

Vorlesung

„Allgemeine und Anorganische Chemie für Human-, Zahn-, und Veterinärmediziner“

Vorlesung 6

Das Periodensystem der Elemente (PSE), Aufbau des PSE, Perioden, Gruppen, periodische Eigenschaften (Atomradien, Ionenradien, Elektronegativität, Elektronenaffinität, Metallcharakter), Grenzen des PSE

Historischer Abriss:

- 1825 Döbereiner: *Triadensystem*, Ordnungsprinzip Atommassen

Li	Na	K	7	23	39
S	Se	Te	32	74	127

Masse des mittleren Elements entspricht ungefähr dem Durchschnitt der anderen

- 1868 Lothar Meyer / D. Mendeleev: *Periodensystem*
 Ordnungsprinzip: (Atommassen), chemische Eigenschaften, physikalische Eigenschaften
 Einteilung in **7 Gruppen** (Edelgase noch nicht bekannt)
 Möglichkeiten zur Korrektur von Atommassen (Y, In, La, Ce, Th, U)
 Möglichkeiten zur Vorhersage der Eigenschaften noch nicht bekannter Elemente (**Ge !!**)
Problem: Einordnung der Elemente Co/Ni, Te/I, später Ar/K (Ordnungsprinzip Massen anstatt Kernladungszahl)
- 1913 Moseley, Moseley'sches Gesetz
 empirisch gefundener Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl und der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elementes

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = \frac{3}{4} R (z-1)^2$$

$$R = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{4\tilde{\nu}}{3R} = (z-1)^2$$

Rydberg-Konstante

$$z = \sqrt{\frac{4\tilde{\nu}}{3R}} + 1$$

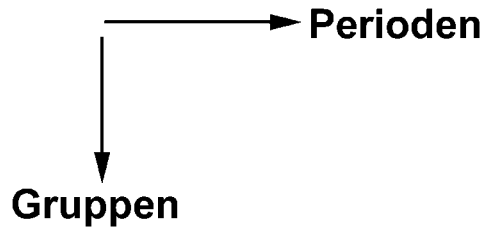
$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl

d.h. die Ordnungszahl ist proportional zu $\sqrt{\tilde{\nu}}$

- neues Werkzeug zum Auffinden neuer Elemente bzw. zum Beweis ihrer Identität

neues Ordnungsprinzip: Ordnungszahl (Protonenzahl) + chemische Eigenschaften

Aufbau des Periodensystems



- Einordnung ursprünglich (Meyer, Mendelejev) nach chemischen und physikalischen Eigenschaften
- Nach weitgehender Klärung des Aufbaues der Elektronenhülle wird klar, daß diese Eigenschaften Folge der Elektronenkonfiguration sind.

Aus der Quantenchemie ergibt sich:

- Es kann in einem Atom nicht zwei (oder mehrere) Elektronen geben, deren Zustand durch den gleichen Satz der vier Quantenzahlen **n** (Hauptquantenzahl), **l** (Bahndrehimpulsquantenzahl), **m** (magnetische Quantenzahl) und **s** (Spinquantenzahl) charakterisiert ist. (Pauli-Prinzip)
- In einem Atom können maximal $2(2l+1)$ Elektronen dieselben Werte für **n** und **l** haben.
- Daraus folgt ein Schalen Aufbau der Atome:
 - Je kleiner der Wert von **n** ist, um so energieärmer ist das Orbital.
 - Es gibt **n** Typen von Orbitalen auf dem n-ten Energieniveau, d.h. das dritte Energieniveau (die dritte Schale) hat s-, p- und d-Elektronen.
 - Es gibt $2l+1$ Orbitale von jedem Typ, d.h. ein s-, drei p-, fünf d- und sieben f-Orbitale.
 - Jedes Orbital kann maximal 2 Elektronen mit unterschiedlichem Spin aufnehmen

Perioden des Periodensystems entsprechen den Schalen (K, L, M ...)

Gruppen des Periodensystems entsprechen gleicher Konfiguration der Außenelektronen, d.h. sie unterscheiden sich nur durch die Anzahl der bereits vollständig besetzten Schalen.

Allgemeine Reihenfolge beim Auffüllen der Orbitale:

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

Ausnahmen:

Chrom- und Kupfergruppe:

nicht $(n-1)d^4 (n)s^2$ sondern $(n-1)d^5 (n)s^1$
nicht $(n-1)d^9 (n)s^2$ sondern $(n-1)d^{10} (n)s^1$

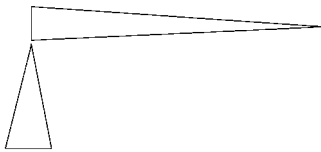
- halb oder vollständig besetzte Unterschalen sind energetisch besonders begünstigt

Einige Elemente der 5. Periode
Lanthaniden und Actiniden

Periodische Eigenschaften der Elemente

- im Periodensystem kehrt die gleiche Konfiguration der Außenelektronen periodisch wieder
- alle vom Zustand der äußeren Elektronen abhängenden Eigenschaften der Elemente sollten demnach auch periodisch wiederkehren

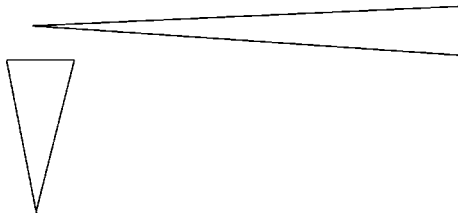
Atomradien



- Zunahme in der Gruppe
jeweils Zunahme einer Schale (Atomradius = maximale Radialverteilung des äußersten besetzten Orbitals)
- Abnahme in der Periode
Einfluß der steigenden Kernladungszahl bei Besetzung der gleichen Schale
- Ionenradien: Bildung von Anionen führt zur Vergrößerung der Radien
 Bildung von Kationen führt zur Verkleinerung der Radien

Anion	Atom	Kation
Cl ⁻ : 181 pm	Cl: 99 pm	
	Na: 186 pm	Na ⁺ : 95pm

Elektronegativität



- Die Elektronegativität ist ein Maß dafür, wie stark ein Element Elektronen an sich zieht.
- Sie nimmt in eine Periode von links nach rechts zu und in einer Gruppe von oben nach unten ab
- Fluor ist das elektronegativste Element.
- je größer der Elektronegativitätsunterschied zweier Elemente ist, desto größer ist der partielle Ionencharakter ihrer Bindung

Metallcharakter

- nimmt in einer Periode von links nach rechts ab und in einer Gruppe von nach unten zu

