

### 3.3. Das Periodensystem

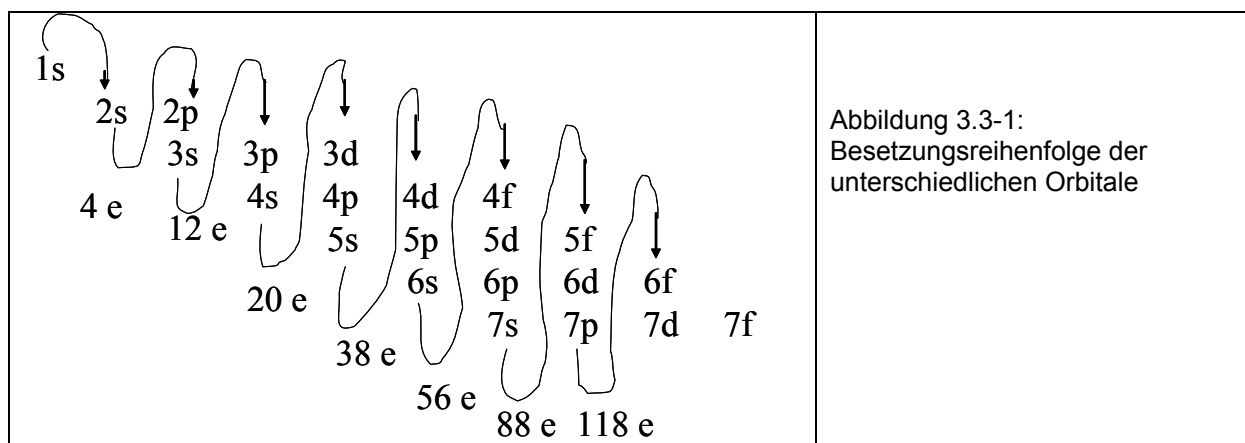
Nachdem wir nun mit dem Wasserstoff das einfachste aller Atome behandelt haben, wollen wir uns mit den weiteren Atomen beschäftigen. Da das Wasserstoffatom uns schon einiges Kopfzerbrechen bereitet hat, wird eine vollständige Behandlung der weiteren Elemente hier endgültig den Rahmen sprengen. Schon das Heliumatom mit zwei Elektronen und den zwei Protonen im Kern entzieht sich als Dreiteilchenproblem der analytischen Behandlung. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander führt häufig zu sehr komplizierten Effekten.

Die Erkenntnisse, die wir über das Wasserstoffatom gewonnen haben, helfen uns aber zumindest qualitativ auch bei schwereren Atomen weiter. Auch in größeren Atomen werden die elektronischen Zustände durch die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m$  und  $s$  beschrieben, die Orbitale haben eine ähnliche Gestalt wie im Wasserstoff. Außerdem schirmen die inneren Elektronen die Kernladung ab, so dass wieder näherungsweise ein zentralsymmetrisches Problem wie beim Wasserstoff, entsteht.

Die Besetzung der elektronischen Niveaus erfolgt so, dass

- das Pauliprinzip erfüllt ist und
- im Grundzustand die Gesamtenergie des Atoms minimal wird.

Mit diesem Wissen kann man die Besetzungsreihenfolge der elektronischen Zustände festlegen, siehe Abbildung 3.3-1. Wie in der Abbildung 3.3-1 gezeigt, gehören tendenziell zu größeren Hauptquantenzahlen Zustände höherer Energie. Diese Feststellung stimmt vor allem für leichte Elemente und kann auch schon aus dem Bohr'schen Atommodell gefolgert werden. Schon ab dem 4s-Orbital (Krypton) treten aber Abweichungen von dieser Regel auf, die mit komplizierteren Wechselwirkungen der Elektronen zusammenhängen. Daher wird das 4s-Orbital „eher“ besetzt als das 3d-Orbital.



Eine weitere wichtige Regel zur Spin-Auswahl ist nach ihrem Entdecker Hundsche Regel genannt. Sie besagt, dass der Gesamtspin aller Elektronen im Grundzustand

den maximalen mit dem Pauliprinzip vereinbaren Wert hat. Es werden die Orbitale also jeweils immer zunächst einzeln besetzt.

Die Elektronenkonfiguration eines Atoms kann man auf verschiedene Weisen darstellen, meistens findet man aber die folgende Form: Die erste Zahl gibt die Hauptquantenzahl des Zustands ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) an, darauf folgt der Buchstabe, der die Drehimpulsquantenzahl, bezeichnet (s, p, d, f...); soweit genau wie beim Wasserstoff. Der „Exponent“ über dem Buchstaben des Orbitals gibt an, wie viele Elektronen sich im jeweiligen Orbital befinden. In dieser Notation werden die magnetischen Drehimpulsquantenzahlen nicht berücksichtigt, genauso wenig der Spin. Daher werden mit 2p beispielsweise alle drei p-Orbitale des Zustands mit der Hauptquantenzahl 2 bezeichnet, da in jedes Orbital zwei Elektronen mit gegensätzlichem Spin passen, können die p-Orbitale für diese Hauptquantenzahl maximal sechs Elektronen fassen.

<p>H (1e): <math>1s^1</math>  He (2e): <math>1s^2</math>  ..  C (6e): <math>1s^2 2s^2 2p^2</math>  Si (14e): <math>1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2</math></p>	<p>Abbildung 3.3-2: Elektronenkonfigurationen verschiedener Elemente.</p>
--	---

Die Elektronenkonfiguration im Silizium (14 Elektronen) wird beispielsweise durch  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  bezeichnet, also zwei Elektronen im 1s-Orbital, zwei Elektronen im 2s-Orbital, sechs Elektronen in den 2p-Orbitalen.

### 3.3.1. Aufbau des Periodensystems

Mit dem Wissen aus dem letzten Kapitel lässt sich der Aufbau des Periodensystems der Elemente (PSE, Abbildung 3.3-3) leicht erklären. Die Elemente sind von links nach rechts und von oben nach unten nach steigender Kernladungszahl (Anzahl der Protonen im Kern = Anzahl der Elektronen) geordnet. Die waagerechten Gruppen (Perioden) bestimmen, welche Hauptquantenzahl die äußersten Orbitale haben. In diesem Zusammenhang spricht man auch von Schalen, da sich bei vollbesetzten elektronischen Zuständen mit einer bestimmten Hauptquantenzahl kugelsymmetrische Ladungsverteilungen ergeben. Die Schalen werden mit Großbuchstaben bezeichnet ( $n=1 \rightarrow$  K-Schale,  $n=2 \rightarrow$  L-Schale,  $n=3 \rightarrow$  M-Schale...).

Die Spalten bezeichnet man als Gruppen, sie zeichnen sich durch eine übereinstimmende Anzahl von Elektronen in der äußersten Schale aus. Da diese die Bindungseigenschaften bestimmen, ähneln sich die Elemente einer Gruppe stark in ihren chemischen Eigenschaften.

### Periodensystem der Elemente

I A	II A	III A	IV A	V A	VIA	VII A	0
1 H 1,008							2 He 4,003
3 Li 6,941	4 Be 9,012	5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226,03						

Periode: gleiche Hauptquantenzahl

Gruppe: gleiche Anzahl an Außenelektronen  
chemisch ähnlich, z.B. Metalle

Abbildung 3.3-3: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente

## 3.4. Chemische Bindungen

Beim Aufbau von Molekülen treten mehrere Arten der chemischen Bindung auf. Man unterscheidet hierbei zwischen der Ionenbindung, der metallischen Bindung, der kovalenten Bindung und der van-der-Waals-Bindung.

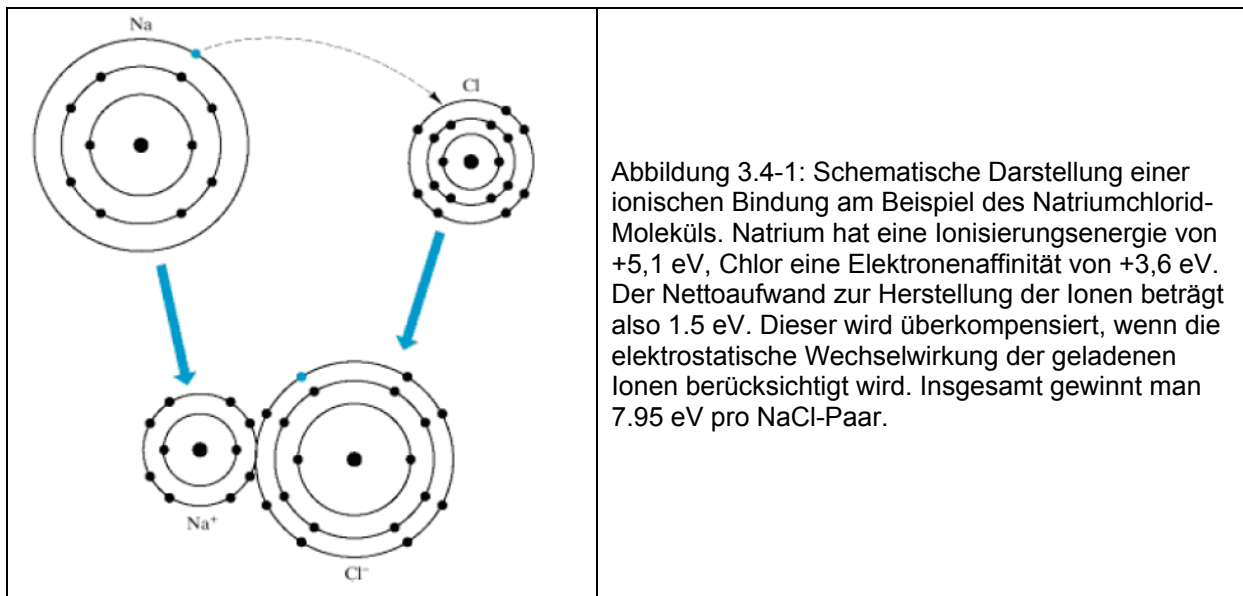
In diesem Kontext treten immer wieder die Begriffe der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität auf. Die Ionisierungsenergie ist der Energiebetrag, der nötig ist, um ein Elektron vom Atomrumpf abzulösen, Elektronenaffinität ist die Energie, die frei wird, wenn ein sich frei im Vakuum bewegendes Elektron vom Atom aufgenommen wird.

### 3.4.1. Die Ionenbindung

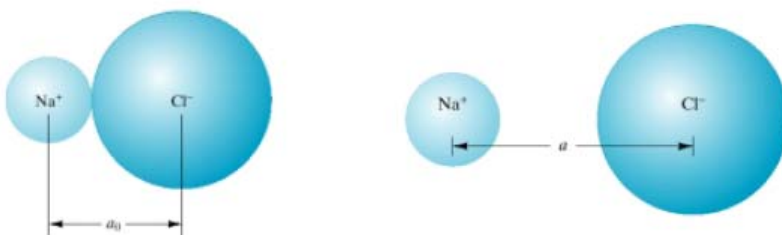
Bei der Ionenbindung gibt ein Atom ein Elektron an ein anderes ab. Hierdurch erhalten die verschiedenartigen Atome gefüllte Außenschalen (Edelgaskonfigurationen). Die beiden Atome bleiben als Ionen voneinander getrennt (weitgehend getrennte Orbitale), durch die elektrostatische Anziehung kommt es

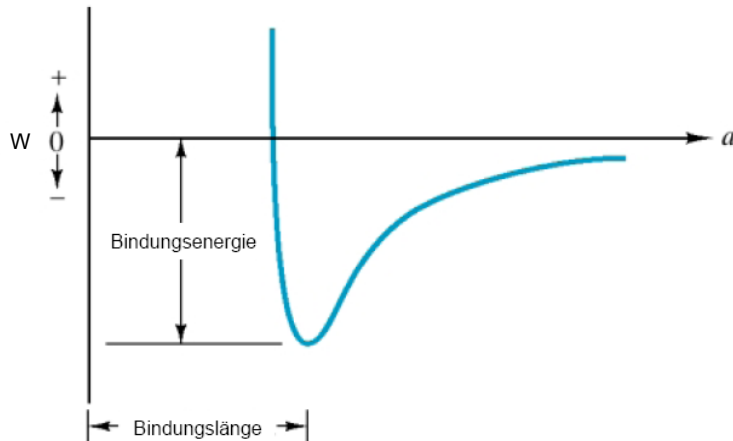
aber zu einer Bindung. Hierbei werden die positiv geladenen Kationen kleiner als die ursprünglichen Atome, die negativ geladenen Anionen werden größer.

Typische Vertreter von stark ionischen Bindungen sind Verbindungen von Atomen aus der ersten Hauptgruppe des PSE (*ein* Elektron in der äußersten Schale) mit denen aus der siebten Hauptgruppe (sieben Elektronen → *ein* freier Platz in der äußersten Schale). Ein prominenter Vertreter dieser Bindungsart ist das NaCl-Verbindung (Kochsalz).



Die Wechselwirkungsenergie der ionischen Bindung fällt mit  $1/r$ , sie hat also eine sehr lange Reichweite. Formel 3.4-1 zeigt einen Ausdruck für den Potentialverlauf einer ionischen Bindung. Der abstoßende Term, der wegen seiner  $1/r^n$ -Abhängigkeit nur eine kurze Reichweite hat, kann durch das Pauli-Prinzip erklärt werden. Wenn die Elektronenwolken anfangen, sich zu durchdringen, sorgt das Pauli-Prinzip dafür, dass höhere Energiezustände besetzt werden müssen, daher kommt es zu einer Abstoßung.





$$\varphi = - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{Coulomb-Anziehung}} + \underbrace{\frac{B}{r^n}}_{\text{Pauli-Abstoßung}}$$

Abbildung 3.4-2: Schematische Darstellung einer ionischen Bindung am Beispiel des Natriumchlorid-Moleküls. Der Nettogewinn beträgt 7.95 eV pro NaCl-Paar.

3.4-1

Trägt man den Potentialverlauf aus Formel 3.4-1 als Funktion des Abstands auf, so erhält man die in Abbildung 3.4-2 gezeigte Funktion. Die Bindung wird im Grundzustand die Länge mit der minimalen Energie haben. Auch die Bindungsenergie dieser Bindung kann man dann aus dem Graphen ablesen.

### 3.4.2. Die kovalente Bindung

Im Gegensatz zur ionischen Bindung, die auch mit semiklassischen Argumenten verstanden werden kann, ist die kovalente Bindung echt quantenmechanischer Natur. Der Natur einer kovalenten Bindung können wir uns basierend auf unseren bisherigen Erwägungen zu Potentialtöpfen nähern. Wir wählen hier einen Zugang über Potentialtöpfe, da wir hierfür im Prinzip alle Rechenvorschriften kennen. Ein Topf repräsentiert einen Atomrumpf, der für Elektronen gebundene Zustände anbietet.

Zwei unendlich weit voneinander entfernte Potentialtöpfe mit endlich hohen Wänden haben dieselben Energiezustände (siehe Abbildung 3.4-3). Im Gesamtsystem sind die Zustände also entartet, der Grundzustand beider Töpfe hat exakt denselben Energieeigenwert.

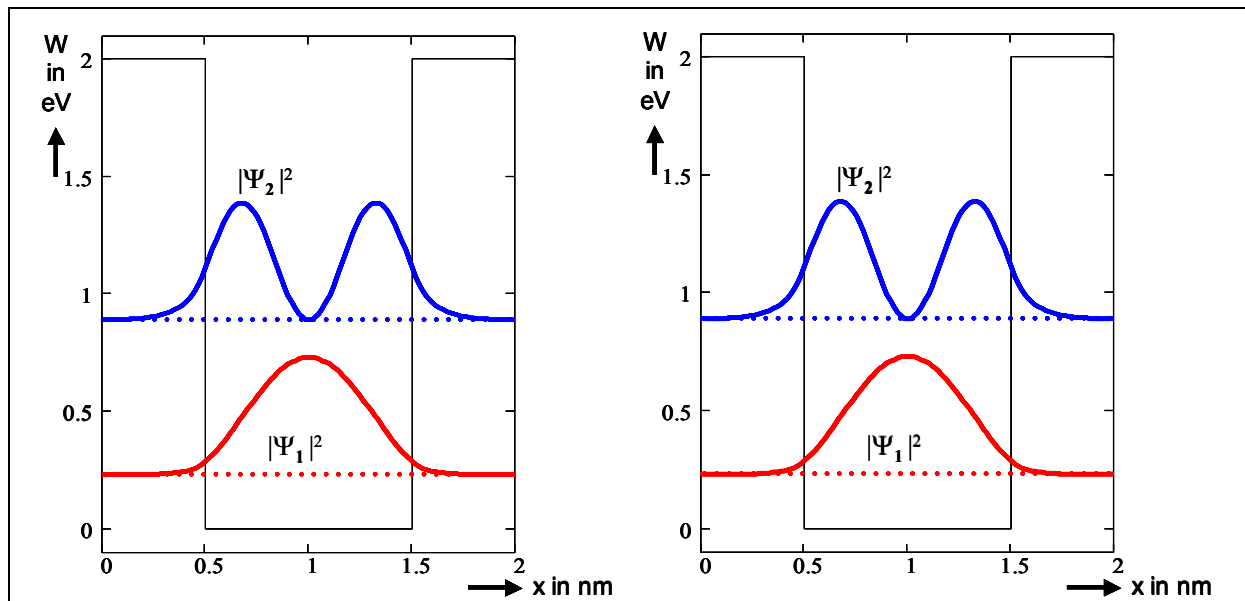


Abbildung 3.4-3: Zwei endlich hohe Potentialtöpfe befinden sich weit voneinander entfernt. Die Energieniveaus sind in beiden Töpfen exakt identisch.

In den folgenden Abbildungen wird der Abstand nun kontinuierlich verringert. Für große Entfernungen erkennt man keine merkliche Veränderung, kommt man aber in den Bereich einiger Nanometer (0,5 nm Abstand, 0,3 nm Abstand, Abbildung 3.4-5), so erkennt man deutliche Veränderungen in den Energieniveaus (alle Berechnungen wurden mit einer Transfer-Matrix-Methode durchgeführt).

Es bilden sich durch das Tunneln von einem Topf in den anderen nun gemeinsame Wellenfunktionen in beiden Potentialtöpfen aus, sie koppeln aneinander. Gleichzeitig wird die Entartung der Energieniveaus aufgehoben, sie spalten mit kürzerem Abstand der Potentialtöpfe immer weiter auf. Die hier stattfindende Aufspaltung ist vollkommen analog zur Ausbildung von neuen Eigenfrequenzen bei gekoppelten Pendeln in der Mechanik und bei gekoppelten elektrischen Schwingkreisen. Durch die Kopplung kommt es immer zur Ausbildung von neuen Eigenfrequenzen, wobei die eine neue Frequenz etwas niedriger und die andere neue Frequenz etwas höher liegt als diejenige der ungekoppelten Systeme. Um diesen Prozess zu verstehen, kann man auch das Pauli-Prinzip bemühen. Die Elektronen eines Systems müssen in verschiedenen Zuständen sein. Für die weit voneinander entfernten Potentialtöpfe sind zwei identische Sätze von Energieeigenwerten mit dem Pauli-Prinzip vereinbar, kommen sich aber die Potentialtöpfe sehr nahe, wird die Entartung aufgehoben.

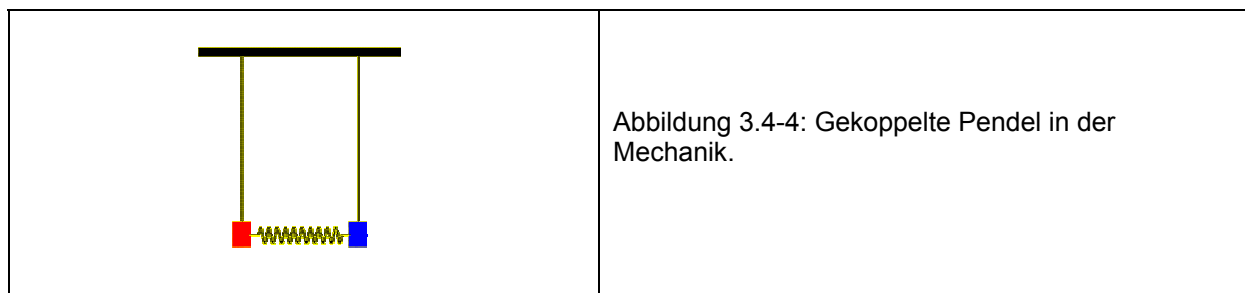
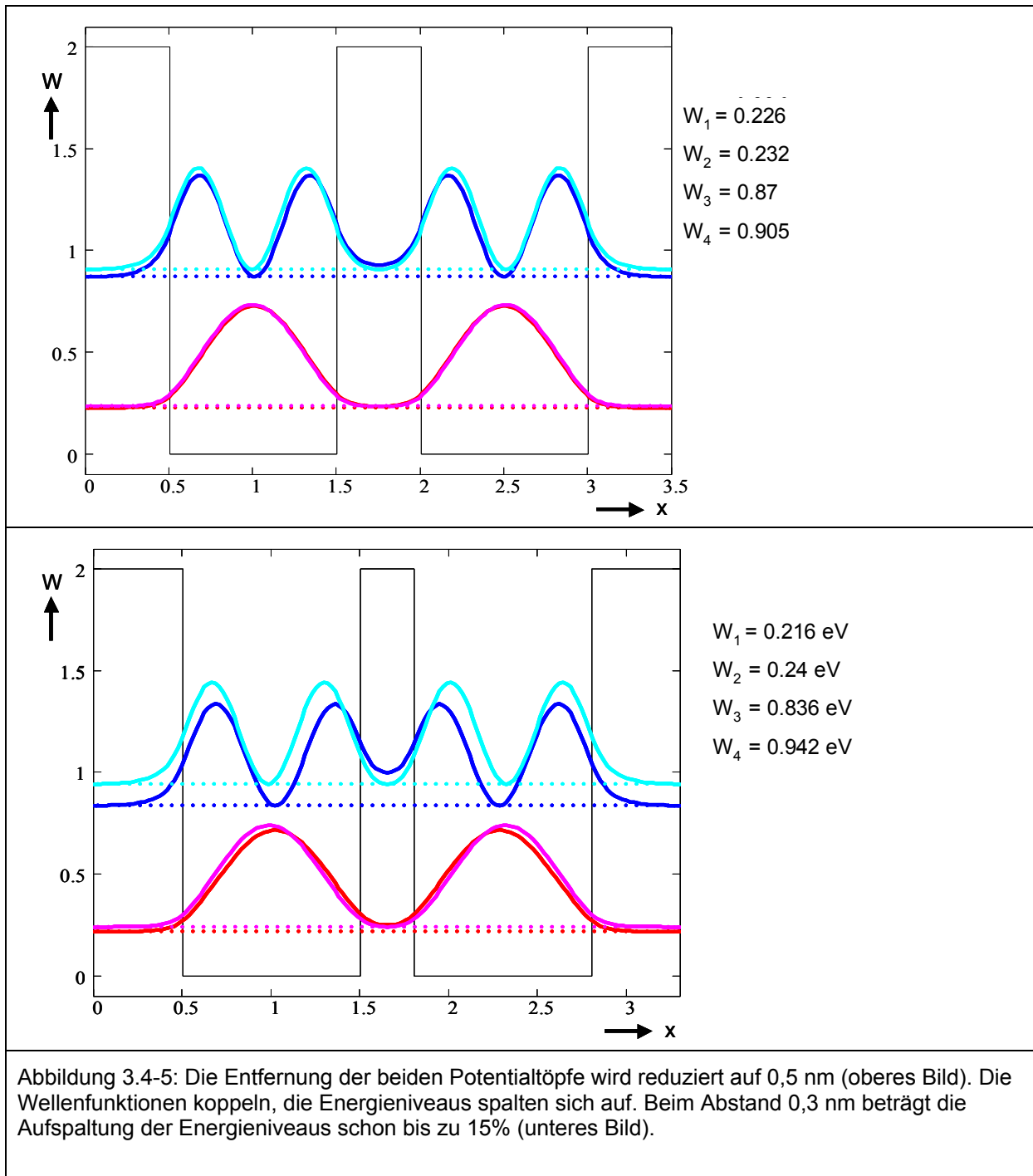


Abbildung 3.4-4: Gekoppelte Pendel in der Mechanik.



Verringert man den Abstand auf 0,15 nm, der typischen Bindungslänge einer kovalenten Bindung, so erhöht sich die Aufspaltung der Energieniveaus weiter (Abbildung 3.4-6). Dieser Trend ist in Abbildung 3.4-7 für die beiden niedrigsten Energieniveaus als Funktion des Abstands der Potentialtöpfe nochmals aufgetragen.

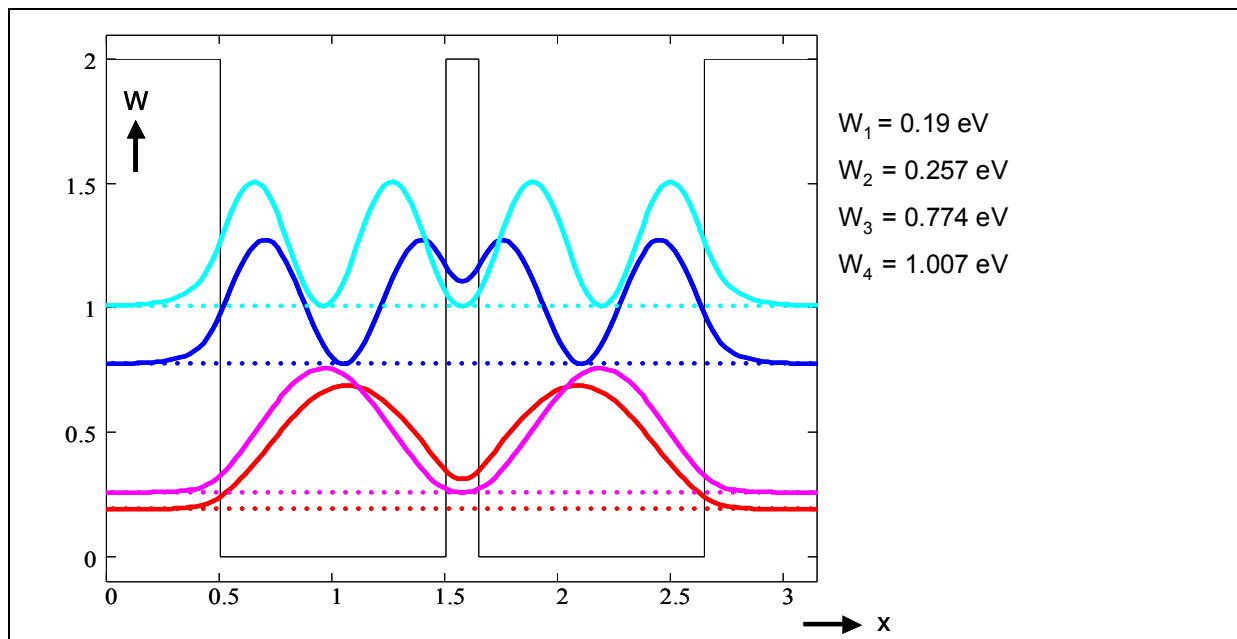


Abbildung 3.4-6: Für eine Entfernung von 0,15 nm, der typischen Dimension einer kovalenten Bindungslänge, ergeben sich bereits deutliche Aufspaltungen der Energieniveaus. Die Energieeigenwerte der untersten vier Zustände des gekoppelten Systems aus zwei Potentialtöpfen finden sich rechts vom Diagramm.

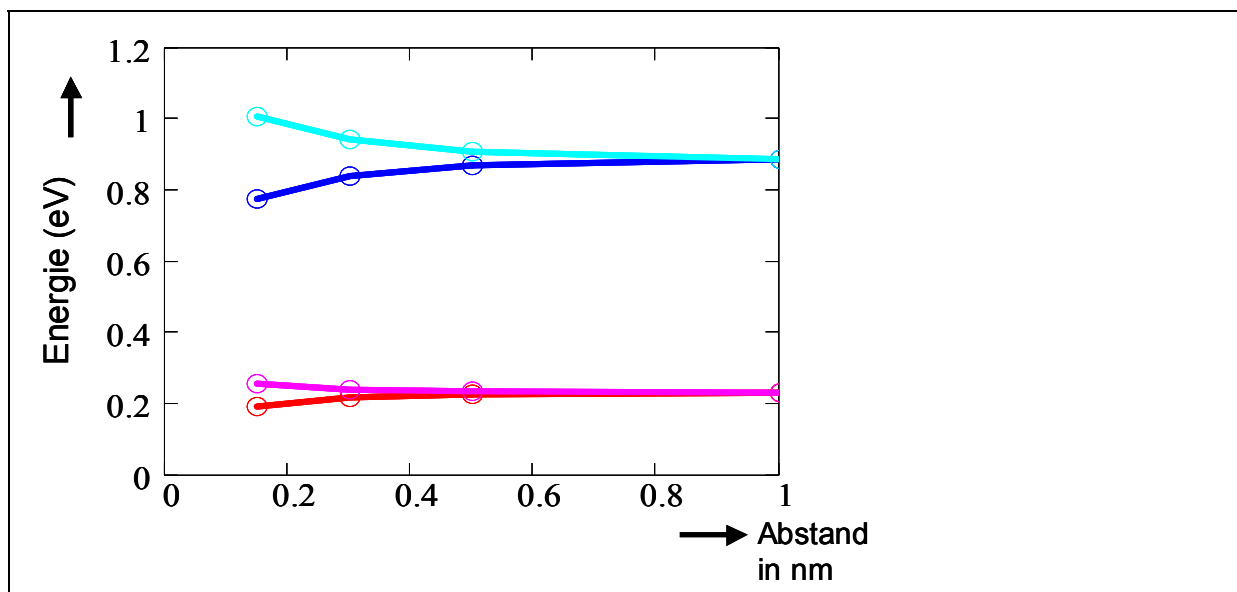


Abbildung 3.4-7: Entwicklung der Energieeigenwerte mit dem Abstand. Für Entfernungen über einem Nanometer erkennt man keine merkliche Aufspaltung der entarteten Niveaus.

Durch die Kopplung und die Delokalisierung entstehen neue Zustände. Verglichen mit der Ausgangssituation ist für den einen Zustand die Energie *abgesenkt*. Dieser Zustand wird als *bindend* bezeichnet. Der andere Zustand ist energetisch höherliegend und wird als *anti-bindend* bezeichnet.

Verglichen mit der Situation der räumlich getrennten Potentialtöpfe ist es also energetisch günstiger, dass die Töpfe aneinanderrücken und das Elektron in einem



gemeinsamen Zustand „geteilt“ wird. Netto entsteht damit eine anziehende Kraft und damit eine Bindung zwischen den Potentialtöpfen. Dieses Phänomen ist der zentrale Punkt bei einer kovalenten Bindung.

In diesem vereinfachten Bild haben wir natürlich noch nicht die für sehr geringe Abstände wieder auftretenden abstoßenden Kräfte berücksichtigt. Die Atomrümpfe sind geladen und stoßen sich ab und auch der bei der Ionenbindung schon diskutierte Effekt der Pauli-Abstoßung sorgt dafür, dass die Atomrümpfe nicht immer weiter aneinander rücken. In unserem Potentialtopf-Modell fehlt diese für kurze Distanzen greifende abstoßende Kraft, die dann in einer kovalenten Bindung zu einem Abstand mit einer minimalen potentiellen Energie führt. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt das Ergebnis der Rechnung für ein Wasserstoffmolekülion, die im Anhang II ausführlicher dargestellt ist.

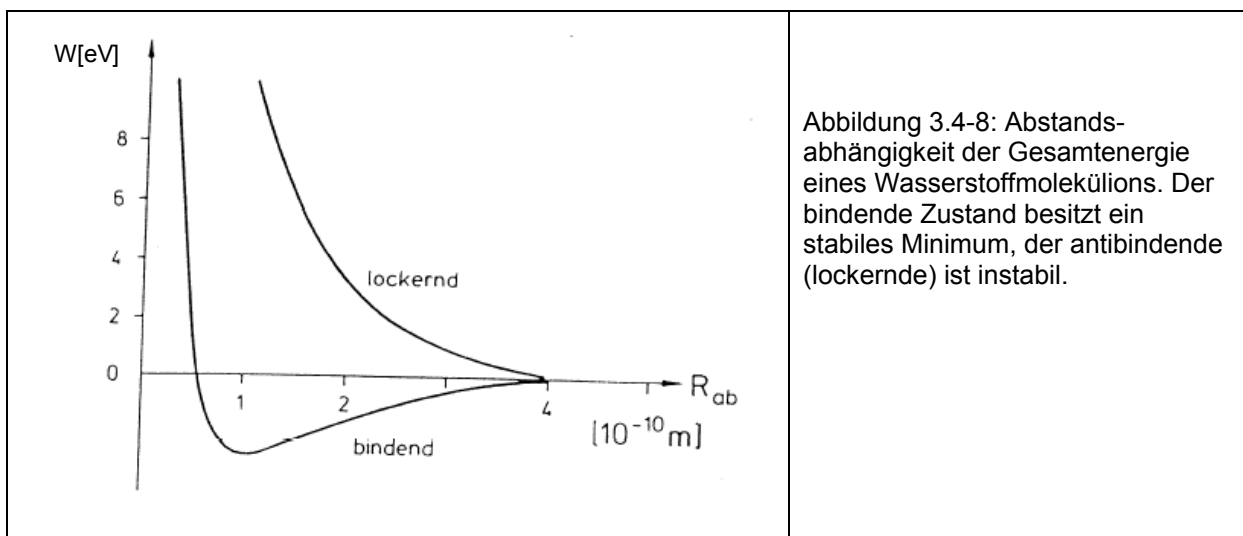


Abbildung 3.4-8: Abstandsabhängigkeit der Gesamtenergie eines Wasserstoffmolekülions. Der bindende Zustand besitzt ein stabiles Minimum, der antibindende (lockernde) ist instabil.

Kovalente Bindungen treten bei einigen wichtigen Materialien auf, zum Beispiel in Siliziumkristallen. Hier beträgt der Energiegewinn beim Eingehen einer kovalenten Bindung pro Atom 4.64 eV. In einer kovalenten Bindung überlagern die Orbitale der Atome, die Elektronen werden unter ihnen „geteilt“. Dies ist der wichtigste Unterschied zur ionischen Bindung, wo die einzelnen Elektronen noch klar einem Atom zugeordnet werden können. Die Eigenschaft der Elektronen in der kovalenten Bindung, nicht mehr zu einem Atom zu gehören, nennt man Delokalisierung. Damit verbunden ist das Phänomen der sich aufspaltenden Energieniveaus. Wir werden diesem Phänomen in Kürze wieder begegnen und überlegen, was passiert, wenn sich statt zwei Atomen ungefähr  $10^{23}$  zu einem Kristall zusammenschließen.

### 3.4.3. Andere Bindungstypen

Neben den oben ausführlich erklärten Typen spielen noch zwei weitere Bindungsarten eine Rolle:

- Manche Moleküle verfügen über ein starkes permanentes Dipolmoment, das heißt die negative und die positive Ladung sind in verschiedenen Orten des Moleküls konzentriert. Ein prominenter Vertreter dieser Art von Molekülen ist das Wassermolekül. Das Sauerstoffatom zieht die Elektronen der Bindungen

in seine Nähe, damit überwiegt hier die negative Ladung. Gleichzeitig bildet sich an den H-Atomen eine positive Ladung aus. Damit können sich diese Moleküle anziehen und Bindungen bilden, die man Wasserstoffbrückenbindungen nennt.

- Zwischen zwei neutralen Atomen oder Molekülen können sich van-der-Waals-Bindungen ausbilden. Die sich bewegenden Elektronen können eine temporäre Ladungsasymmetrie hervorrufen, das Atom oder Molekül hat dann schwache Dipoleigenschaften. Eine solche Ladungsasymmetrie kann dadurch auch in einem benachbarten Atom oder Molekül induziert werden und es entsteht eine dynamische Bindung, die als van-der-Waals-Bindung bezeichnet wird. Da die temporären Dipolmomente sehr klein sind, ist die Anziehungskraft der van-der-Waals-Bindung sehr schwach, ihre Reichweite fällt mit  $1/r^6$  ab. Deshalb wirkt sie nur auf sehr kurze Entfernungen, die Bindungspartner müssen sich sehr nahe kommen. Daher sind van-der-Waals-Bindungen sehr temperaturempfindlich. Viele Polymerwerkstoffe sind ein Beispiel für solche van-der-Waals-Bindungen. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung ist dann der Schmelzpunkt relativ gering.