzepte entwickeln, die Abgabe und Aufnahme von Elektronen in chemischen Reaktionen (Redoxreaktionen) darstellen und verstehen und der Begriff der Säure und der Base anhand der Brønsted- und der weiter gefassten Lewis-Definition entwickeln. Mit dem Verständnis der Lewis-Definition werden dann Koordinationsverbindungen und Metallkomplexe erklärt. Schon hat man das Rüstzeug zum Verständnis chemischer Moleküle und ihrer Reaktionen und kann sich in die einzelnen Spezialgebiete der Chemie, wie die Organische Chemie, die Anorganische Chemie und die Biochemie, vertiefen. Das abschließende Kapitel „Chiralität“ fällt in der allgemeinen Entwicklung vom Atom zum Metallkomplex etwas aus dem Rahmen, ist aber von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Biochemie mit ihren stereoselektiven Reaktionen, der Organischen Chemie mit ihrer Vielzahl chiraler Verbindungen und Teilen der Anorganischen Chemie, deren Metallkomplexe ebenfalls viele chirale Vertreter aufweisen.

Mein besonderer Dank gilt den Studentinnen der Biochemie, Medizin und Pharmazie, die sich die Mühe gemacht haben, das Manuskript kritisch zu lesen und mit ihrer konstruktiven Kritik wertvolle Anregungen gegeben haben:

Jennifer Frommer
Sina Gutknecht
Claudia Schindler
Melanie Tauscher

Der Band „Allgemeine Chemie“ entstand unter reger Inanspruchnahme einiger Lehrbücher aus meinem eigenen Studium und unter Zuhilfenahme aktueller eigener Veröffentlichungen. Insbesondere sind dies:

Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, 91–100. Auflage 1985

N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1989

Olaf Kühl, The Coordination Chemistry of the Proton, Chemical Society Reviews 40 (2011) 1235–46

Ngo Thi Hai Yen, Xenia Bogdanovic, Gottfried J. Palm, Olaf Kühl, Winfried Hinrichs, Structure of the Ni(II) complex of Escherichia coli peptide deformylase and suggestions on deformylase activities depending on different metal(II) centres. Journal of Biological Inorganic Chemistry 15 (2010) 195–201

Wichtige Begriffe und Konzepte sind Einträge im Glossar und können dort nachgeschlagen werden.

Olaf Kühl
Greifswald, im Dezember 2011

Abkürzungen

$\ddagger$	angeregter Zustand
AIBN	Azobisisobutyronitril
AO	Atomorbital
Ar	aromatischer Rest
B	Base
Bz	Benzyl
CN	Cyanid, Nitril
Cp	Cyclopentadienyl
D-	rechtszeigend am untersten asymmetrischen C-Atom in der Fischer-Projektion
ΔT	in der Hitze
δ^- , δ^+	negative, positive Partialladung
DBPO	Dibenzoylperoxid
DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Element
(E)	entgegen; Isomeres an der Doppelbindung
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
[H]	Hydrierung
[H ⁺]	saure Katalyse
$h\nu$	Bestrahlung; unter Lichteinwirkung
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>
<i>i</i> -	<i>ipso</i>
I-Effekt	isomerer Effekt
[Kat]	Katalysator, Katalyse
L-	linkszeigend am untersten asymmetrischen C-Atom in der Fischer-Projektion
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>m</i> -	<i>meta</i>

M-Effekt	mesomerer Effekt
MBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital
MTE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
[Ni]	am Nickel-Katalysator
Nu ⁻	Nukleophil
<i>o</i> -	<i>ortho</i>
[O]	Oxidation mit Sauerstoff
OAc ⁻	Acetat
[Ox]	[Oxidation]
<i>p</i> -	<i>para</i>
Ph	Phenyl
PSE	Periodensystem der Elemente
py	Pyridin
(<i>R</i>)	Konfiguration am asymmetrischen Atom: Reihenfolge mit dem Uhrzeigersinn
[Red]	[Reduktion]
(<i>S</i>)	Konfiguration am asymmetrischen Atom: Reihenfolge gegen den Uhrzeigersinn
[S]	Umsetzung mit Schwefel
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
Tos	Tosylat; <i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Rest
X	Halogen; Halogenid
(<i>Z</i>)	zusammen; Isomeres an der Doppelbindung

Atombau

1

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 müsse 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

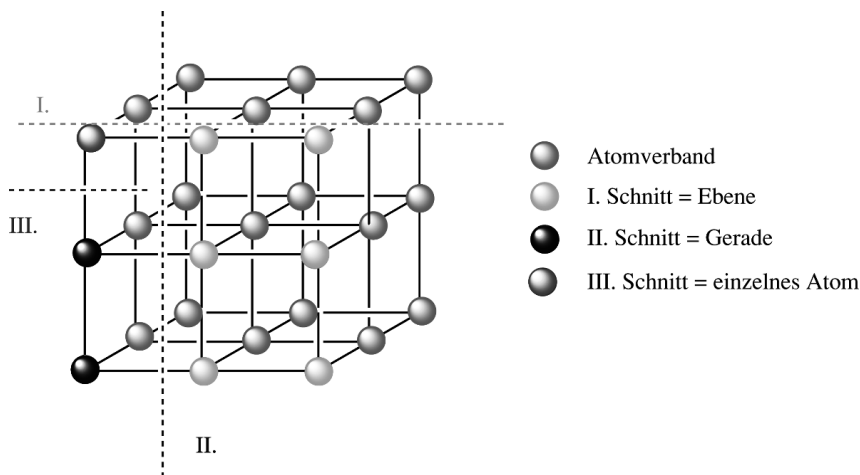


Abb. 1.1 Wir schauen auf einen Metallstab. Wenn man entlang I schneidet, so erhält man eine Scheibe, die ein Atom dünn ist. Schneidet man nun entlang II, so erhält man eine Kette aus

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.

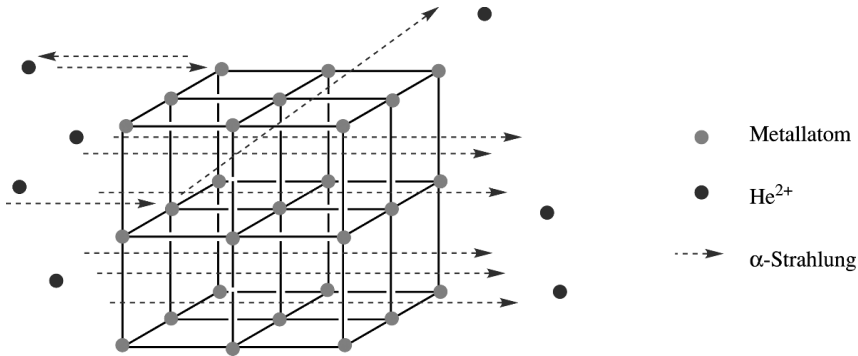


Abb. 1.2 Rutherford-Versuch zur Untersuchung des Atomaufbaus: Beschuss einer Goldfolie mit α -Strahlung (He^{2+}).

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-

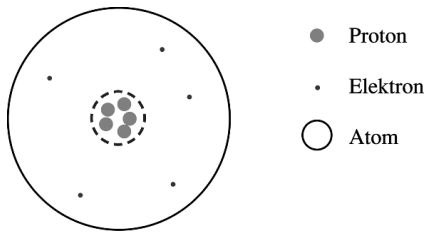


Abb. 1.3 Das Rutherford'sche Atommodell in der Urfassung (ohne Neutronen).

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).

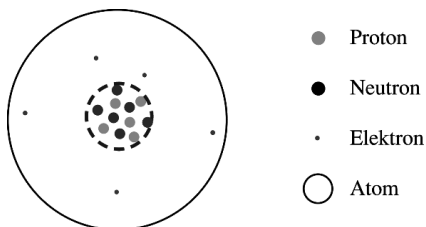


Abb. 1.4 Das Rutherford'sche Atommodell mit Neutronen.

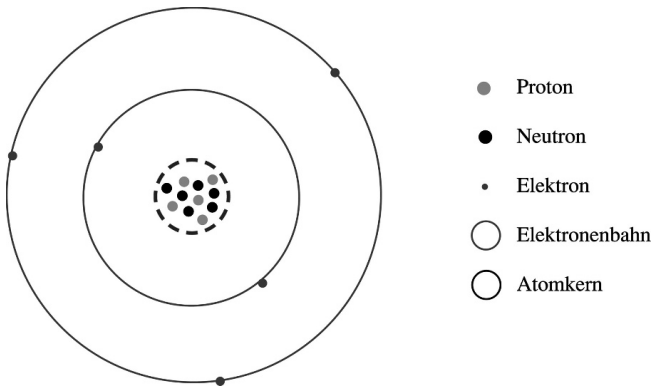


Abb. 1.5 Das Bohr'sche Atommodell (Planetensystem).

Nils Bohr verfeinerte 1913 Rutherfords 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 Heissenbergschen 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 $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ 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 einzig mögliche Wert, wenn $l = 0$
Spinquantenzahl	$s = \pm\frac{1}{2}$	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* Orbitalorte ($l = 0$) befindet, die *eine* räumliche Ausrichtung ($m = 0$) aufweist, in dem sich *zwei* Elektronen ($s = \pm\frac{1}{2}$) 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.

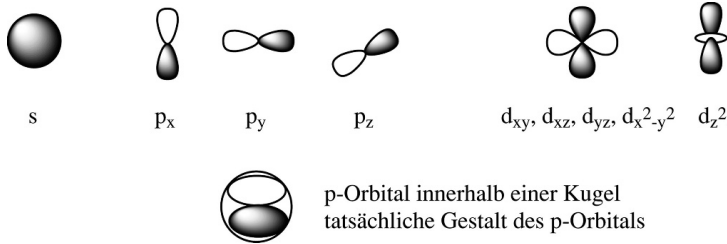


Abb. 1.6 Die räumliche Gestalt von s-, p-, d-Orbitalen.

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 Orbitalorte 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 Orbitalorte 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 Schalennummer kommt immer eine weitere Orbitalorte 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 ¹	4f	5d	6p	
7s	6d ¹	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.

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

Wichtig zu wissen

- 

[illegible]

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

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 Tc 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. 1.10 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 Elementeneigenschaften 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 Mendeleejew (1871). Dunkle Felder markieren unbekannte Elemente. *: Lanthanide und **: Actinide; 1871 bis auf Tb, Er und U noch unbekannt.

Im Mendeleejew'schen Periodensystem von 1871 traten Lücken auf, die noch unentdeckte Elemente bezeichneten (Abbildung 1.13). So sagte Mendeleejew 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 Mendeleejew 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).