

# Symbol der Chemie: Das Periodensystem der chemischen Elemente im jungen Jahrhundert\*\*

Shu-Guang Wang und W. H. Eugen Schwarz\*

Atome · Chemische Elemente · Elektronenstruktur ·  
Orbitale · Periodensystem

## 1. Einführung

Jede Wissenschaft besitzt ihre grundlegenden Konzepte und Prinzipien. Sie klar zu formulieren, ist unabdingbar für die Lehre in Schule wie Hochschule. In der realen Forschung und Entwicklung können auch unklare Definitionen zu fruchtbare Inspiration dienen,<sup>[1a]</sup> auch wenn dies nicht dem Programm der logischen Wissenschaftstheorie entspricht. Besonders in der Chemie sind schwammige Begriffe wie Bindung, Polarität, Aromatizität, Elektrophilie, Konjugation usw. sehr nützlich.<sup>[1b,c]</sup> Ein weiteres Beispiel ist das Periodensystem der Elemente (PSE), das durch viele verschiedenartige Periodentafeln symbolisiert werden kann.<sup>[2,28]</sup>

Täglich erscheinen Publikationen, in denen Ergebnisse verschiedenster

Fachrichtungen in das PSE eingeordnet werden. Seit der Mitte des letzten Jahrhunderts ist auch das Interesse von Didaktikern, Historikern und Philosophen am PSE gestiegen.<sup>[3]</sup> Der 100. Todestag Mendelejews,<sup>[4]</sup> des prominentesten Erfinders von Periodentafeln,<sup>[5]</sup> führte im letzten Jahr zu einer wahren Publikationsflut. Aber erst eine Zusammenschau theoretisch-chemischer Studien zum PSE aus der jüngsten Zeit erlaubt einen echten Verständnisfortschritt, wie wir ihn in den folgenden Abschnitten zusammenfassen. Die wichtigsten Punkte sind: 1) Die Periodizität der Elemente beruht auf der Sonderstellung der 1s- und  $np$ -Schalen ( $n=2-6$ ). 2) Die Gruppen vor und nach den Edelgasen bilden das Rückgrat des PSE. 3) Es endet mit der 7. Periode. 4) Die Elektronenkonfigurationen der d-Elemente der Gruppe  $g$  im Ladungszustand  $q+$  sind  $nd^{g-q}$  ( $(n+1)s^0$ ). 5) Es gibt keine naturgegeben beste Projektion des vielfach-zusammenhängenden PSE auf eine Tafel.

Die bisherigen Einsichten in das PSE haben unter der „Erfindung von wissenschaftlichen Tatsachen“ gelitten. Dieses wissenschaftstheoretische Phänomen hatte Ludwik Fleck schon 1935 in einem erst spät rezipierten Buch aufgedeckt.<sup>[6]</sup> Jedenfalls könnten Chemie-Lehre wie didaktische und philosophische Diskurse von fachwissenschaftlichen Fortschritten sehr profitieren. Der Fall des PSE ist ein ausgezeichnetes Beispiel dafür.

## 2. Bedeutungen von „Element“

In der Antike umfasste das Wort „Element“ zwei verschiedene Bedeutungen. Von Thales (ca. 600 v. Chr.) bis Empedokles (ca. 450 v. Chr.) entwickel-

te sich die Idee abstrakter *Erhaltungsgrößen* im zeitlichen Wandel (etwa bei chemischen Umwandlungen). Dem fügte Aristoteles (ca. 350 v. Chr.) das Konzept direkter *Eigenschaftsträger* hinzu (etwa „Wasser“ als Träger des Kalten und Feuchten). Als drittes Konzept führte Boyle um 1660 die *elementaren Stoffe* ein, die im chemischen Labor experimentell nicht weiter zerlegbar sind. Lavoisier<sup>[7]</sup> übernahm in den 1780ern alle drei Konzepte. Aber schon bald musste das zweite Konzept (etwa Sauerstoff als Träger des Sauren) ad acta gelegt werden. Mendelejew betonte gegen 1870 sehr deutlich den Unterschied zwischen den anderen beiden Elementkonzepten, den abstrakten Erhaltungsgrößen in Stoffen und den realen Stoffen in elementarer Form.<sup>[3a,5,10]</sup>

Definierende Primäreigenschaft der „abstrakten“ Elemente ist die Kernladungszahl  $Z$ . Sie determiniert zusammen mit den Atomgewichten  $A$  die unübersehbare Vielfalt diverser physikalischer, chemischer und biologischer Eigenschaften der Elementarstoffe und ihrer Verbindungen. Mit statistisch-chemometrischen **Faktorenanalysen**<sup>[8]</sup> lassen sich Sätze von einigen wesentlichen, voneinander linear unabhängigen „Hauptfaktoren“ als sekundäre Elementeneigenschaften extrahieren.<sup>[9a-c]</sup> Sie beschreiben Atomradien, Valenzelektronenzahl, Hauptwertigkeiten, Elektronegativität, Reaktivitäten und Thermodynamik ihrer polaren und unpolaren Verbindungen usw. auf einfache, genäherte Weise. Ein Element ist zwar nicht direkt sichtbar, aber durchaus nicht „Der Begriff ohne Eigenschaften“ (siehe auch Lit. [3q,9]).

Seit Anfang des 19. (Dalton), spätestens des 20. Jahrhunderts (Perrin) werden die Elemente atomistisch ge-

[\*] Prof. Dr. S.-G. Wang,  
Prof. Dr. W. H. E. Schwarz  
Theoretical Chemistry, School of Chemistry,  
Shanghai Jiao Tong University, 200240  
Shanghai (China)  
und  
Theoretische Chemie, FB8, Universität  
Siegen, 57068 Siegen (Deutschland)  
Fax: (+49) 271-740-2851  
E-Mail: schwarz@chemie.uni-siegen.de  
Homepage: <http://www.tc.chemie.uni-siegen.de>

[\*\*] Wir danken den Kollegen H. Bent, J. C. A. Boeyens, P. Buck, H. J. Deiseroth, G. Frenking, M. Gröger, M. Kaji, W. Kutzelnigg, M. Reiher, G. Restrepo, E. Scerri, V. Scharf, F. Schmidt, J. Schummer, P. Thyssen, F. Weinhold, A. Wickleder, A. Woyke und ungenannten Gutachtern für wertvolle Hinweise. Der DFG (Schw 161), dem FCI (160273) (Deutschland) sowie der NSFC (20573074) und dem SRFDP (2004-024 8017) (China) danken wir für finanzielle Beihilfen.

deutet. Ein Standardsatz in heutigen Lehrbüchern lautet: „Die Elektronen-Konfiguration eines *chemischen Elements* ist durch den Grund-Zustand des *freien Atoms* gegeben“. Der Unterschied von freien Atomen im physikalischen Vakuum und chemisch gebundenen Atomen in Ligandenumgebung ist aber groß (siehe Abschnitt 4.1).<sup>[11,12]</sup>

### **3. Ein System – viele Tafeln**

Seit es den modernen Elementbegriff gibt (um 1785),<sup>[7]</sup> bemühten sich Chemiker um eine Systematik der Elemente nach **qualitativen chemischen** Kriterien. Schon im berühmten Handbuch L. Gmelins (1843)<sup>[13]</sup> oder bei Odling (1857)<sup>[14]</sup> findet man die nach heutiger Sichtweise „vertikalen“ Elementgruppen [Mg–Ba/Cd], [Li–K], [F–I], [O–Te] und [N–Bi]. Ende des 19. Jahrhunderts kamen noch die Edelgase [He–Rn] hinzu. Chemiker fanden auch „horizontale“ Ähnlichkeiten wie bei [Cr–Cu] oder [La–Lu], „diagonale“ wie bei [Be,Al] oder [O,Cl], „Rösselsprungpaare“ wie [Ag,Tl], ganze „Bereiche“ wie die Platinmetalle [Ru–Pt], aber auch „entfernte Paare“ wie [Al,Fe], [Ba,Pb] usw.<sup>[15]</sup> Als Folge dieser vielen Ähnlichkeitsbeziehungen bilden die Elemente eine „**Mehrfach-Halbordnung**“.<sup>[16]</sup>

Döbereiner hatte mit der Triadenregel seit 1817<sup>[17]</sup> die **quantitativen empirisch-chemischen Äquivalentgewichte** ins Spiel gebracht. Es musste aber noch „Theorie-Beladenes“<sup>[18]</sup> hinzukommen.<sup>[3q.5]</sup> Und zwar ab 1860<sup>[19]</sup> das auf **physikochemischen Gesetzen** (für Gase, spezifische Wärmen und kolligative Effekte) fußende Atomgewicht  $A$ , seit 1913<sup>[20]</sup> die kernphysikalische Ladungszahl  $Z$ . Die Atomrumpfe erlaubten eine lineare Reihung, die Eigenschaften der Valenzschalen eine Vernetzung nach chemischen Ähnlichkeiten. Die chemischen Elemente konnten in ein weitgehend naturdeterminiertes Schema gebracht werden.

Die „physikalisch“ definierte Elementereihe hatte de Chancourtois<sup>[21]</sup> 1862 zu einer **Spirale** aufgewickelt. Einige der stark verschiedenen Gruppen (Alkali-, Erdalkali-, Erdmetalle – Halogene, Chalkogene, Pnukogene/Pente-le) lassen sich dann in benachbarten Spalten anordnen. Eine **rechteckige**

**Tafel** mit dem, was wir heute die vertikalen Hauptgruppen nennen, hatte L. Meyer<sup>[22]</sup> schon 1864 publiziert. Und Newlands<sup>[23]</sup> wies auf eine 8er (bzw. 7er) Periodizität hin, aus der dann die **Tridentregel** gefolgert werden kann. Schließlich gelang Mendelejew<sup>[24]</sup> 1869 eine sehr praktische Tabellierung aller Elemente.

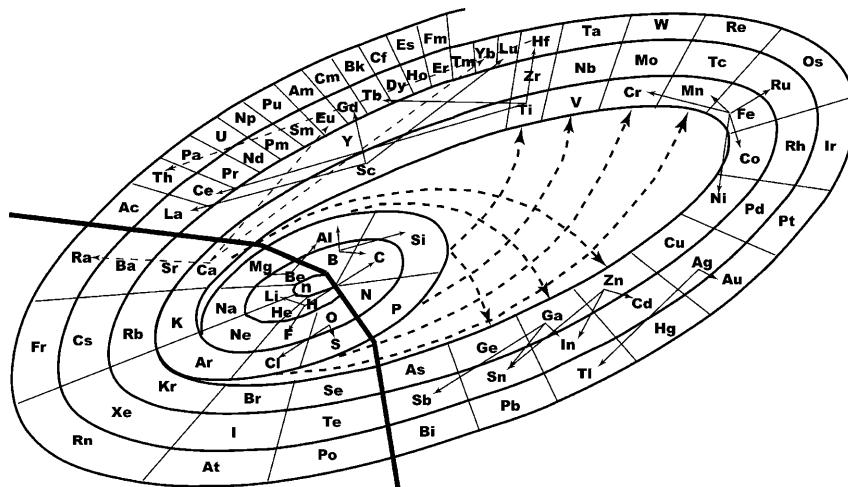
In den letzten Jahren wurden **Clus-teranalysen** der Elemente durchgeführt.<sup>[9,25]</sup> Dazu wurden in der Literatur tabellierte Zahlen für bis zu 150 verschiedene chemische, physikalische und Materialeigenschaften von bis zu 90 Elementen und ihren Verbindungen ausgewertet: Die erwähnten historischen, chemisch „erfühlten“ Ähnlichkeiten zwischen Elementen wurden alle numerisch „objektiv“ reproduziert. Die vielen komplexen Vernetzungen des Systems der Elemente haben es aber verhindert, genau eine einfache optimale Periodentafel auf empirischer Basis durch **selbstorganisierende Algorithmen** zu generieren.<sup>[3c,26]</sup>

Numerische Fourier-Frequenzanalyse chemischer und physikalischer Eigenschaften der ersten 103 Elemente<sup>[9c]</sup> liefern einen hohen Untergrund und breite Periodizitätsmaxima bei Ordnungszahlabständen  $\Delta Z$  von ungefähr ( $\pm 10\%$ ) 32 ( $s^2p^6d^{10}f^{14}$ ), 18 ( $s^2p^6d^{10}$ ) und 8 ( $s^2p^6$ ), allerdings auch bei 6, 5, 4, 3, 2 und 1 (d.h. Nachbarelemente, besonders im Bereich der d- und f-Elemente, sind ähnlich). Die Periodizitäten sind also objektiv unscharf. Das beruht zum

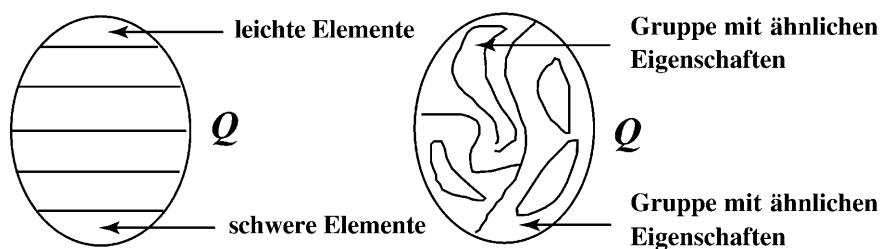
einen auf den bei Periode 2, 4 und 6 einspringenden  $p^6$ -,  $d^{10}$ - und  $f^{14}$ -Schalen, zum anderen auf den erwähnten nicht-vertikalen Ähnlichkeiten. Offenbar legt die physikalische Ordnungszahl zusammen mit einer ausgewählten **Untermenge** von chemischen Ähnlichkeitsgruppen (Edelgase, Halogene, Alkalimetalle usw.) die Periodenlängen fest. Ein Charakteristikum des PSE ist diese „naturgegebene Rückgrat“ mit großen Eigenschaftssprüngen zwischen den Gruppen 16, 17, 18~0, 1 und 2. Andere wesentliche Merkmale des PSE sind die langsamten Eigenschaftsvariationen von Element zu Element bei den übrigen Gruppen sowie die vielen nichtvertikalen Ähnlichkeiten.

Das Netzwerk dieser Verzweigungen ist in Abbildung 1 angedeutet.<sup>[27]</sup> Jede empirische Elementeigenschaft liefert im allgemeinen eine andere lineare Ordnung als die Kernladung (Abbildung 2). Das führt notwendig zu der **mehrfach-zusammenhängenden Topologie** des PSE. Das Elementesystem könnte in einen mehrdimensionalen Euklidischen Raum eingebettet werden, etwa als Zylinder mit Schlaufen und Schleifen (siehe Grafik im Inhaltsverzeichnis).<sup>[28]</sup>

Die in Abbildung 1 angedeuteten Querbeziehungen der Elemente gehen teilweise verloren, wenn das „spiralige“ PSE mit seinen Schlaufen irgendwo „aufgeschnitten“ und plattgewalzt wird, um rechtwinklige, übersichtliche und gut druckbare Periodentafeln für Bü-



**Abbildung 1.** Die mehrfach-zusammenhängende Struktur des PSE vom Neutron ( $n$ ,  $Z=0$ ) bis zum Fm ( $Z=100$ ), mit dem „Rückgrat“ unter dem fetten Linienzug und einigen Bi- und Multi-furkationen. Entworfen nach Longman und Stewart.<sup>[27]</sup>



**Abbildung 2.** Die Menge  $Q$  der chemischen Elemente, links nach der Kernladung geordnet, rechts nach einem Eigenschaftskriterium klassifiziert.  
Gezeichnet nach Restrepo.<sup>[9a]</sup>

cher und Hörsaalwände zu bekommen. Dazu muss man sich für ein weiteres Auswahlkriterium entscheiden, etwa eine als besonders wichtig angesehene Eigenschaft oder eine als besonders gelungen empfundene Form der Tafel.<sup>[3d,e,q,29,30]</sup> Es wurde aber auch für die parallele Verwendung verschiedener Tafeln je nach Ziel der Lehre plädiert.<sup>[3f,66]</sup> Die Literatur bietet inzwischen ca. tausend Versionen (darunter über hundert spiralige), und ein leicht reduzierter „Tafel-Zoo“ findet sich auch im Internet.<sup>[28]</sup>

## 4. Elektronenkonfigurationen der Übergangselemente

Das Rückgrat aller Periodentafeln bilden die in Lehrbüchern zuerst besprochenen Gruppen mit Nummern  $g$  (= Valenzelektronenzahlen) von 16 über 18~0 bis 2. Die theoretische Begründung des PSE müsste also genau da ansetzen. Das kann man heutzutage erreichen. Die Orbitalnäherung für einzelne Elektronen mit Berücksichtigung der Abstoßung zwischen Elektronenpaaren ist eine tragfähige Basis für viele halbquantitative Erklärungen in der Chemie. Zwei Punkte müssen hier vorab geklärt sein: 1) Welche elektronischen Zustände der Elemente sind für chemische Erklärungen relevant? 2) Welche der verschiedenen Orbitaldefinitionen und welche Reihenfolgen der Atomorbitale (AOs) sind angemessen?

Elektronenkonfigurationen sind Sätze (stark) besetzter Atomorbitale (AOs) in einer der Näherungen fast-unabhängiger Teilchen. Die Konfigurationen charakterisieren die mehr oder weniger inerten Atomrumpfe und die für primäre und sekundäre Bindungen hauptverantwortlichen Valenzschalen.

In Chemielehrbüchern werden recht „unsystematische“ Elektronenkonfigurationen für die Mehrzahl der Übergangselemente angegeben. In der 10. Gruppe z. B. findet man Ni  $3d^84s^2$ , Pd  $4d^{10}5s^0$ , Pt  $5d^96s^1$ , was sich auf spektroskopische Details freier Atome bezieht. Es fällt nicht leicht, diese Sprünge mit den chemischen Trends der Elemente der 10. Gruppe in Beziehung zu setzen. Wir wollen die üblichen Begriffsverwechslungen erklären.

### 4.1. Freie und gebundene Atome

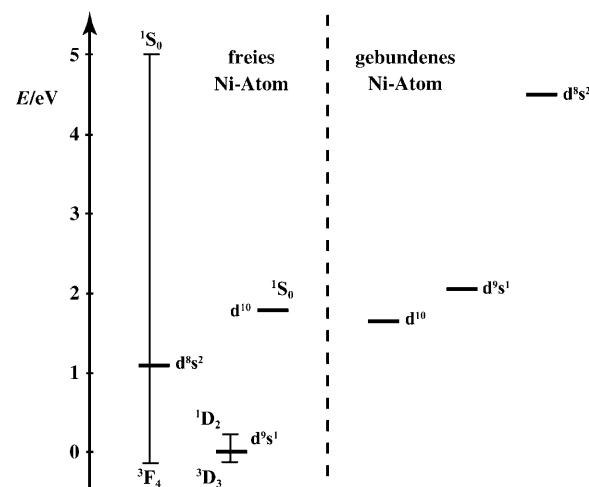
Die empirische Übergangsmetallchemie lässt sich recht gut als „reine d-AO-Chemie“ deuten, etwa im Ligandenfeldmodell. Zum Beispiel ist in Ni<sup>0</sup>-Verbindungen wie  $[Ni(CO)_4]$  die dominante Elektronenkonfiguration am Ni-Atom  $3d^{10}$ , mit wenig 4s-Beimischung.<sup>[31]</sup> Ähnlich ist es beim Ni-Metall mit einem geringen d-Loch-Anteil. Of-

fensichtlich haben freie Atome und Atome in chemischen Stoffen wenig gemein.

Das  $(n+1)s$ -AO ist bei den freien Atomen der Übergangsmetalle ein Rydberg-Orbital.<sup>[32]</sup> Bezuglich der Ausdehnung ist  $nd \ll (n+1)s$ . Das ausladende  $(n+1)s$ -AO überlappt beim Einbau des Atoms in chemische Verbindungen stark mit den besetzten Schalen der Umgebungsatome. Wegen der Pauli-Abstoßung wird es destabilisiert, auch energetisch ist dann  $nd \ll (n+1)s$ . Daher ist in Verbindungen die wichtigste Konfiguration der Übergangsmetallatome durchweg  $d^{g-q}s^0$  ( $q$  = Ladung des Atoms) (Abbildung 3 rechts).<sup>[11,12,31]</sup>

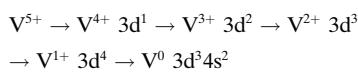
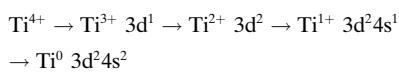
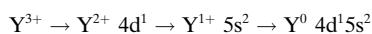
### 4.2. Reihenfolge der Orbitalenergien und Orbitalbesetzungen

Nur eines aller freien Atome  $M^0$  (Pd) hat einen  $d^g$ -Grundzustand mit



leerer s-Schale. Bei den freien Übergangsmetallkationen  $M^+$  leiten sich die Grundzustände zur *Hälfte* von  $d^{g-1}s^0$  ab. Bei allen höher geladenen Kationen  $M^{q+}$  ( $q > 1$ ) hat der Grundzustand ein leeres s-AO ( $d^{g-q}s^0$ ).<sup>[33]</sup> Je größer die effektive Kernladung für die Valenzschale wird (mit steigendem  $Z$  und  $q$ ), desto ausgeprägter ist (räumlich und energetisch)  $nd < (n+1)s$ .

Von den Low- und High-Spin-Komplexen ist wohlbekannt, dass bei energetisch benachbarten Orbitalniveaus das untere nur dann zuerst ganz aufgefüllt wird, wenn der Orbitalenergieabstand größer ist als die Abstoßungsenergieunterschiede der Orbitale. Y, Ti, V sind typische Beispiele für das Auffüllen der  $nd(n+1)s$ -Schale.<sup>[11,33]</sup>



Viele Studenten und Chemiker kennen den Lehrbuchsatz „4s wird zuerst besetzt, aber 4s wird auch zuerst abionisiert“. Das scheint dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität zu widersprechen. Eine bessere Formulierung wäre: 1) In der Reihe der neutralen freien Atome K, Ca, Sc, Ti, V ... wird bei K und Ca zuerst 4s besetzt. 2) In der Reihe der Ionen eines gegebenen Übergangsmetalls, z.B. V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> ..., wird zuerst 3d und zuletzt 4s besetzt. Es ist dann logisch konsistent, dass in der umgekehrten Reihe V<sup>0</sup>, V<sup>+</sup>, V<sup>2+</sup> zuerst 4s abionisiert wird.<sup>[34c]</sup> Einigen Lehrbuchautoren war das schon (oder noch) um 1930 ganz klar.<sup>[34f]</sup>

Da die  $nd$ -AOs der Übergangsmetalle viel kompakter sind als das  $(n+1)s$ -AO, besonders bei neutralen Atomen mit geringer effektiver Kernladung, ist die Abstoßung zweier Elektronen in einer  $nd$ -Schale viel größer als in einem  $(n+1)s$ -AO.<sup>[34]</sup> So geht beim Y das erste Valenzelektron in die energetisch tiefere 4d-Schale. Für zwei Elektronen ergibt sich aber eine geringere Gesamtenergie wegen der geringeren Abstoßung im höheren und ausgedehnteren 5s-AO. Mit Sicherheit gilt bei den chemisch relevanten Übergangsmetallen.

tallkationen immer  $nd \ll (n+1)s$ . Diese und die folgenden qualitativen Aussagen gelten ziemlich unabhängig von den Details der genauen AO-Definition.

Im Gegensatz zu den Übergangsmetallatomen liegt bei den Gruppen  $g = 1, 2$  der Sonderfall  $(n+1)s < nd$  vor. Die Grundkonfigurationen sind hier in der Tat  $nd^g(n+1)s^0$ . Quantitative Verschiebungen sind beim Einbau in Moleküle oder Kristallgitter möglich. Dabei werden nämlich die überlappenden  $(n+1)s$ - und  $(n+1)p$ -AOs stärker destabilisiert als die  $nd$ -AOs und können leichter hybridisieren.<sup>[35]</sup> Zum Beispiel sind die schwereren Erdalkalimetalldhalogene wegen der nicht vernachlässigbaren Beteiligung der d-Valenzen gewinkelt.<sup>[36]</sup>

Konfiguration. Die bei Weitem günstigste Energie hat der  $^3F$ -Term.  $^3F-3d^84s^2$  liegt nur noch 2 kJ mol<sup>-1</sup> über  $^3D-3d^94s^1$ , während der höchste Term  $^1S$  von  $3d^84s^2$  fast 500 kJ mol<sup>-1</sup> höher liegt, weit über den Termen von  $3d^94s^1$  oder  $3d^{10}$ .

Die relativistische Spin-Bahn-Kopplung im Ni-Atom in der Größenordnung von 10 kJ mol<sup>-1</sup> wirkt sich bei den zwei d-Löchern von  $^3F-3d^84s^2$  stärker aus als bei dem einen d-Loch von  $^3D-3d^94s^1$ . So liegt schließlich der stabilste **Zustand**  $^3F_4-3d^84s^2$  gerade einmal 2 kJ mol<sup>-1</sup> unter dem  $^3D_3-3d^94s^1$ . (Der untere Index bezeichnet die Vektorsumme  $J$  von Spin- und Bahndrehimpulsen.) Ein anderes Beispiel ist Ru mit „chemischer“  $4d^8$ -Konfiguration, aber das freie Atom hat als tiefste Konfiguration  $4d^65s^2$  und als tiefsten Zustand  $^5F_5-4d^75s^1$ .

Bahn- und Spinkopplungen in freien ungestörten Atomen sind für die hochauflösende Vakumspektroskopie wichtig. In chemischen Verbindungen wird die Bahnrotation in den Atomen aber durch Nachbaratome behindert. Für qualitative Bindungsdiskussionen sind die atomaren Drehimpulskopplungen weniger wichtig (außer bei sehr schweren Elementen, siehe Abschnitt 7). In der Chemie kommt es zunächst auf die stabilsten atomaren **Konfigurationsmittel** an. Das ist beim freien Ni-Atom  $3d^94s^1$  (Abbildung 3 links). Da aber das diffuse 4s-Rydberg-Orbital durch die Liganden eines gebundenen Ni-Atoms stark destabilisiert wird, spielt in der Chemie des neutralen Nickels  $d^{10}$  die Hauptrolle, mit ein wenig Beimischung von  $d^9s^1$  (Abbildung 3 rechts).

### 4.3. Konfigurationen, Terme und Zustände bei offenen Schalen

Ein folgenschweres Missverständnis im Falle offener Schalen ist die häufige Gleichsetzung von Konfiguration und Zustand. Ein lehrreiches Beispiel liefert das Ni-Atom (Abbildung 3). Wegen einer etwas komplexen Sachlage in der Vakuum-Atomspektroskopie geben die Verfasser von Chemielehrbüchern die chemisch irrelevante  $d^8s^2$ -Konfiguration (des Grundzustands des freien Atoms) statt der tatsächlichen  $3d^{10}$ -Hauptkonfiguration (des Elements in chemischen Substanzen) an.<sup>[31]</sup> Die folgende Detail-Erklärung (aus den 1930ern!)<sup>[33b]</sup> kann auch überschlagen werden.

Das energetisch tiefste **Konfigurationsmittel** des freien Ni-Atoms ist  $3d^94s^1$ . Wenn alle zehn Valenzelektronen in der energetisch tieferen 3d-Schale sind,  $3d^{10}$ , führt die starke zwischen elektronische d-d-Abstoßung zu einer um etwa 160 kJ mol<sup>-1</sup> (1.65 eV) höheren Energie. Auch die  $3d^84s^2$ -Konfiguration liefert eine um etwa 105 kJ mol<sup>-1</sup> (1.1 eV) höhere Energie, in diesem Fall dominiert die höhere Energie der 4s-Schale.<sup>[11,34]</sup>

Unterschiedliche Coulomb-Abstoßungen in den Singulett- und Triplett-**SL-Termen** der  $3d^94s^1$ -Konfiguration führen zu einer leichten Stabilisierung des  $^3D$ -Terms. (Der obere Index  $^3$  bezeichnet die Spinnmultiplizität  $M = 2S + 1$ , der Großbuchstabe D charakterisiert die Vektorsumme  $L$  der Bahndrehimpulse.) Die unterschiedliche Besetzung der fünf benachbarten Komponenten der 3d-Schale ( $d_{xy}, d_{xz}, \dots$ ) mit acht Elektronen liefert sehr unterschiedliche Abstoßungsenergien für die verschiedenen Terme der  $3d^84s^2$ -

## 5. Reihenfolge von Atomorbitalen

### 5.1. Über Orbitaldefinitionen

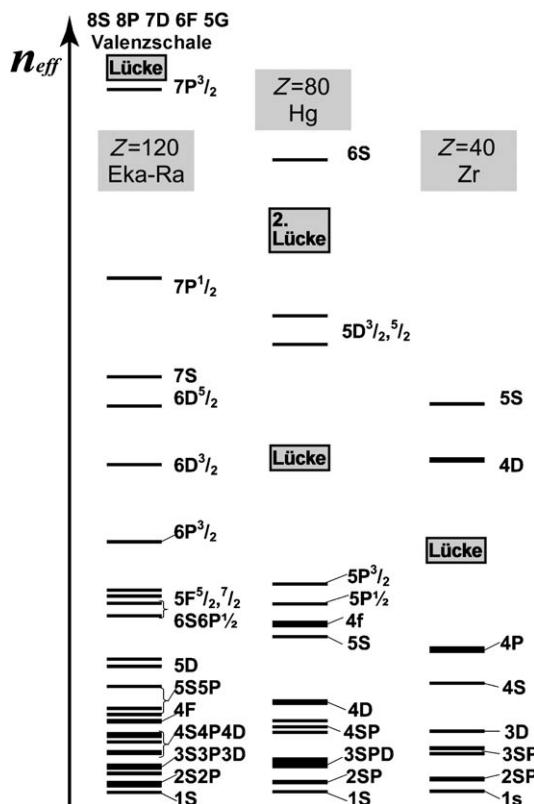
Die normale Chemie hat sich einen etwas schwammigen, aber recht nützlichen, qualitativen, halbklassischen Orbitalbegriff zurechtgelegt.<sup>[37]</sup> Die Quantentheorie hat eine ganze Reihe sauberer Definitionen für verschiedene, teils sogar messbare quantenmechanische Orbitaltypen im Rahmen mehr oder weniger genauerer Methoden parat.<sup>[38]</sup> Damit lassen sich die hier interessierenden Energieunterschiede durch Orbitalenergieabstände und komplizierte Terme aus Elektron-Elektron-Absto-

Bungsgenergien ausdrücken (direkte, Austausch- und Korrelationsterme).

In der allgemeinen Chemie brauchen wir etwas Zuverlässiges, aber Einfacheres: eine theoretisch wie empirisch begründete halbquantitative Faustregel zur Angabe der relevanten Valenzorbitale aller Atome in chemischen Verbindungen. Als Basis dienen molekulare AO-Populationsanalysen und die Bestimmung energiegünstiger atomarer Konfigurationen ohne Besetzung von in Molekülen destabilisierten Rydberg-Orbitalen. Beides ergibt eine konsistente AO-Reihenfolge für Chemiker, die von der Reihe in den Chemiebüchern abweicht. Einige wesentliche „Spitzfindigkeiten“ finden theoretisch interessierte Leser im Anhang.

## 5.2. Verschiedene AO-Reihenfolgen

In den meisten Chemielehrbüchern wird genau eine AO-Reihenfolge gemäß der Madelung-Regel [siehe unten Reihung (1M)] vermittelt. Abbildung 4



**Abbildung 4.** Gemittelte AO-Energien  $\varepsilon_{nlj}$ , umskaliert zu  $n_{eff} \sim Z / \sqrt{-\varepsilon_{nlj}}$ , für die drei freien Atome Zr ( $Z=40$ ), Hg ( $Z=80$ ) und Eka-Ra ( $Z=120$ ). Die relativistischen  $j$ -abhängigen Spin-Bahn-Aufspaltungen ( $p_{1/2}-p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}-d_{5/2}$ ,  $f_{5/2}-f_{7/2}$ ) müssen bei schweren Elementen berücksichtigt werden. Man beachte die Energielücken zwischen der oberen Atomrumpfschale ( $p^6$ ,  $p_{3/2}^4$  oder  $d_{5/2}^6$ ) und der Valenzschale (4d bei Zr, 6s bei Hg, 8s bei Eka-Ra).

zeigt AO-Energierihenfolgen  $\varepsilon_{nlj}$  für drei Z-Werte, welche aus Ionisationsenergien von Konfigurationsmitteln  $\Delta E$  rekonstruiert wurden.<sup>[11,33]</sup> Das Diagramm unterscheidet sich von Lehrbuch-Graphen. 1) Es enthält eine definierte Ordinatenskala. Wir tragen die effektive Quantenzahl  $n_{eff} \sim 1/\sqrt{-\varepsilon_{nlj}}$  auf, um einen ähnlichen Eindruck zu vermitteln wie die üblichen AO-Energie-Graphen. 2) Unser Diagramm zeigt unterschiedliche AO-Abfolgen.

Wir besprechen fünf prototypische Fälle (der Übersicht halber bei gemittelter Spin-Bahn-Aufspaltung und ohne Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl  $j$ ):

H-Atom :

$$\begin{aligned} 1s &\ll 2s \approx 2p \ll 3s \approx 3p \approx 3d \ll 4s \approx 4p \\ &\approx 4d \approx 4f \ll \dots \end{aligned} \quad (1H)$$

Tiefe Atomrumpf(“Core”)-Schalen :

$$\begin{aligned} 1s &\ll 2s < 2p \ll 3s < 3p < 3d \ll 4s < 4p \\ &< 4d < 4f \ll \dots \end{aligned} \quad (1C)$$

Valenz-Schalen :

$$1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p \ll 3d < 4s < 4p$$

$$\ll 4d < 5s < 5p \ll 4f < 5d < 6s < 6p$$

$$\ll 5f < 6d < 7s < 7p < 8s < \dots$$

(1V)

Alkali- und Erdalkali-Valenzschalen :

$$np \ll (n+1)s < \{(n+1)p, (n+2)s\} < nd$$

(1A)

Madelung-Regel in Lehrbüchern :

$$1s \ll 2s \ll 2p \ll 3s \ll 3p \ll 4s \ll 3d \ll 4p$$

$$< 5s \ll 4d < 5p < 6s \ll 4f < 5d < 6p$$

$$< 7s \ll 5f < 6d < \dots$$

(1M)

### 5.2.1. AO-Reihung im Wasserstoffatom

Die  $\varepsilon_{nlj}$ -Reihenfolge beim H-Atom ist  $1s < 2p_{1/2} \approx 2s \approx 2p_{3/2} < 3s$ . Ein vereinfachtes Modell<sup>[39]</sup> kann analytisch mit „Papier und Bleistift“ (d.h. ohne un durchsichtige Computerrechnungen oder Experimentaldaten-Verarbeitung) gelöst werden. Beim üblichen Modell hängen die  $\varepsilon$ -Werte nur noch von der Hauptquantenzahl  $n = n_r + l$  ab:  $\varepsilon_{nlj} = -(Z/n)^2 \text{Ry}$  ( $n_r$  und  $l$  = radiale und Drehimpuls-Quantenzahl,  $j = l \pm s$ ,  $s = 1/2$  = Spin-Quantenzahl,  $\text{Ry} = 1313 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

### 5.2.2. AO-Reihung in Atomrumpfen

Elektronen mit Drehimpuls werden durch die Zentrifugalkraft vom Kern weggezogen. In Mehrelektronenatomen mit positiv-anziehendem Kern der Ladung  $+Z$  und mit  $n$  negativ-abschirmenden Elektronen spürt ein Elektron mit größerem  $l$  nur die voll abgeschirmte Kernladung  $Z-n$ . Die  $\varepsilon$ -Energien werden mit kleinerem Drehimpulsquadrat  $\langle l^2 \rangle$  um so stabiler, je tiefer die AOs dann in den Rumpf zum Kern hin eindringen können. Die Regel für die  $\varepsilon$ -Reihung bei gegebenem  $n$  ist folglich:

$$ns < np \ll nd (\ll nf \ll ng) \lesssim \text{hy}. \quad (2)$$

2s liegt etwas unter 2p, 3s etwas unter 3p usw. 3p liegt schon etwas mehr unter 3d und 4p entsprechend unter 4d. 4d liegt noch weiter unter 4f (falls es genügend viele abschirmende Rumpf-

elektronen gibt). Alle AOs mit großem Drehimpuls liegen ganz außerhalb des Rumpfes und haben Wasserstoff-analoge  $\varepsilon$ -Werte „hy“. Die Rumpforbitalniveaus (aus Rechnungen oder aus Röntgen- und XUV-Spektren; siehe unten und links in Abbildung 4) sind nur durch die innersten Schalen von der vollen Kernanziehung abgeschirmt. Die relativen Absenkungen  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  gemäß Regel (2) sind nicht groß, es resultiert die Reihung (1C).

### 5.2.3. AO-Reihung in Valenzschalen

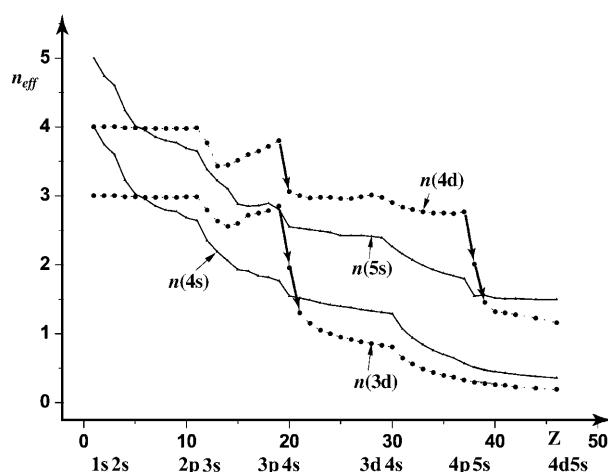
Die Absenkungen gemäß Regel (2) sind für die äußeren Valenzschalen relativ größer. Die normalen Reihungen in den Valenzschalen der meisten Elemente (aus UV/Vis-Spektren oder Rechnungen; siehe Abbildung 4, weiter oben) sind in Reihung (1V) zusammengefasst. Soweit also  $l$ -Werte in den Valenzschalen auftreten, gilt Regel (3). Dies ist die für die Chemie wichtigste Reihung.

$$np \ll (n-1)f < nd < (n+1)s < (n+1)p \ll \dots \quad (3)$$

### 5.2.4. Sonderfall der Gruppen 1 und 2

Die Abschirmeffekte nach Regel (2) steigen von den Übergangsmetallen zu den Erdalkali- und Alkalimetallen mit besonders großem Abschirmungsverhältnis von Rumpf-/Valenz-Elektronenzahl weiter an. Bei den leichteren Elementen rutscht das  $(n+1)s$ -, bei den schwereren auch das  $(n+1)p$ -Valenz-AO unter das  $nd$ -AO. Beim Kalium ist sogar  $5s < 3d$ .<sup>[33]</sup> Dies ist in Relation (1A) für die freien Atome der elektropositiven Elemente dargestellt.

Beim Einbau der Atome in Moleküle oder Festkörper verschiebt sich die Reihung von (1A) in Richtung auf (1V), wie in Abschnitt 4.2 erwähnt.<sup>[35, 41]</sup> Bei den Gruppen 1 und 2 ist die gut abgeschirmte  $nd$ -Schale noch vom ausgedehnten Rydberg-Typ. Mit steigender Kernladung „kollabiert“ sie energetisch und räumlich (Abbildung 5). Ab Gruppe 3 ist immer  $nd < (n+1)s$  gemäß Reihung (1V), besonders im Falle der Kationen. Übergangsmetallchemiker wissen das.



**Abbildung 5.** Kollaps der d-Orbitale bei freien neutralen Atomen am Beginn der Übergangsmetallreihe. Die Orbitalenergien  $\varepsilon$  sind durch  $n_{\text{eff}} \sim 1/\sqrt{-\varepsilon}$  dargestellt. .....: 3d und 4d, —: 4s und 5s.

### 5.2.5. AO-Reihung in Lehrbüchern

Schon vor der Erfindung der Quantenmechanik um 1925 konnten die einfachen UV/Vis-Spektren der freien Alkali- und Erdalkalimetallatome auf der Basis des Bohrschen Modells korrekt gedeutet werden.<sup>[33]</sup> Den atomaren Grundzuständen wurden die Konfigurationen  $ns^1$  und  $ns^2$  zugeordnet. Bald danach konnten auch die komplexen Spektren der freien, neutralen und ionisierten Übergangsmetallatome erklärt werden: d-AOs sind besetzt. Das Verständnis der Elektronenwechselwirkungen fand um 1930 Eingang in einige Chemielehrbücher.<sup>[34]</sup> Aber dann wurde die „vereinfachte Regel“ (1M) zur Beschreibung einer „Daten-Auswahl“ erfunden.<sup>[42]</sup> Sie drang in mehr und mehr Chemie- und sogar etliche Physikbücher ein, und dies, obwohl die Regel (1M) keineswegs die wesentlichen Befunde nach den Regeln (1C), (1V) und (1A) reproduzierte. Der Blick der Chemiker hatte sich unbewusst auf spektroskopische Details einiger freier neutraler Atome verengt.

Schon 1928 hatte Fermi<sup>[43]</sup> durch einfache numerische Handrechnungen mit seinem quantenstatistischen Atommodell unterschiedliche Besetzungsreihenfolgen von s-, p-, d- und f-Drehimpulszuständen erhalten. Tietz<sup>[44]</sup> fand eine einfache analytische Näherungsformel für das abgeschirmte Potential in Atomen. Damit konnte Ostrovsky<sup>[45]</sup> die  $(n+l)$ -Regel für den **Spezialfall ver-**

**schwindender Elektronegativität** einfacher begründen.

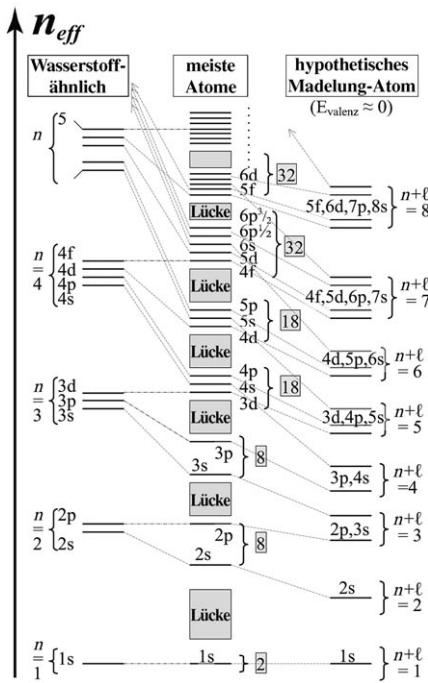
### 5.2.6. AO-Reihung in Molekülen

Die AO-Reihungen der beiden Grenzfälle – vereinfachtes H-Atom ohne abschirmende Rumpfelektronen [Reihung (1H)] und „Lehrbuch-Atom“ mit stark abgeschirmtem Kern [Reihung (1M)] – können fast rein-analytisch hergeleitet werden. Die tatsächlichen Reihungen in den Atomrumpfen [Reihung (1C)], in den Valenzschalen der meisten gebundenen Atome [Reihung (1V)] und in den Valenzschalen der stark elektropositiven Elemente [Reihung (1A)] können dann als Zwischenglieder qualitativ rationalisiert werden (Abbildung 6). Das war schon 1964 vorgeschlagen worden.<sup>[46b]</sup>

Die aus Spektren rekonstruierten AO-Schemata vieler freier Atome wurden seit den 1930ern quantentheoretisch bestätigt.<sup>[46a]</sup> Seit den 1970ern wurden auch theoretische AO-Schemata der experimentell noch nicht oder unzureichend studierten superschweren Elementen bekannt.<sup>[47]</sup> Diese Ergebnisse der letzten 80 Jahre dringen sehr zögerlich in die chemische und allgemeinere Literatur ein.

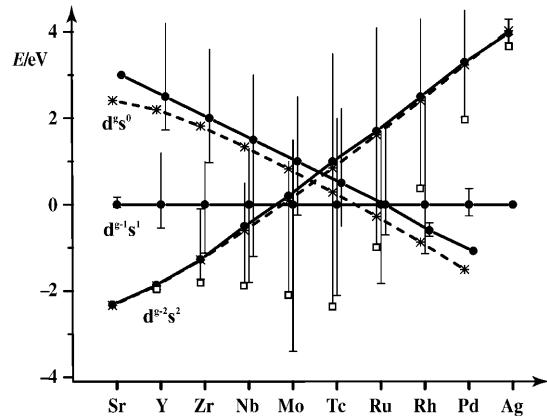
### 5.2.7. Sehr regelmäßige d,s-Schalen

Die aus Spektren wie quantenchemischen Rechnungen gewonnenen Energien der  $d^g$ -,  $d^{g-1}s^1$ - und  $d^{g-2}s^2$ -



**Abbildung 6.** Reihung (qualitativ) von AO-Niveaus,  $n_{\text{eff}} \approx 1/\sqrt{|\varepsilon_n|}$ . Links: Wasserstoffähnliche Reihe (1C) in Atomrumpfen,  $n_{\text{eff}} \approx n$ . Rechts: Madelung-Reihung (1M) für hypothetische „stark elektropositive“ Atome gemäß  $n_{\text{eff}} \approx n+l$ . Mitte: Standardreihung (1V) in den meisten atomaren Valenzschalen,  $n_{\text{eff}} \approx n-\delta$ , mit den fundamentalen Energielücken zwischen Atomrumpf und Valenzschale.

Konfigurationen der neutralen freien Atome der zweiten Reihe der Übergangselemente sind in Abbildung 7 dargestellt. Sie variieren ganz regelmäßig gemäß der systematischen Variation der Orbital- und der Zweielektronenabstoßungsenergien. Demgegenüber sind die großen Aufspaltungen der Konfigurationen in diverse Einzelzustände recht irregulär wegen der sehr spezifischen Bahn-Bahn- und Spin-Bahn-Kopplungen. Von den freien Atomen der insgesamt  $3 \times 9 = 27$  d-Elementen haben neun keine SLJ-Grundzustände mit Madelung-Konfiguration ( $d^{g-2}s^2$ ), und zwei (Ni, Nb) sind Grenzfälle. Die chemisch relevanten Konfigurationen der gebundenen d-Element-Atome  $Z^{q+}$  sind, wie schon gesagt, durchweg  $d^{g-q} s^0$ .



**Abbildung 7.** Konfigurationsenergien  $\Delta E$  (in  $eV = 96.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) der Atome Sr–Ag der 5. Periode für  $d^{g-2}s^2$  und  $d^{g-1}s^1$  relativ zu  $d^{g-1}s^1$ . -----: DFT-Rechnungen. ——: experimentell rekonstruiert.<sup>[11]</sup> Die Energieaufspaltungen der Einzelzustände der offenen ds-Schalen sind durch vertikale Linien gekennzeichnet; das untere Ende gibt die Grundzustandsenergie an. □: Tiefster Zustand der „Lehrbuch-Konfiguration“  $d^{g-2}s^2$ .

## 6. Der Grund von Periodizität und Periodenlängen

In Chemiebüchern fehlt eine überzeugende Begründung dafür, dass die Edelgase und die benachbarten p-Gruppen (15–17) und s-Gruppen (1 und 2) das Rückgrat des PSE bilden, und warum die vertikalen d-Gruppen empirisch weniger offensichtlich sind.

### 6.1. Wesentliche Energielücken zwischen Rumpf- und Valenzniveaus

Das Charakteristikum der tatsächlichen Valenz-AO-Schemata sind die Nähe von  $(n+1)s$ -,  $(n+1)p$ -,  $nd$ - (und womöglich  $(n-1)f$ -) Valenzniveaus und die großen Energiedifferenzen oberhalb der  $1s$ - und  $np$ -Rumpfniveaus ( $n=2–6$ ). Die gefüllten  $1s^2$ - und  $np^6$ -Schalen der Edelgasatome und der isoelektronischen Ionen der benachbarten Gruppen ( $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Ne$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ )<sup>[48]</sup> sind nicht nur energetisch vergleichsweise stabil, sondern auch schwach polarisierbar, da keine virtuellen AOs nahebei liegen. Genau deshalb sind die  $1s^2$ - und  $np^6$ -Schalen chemisch inaktiv und „hart“. Diese Regel endet wohl mit  $n=6$ , denn oberhalb von  $7p_{3/2}$  tritt keine große Lücke mehr auf. Es ist zweifelhaft, dass Eka-Rn noch eine „stabile Edelgasschale“ hat.<sup>[49]</sup>

Wenn aber in der Valenzschale wenig oberhalb vom  $ns$ - ein  $np$ -Niveau liegt (bei den Hauptgruppenelementen mit  $n \geq 2$ ) oder wenig oberhalb vom  $nd$

ein  $(n+1)s$  (bei den Übergangselementen mit  $n \geq 3$ ), dann sind gefüllte Schalen wie  $s^2$  (bei  $Na^-$ ,  $Mg$ ,  $Al^+$ ) oder  $d^{10}$  (bei  $Co^-$ ,  $Ni$ ,  $Cu^+$ ) nicht sonderlich inaktiv. Inert werden diese gefüllten Schalen erst mit steigender Kernladung.  $2s^2$  wird recht inaktiv ab  $O$ ,  $nd^{10}$  ab  $Zn$ ,  $Cd$  und  $Tl$  ( $Hg$  kann unter speziellen Bedingungen  $Hg^{IV}$ -Verbindungen bilden, der  $nd-(n+1)s$ -Abstand ist noch nicht groß genug).<sup>[50]</sup> Auch halbvolle Schalen sind nicht automatisch stabil, aber sie können durch Aufspaltung besonders stabile und instabile SLJ-Zustände ausbilden (siehe die vertikalen Linien für  $Nb-d^5$ ,  $Mo-d^5s$ ,  $Tc-d^5s^2$  in Abbildung 7). In chemischen Verbindungen sind aber andere halbschaleiche Besetzungen bevorzugt, bei oktaedrischer Koordination etwa  $d^3$  und  $d^8$ .

### 6.2. Horizontale Struktur des PSE

Die stabilen Edelgasschalen mit Energiedifferenzen darüber haben zwei wesentliche Konsequenzen. Die Vorgängerelemente haben valenzaktive p-Löcher und sind elektronegativ. Die Nachfolgerelemente haben leicht ionisierbare Elektronen und sind elektropositiv. Bei den Gruppen 14–18 resultieren Paarbindungen und einsame Paare, d.h. die Valenz- und Oxidationszahlen  $v$  variieren in Zweierschritten (bei Schwefel mit  $g=16$  ist  $v=6, 4, 2, 0, -2$ ). Bei den Gruppen 1 und folgend resultieren vornehmlich polare Bindungsverhältnisse mit Oxidationszahlen

in Einerschritten (bei Mangan mit  $g = 7$  ist  $v = 7, 6, \dots, 1, 0, -1$ ). Die maximalen und minimalen Valenzzahlen waren historisch ein wichtiges Kriterium für die Gruppeneinordnung der Elemente.<sup>[5,22]</sup>

Die Gruppen 3–11 sind zunächst durch ihren Abstand von den Edelgasen definiert, d.h. durch die Zahl der Valenzelektronen oberhalb eines  $p^6$ -Rumpfes. Der Energieaufwand für die Gesamtionisation eines Atoms steigt kubisch mit der Ionenladung, der Energiegewinn der ionischen (Gitter-)Bindung nur quadratisch. Das führt zu einem Stabilitäts optimum bei mittleren  $v$ -Werten um  $+3 \pm 2$ , in Abhängigkeit von Ionenradien und Polarisierbarkeiten. Die chemischen Eigenschaften der d-Elemente sind nicht so spezifisch unterschiedlich wie bei den Hauptgruppen, um eine empirische Gruppeneinordnung eindeutig festzulegen.

Die starken Eigenschaftssänderungen vor und nach den Edelgasen, etwa die Spitzen im Graph der Atomvolumina bei den Alkalimetallen,<sup>[22b]</sup> waren entscheidend für die Akzeptanz des Periodizitätskonzepts. Andererseits waren „sanfte“ Eigenschaftsvariationen besonders willkommen. Während in der ersten Hauptgruppentafel Lothar Meyers<sup>[22a]</sup> Halogene und Alkalimetalle noch in der Mitte standen, wurde die „PSE-Spirale“ schon früh zwischen eben diesen Gruppen aufgeschnitten, sodass sie in üblichen Periodentafeln an entgegengesetzten Rändern stehen.

### 6.3. Vertikale Periodizität

Wohlbekannt ist die Lanthanoidenkontraktion<sup>[51,52]</sup> nach der erstmaligen Besetzung einer f-Schale in Periode 6 und das nicht-lanthanoidische Verhalten der frühen Actinoiden in der darunterstehenden Reihe. Eine ähnliche Situation wird nach der ersten d-Schale in Periode 4 beobachtet. Das spezifische Verhalten der schwereren d- und p-Elemente wird mit einer Scandiden- oder Übergangsmetallkontraktion verknüpft. Eine besonders auffällige Chemie verursacht die erste p-Schale in Periode 2. Unten erklären und betonen wir die Anomalien der hypothetischen Periode 8.

Diese „sekundäre“ Doppelschritt-periodizität wird in der empirischen Chemie mindestens seit 1915 diskutiert.<sup>[53]</sup> Inzwischen gibt es quantenchemische Begründungen.<sup>[54]</sup> Atomare  $l$ - (bzw.  $lj$ )-Schalen unterliegen dem Anziehungspotential  $V_a$  des abgeschirmten Kerns. Die Kinetik der Elektronen wird von Heisenbergscher Unschärfe und Pauli-Verbot bestimmt. Ist im Rumpf eine  $l$ -Schale besetzt, wirkt das Pauli-Prinzip auf weitere  $l$ -Schalen wie ein abstoßendes „Pseudopotential“  $V_p$ . Die je ersten  $l$ -Schalen ( $1s, 2p, 3d, 4f$ ) „fühlen“ nur  $V_c$ , sie sind vergleichsweise kompakt. Weitere  $l$ -Schalen ( $ns$  mit  $n \geq 2$ ,  $np$  mit  $n \geq 3$  usw.) fühlen  $V_a + V_p$ . Sie sind ausgedehnter, die entsprechenden kanonischen AO's haben zusätzliche sphärische Knotenflächen. Daher gilt räumlich  $2p \geq 2s$ , aber  $np > ns$  für  $n > 2$ . Die Elemente in der Mitte der Kohlenstoffperiode zeigen ausgeprägte s-p-Hybridisierung, während bei den schwereren Hauptgruppenelementen diese Tendenz weniger ausgeprägt ist. Ebenso ist räumlich  $3d \geq 3p$ , aber  $nd > np$  für  $n > 3$ . Viele Komplexe der ersten Übergangsreihe bilden nur schwache d-Kovalenzen mit High-Spin-Grundzuständen, während die schwereren Übergangsmetallkomplexe kovalenter und vom Low-Spin-Typ sind.

## 7. Superschwere Elemente – Ende des Periodensystems?

Einzelatome fast aller Elemente bis  $Z = 118$  (Eka-Rn, „Moscowium“) wurden bis jetzt synthetisiert.<sup>[55]</sup> Verlässliche chemische Kenntnisse bis  $Z = 108$  (Eka-Os, Hassium,  $g = 8$ ) beruhen wesentlich auf theoretisch-experimenteller Zusammenarbeit.<sup>[3i,47a,56]</sup> Chemische Informationen über die noch schwereren Elemente stammen aus relativistischen Ab-initio-Rechnungen.<sup>[47,49]</sup>

Die chemischen Trends in **Reihe 7** folgen den vorigen Reihen nicht immer detailgetreu.<sup>[3i]</sup> Die relativen relativistischen Korrekturen  $\Delta_{\text{rel}}X/X$  steigen ungefähr wie  $Z^2$  an, d.h. von Periode zu Periode um Faktoren 2 bis 4. Die energetischen und räumlichen Spin-Bahn-Aufspaltungen ( $7p_{1/2} - 7p_{3/2}$ ,  $6d_{3/2} - 6d_{5/2}$ ,  $5f_{5/2} - 5f_{7/2}$ ) werden dominant (Abbildung 4). Das Winkelverhalten der AO's und Hybride ändert sich. Zum Beispiel

hat ein  $p_{1/2}$ -AO eine kugelsymmetrische Elektronendichte. s- und  $p_{1/2}$ -AOs sind relativistisch stabilisiert, d- und f-AOs destabilisiert. Die abgeschlossenen Konfigurationen  $6d^{10}7s^2$  von Eka-Hg und  $6d^{10}7s^27p_{1/2}^2$  von Eka-Pb werden als „edler“ berechnet als chemisch erwartet. Umgekehrt ist Eka-Rn ( $7s^{27}p_{1/2}^{27}p_{3/2}^4$ ) quantenchemisch aktiver als Xe und Rn, es ist kein Edelgas mehr, sondern ein reaktives Kondensat.<sup>[47,49,56–58]</sup>

Quantenchemisch ist der vollständige Zusammenbruch der chemischen Systematik ab **Periode 8** zu erwarten. Mit steigender Hauptquantenzahl verkleinern sich die AO-Energieabstände, die Zustandsdichte in der Valenzschale steigt beträchtlich, es gibt keine ausgeprägte Lücke mehr oberhalb der gefüllten p-Schale. Die Reihung der Valenzniveaus  $8p_{1/2}, 8p_{3/2}, 7d_{3/2}, 7d_{5/2}, 6f_{5/2}, 6f_{7/2}, 5g_{7/2}$  und  $5g_{9/2}$  variiert in einer ganz außergewöhnlichen Weise mit Kernladung, Ionenladung und der Besetzung all der anderen benachbarten Niveaus.<sup>[60]</sup> Neben den 7d- und 6f-Schalen kollabieren auch die 5g-Schalen durch die Valenzschale in den Atomrumpfhinein. Eine g-Besetzung macht sich aber in chemischen Verbindungen erst ab ca.  $Z = 125$  bemerkbar, entgegen der Madelung-Regel nicht schon bei  $Z = 121$  (Eka-Ac).<sup>[60]</sup> Die relativistisch-quantentheoretischen Einsichten<sup>[47,59]</sup> lassen eine „Neue Chemie“ erwarten. Die Erfolge bei der Synthese schwerer Kerne haben Spekulationen über Periodentafeln bis  $Z = 200$  oder gar  $> 1000$  ausgelöst, allerdings unter Vernachlässigung aller quantenchemischen Erfahrung, vielmehr nach der schon nichtrelativistisch fehler- und zweifelhaften empirischen Madelung-Regel.<sup>[61]</sup>

## 8. Resümee

Die erfolgreiche Ordnung der Elemente auf chemisch-empirischer, nicht-atomistischer Basis begann vor knapp anderthalb Jahrhunderten. Die Grundprinzipien des mathematisierbaren Teils der Chemie sind, wie von Dirac vor über einem dreiviertel Jahrhundert formuliert,<sup>[62]</sup> in der Quantenmechanik kodifiziert. Aber erst in den letzten Jahren wurde ein reduktionistischer Verständnisgewinn auf kombinierter atomistisch-quantenchemischer, makroskopisch-

statistischer Basis erreicht. Die Charakteristika des PSE konnten herausarbeitet und rationalisiert werden. Wie die Chemie insgesamt, so beinhaltet auch das PSE im speziellen quantitative Konzepte und wohldefinierte Beziehungen wie auch „typisch chemische“ Begriffe, die sich nicht ohne weiteres physikalisieren lassen. Chemie ist mehr als eine rein empirische Lehre und auch mehr als ein ungenügend entwickelter Teil der Physik.

Das Wort „Element“ repräsentiert verschiedene Begriffe: auf makroskopischem Niveau den elementaren „einfachen“ Stoff sowie das „abstrakte“ Element in sich wandelnden Stoffen;<sup>[10]</sup> auf mikroskopischem Niveau die gebundenen Atome in chemischen Stoffen und das freie Atom im physikalischen Vakuum. Historisch wurden die Periodentafeln als nützliche Ordnungsschemata für die abstrakten Elemente erschaffen. Heutzutage wird oft nicht begrifflich klar zwischen Periodentafeln der chemischen Elemente (für Chemiker), der elementaren Stoffe (für Materialkundler) und der freien Atome (für Atomspektroskopiker) unterschieden (eine Ausnahme siehe Lit. [28]).

Es gibt Dutzende Definitionen für „Atome in Molekülen“, entsprechend sind die atomaren Eigenschaften (z.B. die Ladungen<sup>[8]</sup> oder Radien) etwas unterschiedlich. Gebundene Atome eines Elements unterscheiden sich auch wegen unterschiedlicher Bindungssituationen. Aber insgesamt unterscheiden sie sich sehr viel mehr von den Vakuum-Atomen,<sup>[63]</sup> besonders im Falle der Übergangselemente.

Chemische Elemente und ihre Atome sind durch *eine* physikalische Primäreigenschaft definiert, die Kernladung  $Z_i$ .  $Z_i$  legt die *eine* „chemische Primäreigenschaft“ fest, die Valenzelektronenkonfiguration der gebundenen Atome,  $VK_i$ . Eine lineare Reihung nach den  $Z_i$  offenbart mehr oder weniger scharfe Quasiperiodizitäten bei einer Vielzahl von empirisch-chemischen Eigenschaften. In der allgemeinen Chemie können diese Trends mittels der  $VK$  rationalisiert werden. In der Quantenchemie können die Eigenschaften aus den  $Z$  numerisch berechnet werden (in komplizierten Fällen allerdings unpraktikabel). Für Kinetik, Thermodynamik, Stöchiometrie und Rotations-

Schwingungs-Spektroskopie benötigt man noch die isotopen Atomgewichte  $A_{ij}$  und ihre Häufigkeiten. Die chemischen Elementeigenschaften hängen also nicht nur von  $Z$ , sondern auch von unserer kosmologischen und geochemischen Geschichte ab.

Die Vielfalt der chemischen Eigenschaften lässt sich grob genähert auf eine gute Handvoll linear unabhängiger, so genannter Hauptfaktoren der Elemente reduzieren. Sie stellen die sekundären Grundeigenschaften der Elemente dar, zusätzlich zu  $Z$ ,  $VK$  und  $A$ . Homologe  $VKs$  machen die vertikalen Elementengruppen zu „natürlichen Arten“.<sup>[3q]</sup>

Elementetabellen und Periodentafeln zeigen oft „Elektronenkonfigurationen der Elemente“, die sich aber auf die Grundzustände freier Atome beziehen. Bei den d-Elementen unterscheiden sie sich von den chemisch dominanten  $VK$  gebundener Atome. Vier Punkte sind wichtig. 1) Bei offenen Schalen kann sich die gemittelte Grundkonfiguration von der Konfiguration des Grundzustands unterscheiden. 2) Ausgedehnte Rydberg-Orbitale, so die  $(n+1)s$ -AOs der d-Elemente, werden in Verbindungen oft destabilisiert und spielen in der Chemie kaum eine Rolle. 3) Auch wenn in freien Übergangsmetallatomen  $Z$  oder  $Z^+$  das  $(n+1)s$ -AO ein- oder zweifach besetzt ist, liegen die  $nd$ -AOs im Allgemeinen doch energetisch günstiger, insbesondere überlappen sie besser bei koordinativen Bindungen. 4) Die AO-Besetzungsreihenfolge kann sich bei Ionen eines Elements ( $Z^{q+}$ ,  $Z^{(q-1)+}$ , ...) von der Reihung bei Neutralatomen benachbarter Elemente ( $Z$ ,  $Z+1$ , ...) unterscheiden. Unabhängig von den Konfigurationsangaben in Tabellen sind die dominanten  $VK$  in Verbindungen der Elemente der Gruppen  $g \in [3,10]$  bei Ladung  $q+$  immer  $d^{g-q} s^0$ .

Die Ähnlichkeiten unter den Elementen bilden ein komplexes Netzwerk. Drei Kriterien legen eine Periodentafel fest. Die Wahl der Kernladung zur Definition des Elements und zum ersten Ordnungsprinzip ist heutzutage unstrittig, trotz der großen Unterschiede von H, D und T und der Ähnlichkeiten einiger Seltener Erden. Die besonders auffälligen Variationen vieler chemischer Eigenschaften bei den Elementen

vor und nach den Edelgasen erzeugen alternativlos das Periodizitätsrückgrat des Elementesystems. Aber die als besonders wichtig erwählten chemischen Eigenschaften und das individuell bevorzugte Layout bestimmen die Projektion des vielfach zusammenhängenden PSE auf eine orthogonale Tafel in interessens- und ästhetikgeleiteter Weise – zum Beispiel ob man He über Be oder Ne,<sup>[3o]</sup> Al über Sc oder Ga, Y über La oder Lu, Hf über Th oder Rf anordnet usw. Ausgewählte vertikale Zusammenhänge werden dabei betont. Die IUPAC orientiert unsere Sichtweise durch Empfehlung der heutigen Standardtafel.<sup>[51]</sup>

Die energetische AO-Reihenfolge ist nicht universell. Realistische Reihungen liegen zwischen den zwei einfachen Grenzfällen des Wasserstoff-Atoms (1H) und der Madelung-Regel (1M). Tief im Rumpf schwerer Atome (Röntgenspektren) findet man eine Hähnliche Reihung (1C). In den Valenzschalen der Alkali- und Erdalkalimetalle findet man die von der Madelung-Regel nur etwas verschiedene Reihung (1A). Die Valenzschalen aller anderen Atome weisen die mittlere Reihung (1V) auf. Ein realistischer Chemiedozent wird also im Grundstudium die Reihung (1V) lehren, als empirischen Befund zwischen den beiden Lehrbuch-Modellen. Bei den Gruppen 1 und 2 wäre  $(n+1)s < nd$  als Sonderfall zu erwähnen.

Gefüllte Schalen sind chemisch inaktiv, aber nur wenn sie durch eine große Energietücke von höheren Schalen getrennt sind.<sup>[64]</sup> Gemäß Reihung (1V) trifft dies für  $1s^2$  (He) und  $np^6$  ( $n=2$  bis etwa 6, Ne–Rn) zu. Aus experimenteller wie quantenchemischer und spektroskopischer Sicht ist He nicht mit den Gruppen 2 und 12 mit quasi-offenen  $(sp)^2$ -Schalen verwandt.<sup>[30o]</sup> Die  $ns^2$ - und  $nd^{10}$ -Schalen werden erst bei je höherem  $Z$  inert.

Die Periodizität wegen der Sonderstellung der  $np^6$ -Schalen ( $n=2-6$ ) kommt für  $Z$  etwas oberhalb von 100 an ihr Ende. Eka-Rn ( $Z=118$ ) ist kein Edelgas mehr. Während Mendelejew zuverlässige Voraussagen über Sc, Ga und Ge durch rein empirische Interpolation gewinnen konnte, bedarf die Extrapolation in den Bereich der superschweren Elemente hinein der relativ-

vistisch-quantenchemischen Absicherung. Übrigens werden die Kernlebensdauern am Ende der 7. Periode so kurz, dass nur intermediäre Einzelmoleküle und keine kondensierten Phasen mehr existieren können. Das PSE scheint mit Reihe 7 im wesentlichen komplett.

Zwar hat die  $(n+l)$ -Regel in der Chemie kaum eine Bedeutung. Da sie aber in allen Lehrbüchern auftaucht und durchweg von Lehrenden wie Lernenden absorbiert wird, wird sie nur langsam aussterben. Nur wenige Chemiker benötigen korrekte Kenntnisse über die Elektronenstruktur der Übergangselemente; ihre Umerziehung in höheren Semestern erweist sich als nicht so schwierig. Alle anderen wird die  $(n+l)$ -Regel in ihrer Laufbahn nicht tangieren. Daher schadet sie auch nicht, wie manche Kollegen argumentieren. Das tradierte chemische Lehrgebäude bildet allerdings den Ausgangspunkt philosophischer Diskurse zur Chemie. Auf unkorrekter Basis sind schiefen Schlussfolgerungen dann unvermeidlich.<sup>[3b,i,j,l,p,q,t,u,v]</sup> Das Beispiel des PSE zeigt zweierlei: „Fakten“ und „Wahrheit“ sind auch in harten Wissenschaften nicht so eindeutig. Und die Kommunikation zwischen Chemikern, Didaktikern und Philosophen kann der Chemie helfen, innerwissenschaftliche Probleme zu erkennen und diese dann besser auf- und abzuklären. Unter diesem Blickwinkel ist das neue Buch von Scerri sehr hilfreich.<sup>[3q,65]</sup>

## Anhang: Anmerkungen zu Orbitalen und Ionisierungspotentialen

Es ist bequem, Daten wie angegeben mitzuteilen, etwa aus leicht zugänglichen atom-vakuumspektroskopischen Zusammenstellungen.<sup>[33]</sup> Die ersten Ionisationspotentiale ( $IP_s$ ) sind die Energiedifferenzen der Grundzustände der freien Neutralatome und der freien Kationen, für Vanadin z. B.  $IP[V^0(4F_{3/2} - 3d^34s^2) \rightarrow V^{1+}(5D_0 - 3d^4)]$ . Diese spektroskopische Größe ist recht komplex und hängt von d-d-, d-s- und Spin-Bahn-Kopplungen ab. Für die Chemie sind eher Energiedifferenzen chemisch relevanter Konfigurationsmittel interessant wie  $\Delta E[V^0(3d^5) \rightarrow V^{1+}(3d^4)]$  und  $\Delta E[V^{1+}(3d^4) \rightarrow V^{2+}(3d^3)]$ .

Die Energien von Hartree-Fock-Orbitalen des „kanonischen“ Typs approximieren nach dem Theorem von Koopmans die Energien von Ionisierungsprozessen,  $-\varepsilon \approx IP$  oder  $\Delta E$ . Allerdings gilt das Theorem in dieser einfachen Form für abgeschlossene bzw. gleichmäßig besetzte Schalen und unter der Voraussetzung, dass keine Reorganisation der Konfigurationen nach Ionisation stattfindet. Aber die meisten Atome haben offene Schalen und bei den Übergangsmetallen sind Umordnungen der Konfigurationen nicht ungewöhnlich (siehe im Abschnitt 4.1 bei Y oder V). Jedenfalls erfordert ein gemittelter Orbitalsatz zur Beschreibung mehrerer Zustände verwickelte Zweielektronen-Energiekorrekturen.<sup>[11,34]</sup>

Die typischen atomaren Z-IP-Grafen zeigen ausgeprägte Irregularitäten genau bei den Elementen, denen üblicherweise eine irreguläre Referenzkonfiguration zugeordnet wird. In der Reihe Ca-Zn mit  $d^{8-2}s^2$ -Referenzkonfiguration treten Spitzen bei Cr und Cu auf, wo  $d^{8-1}s^1$  als Referenz gewählt wurde.<sup>[40]</sup> Nur bei den Lanthanoiden sind die Grundzustände der freien Atomionen auch chemisch relevant, da die tief innen im Atomrumpf liegende f-Schale von den Liganden kaum beeinflusst wird.

Ein adäquat gemittelter Satz von (experimentell oder computerchemisch hergeleiteten)  $\Delta E$ -Werten kann benutzt werden, um ein mittleres AO-Schema so zu konstruieren, das die chemisch relevanten Elektronenkonfigurationen der Elemente in Verbindungen auf der Basis der vereinfachten Aufbauregel reproduziert werden. Die atomaren Konfigurationsenergien variieren ganz systematisch (Abbildung 7). Für chemische Zwecke müssen die Rydberg-s-Niveaus der freien Atome aber „korrigiert“ werden.

Eingegangen am 20. Februar 2008,  
veränderte Fassung am 24. August 2008  
Online veröffentlicht am 10. Februar 2009

A. Krapp, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 15; c) J. Van Brakel, *Philosophy of Chemistry*, Leuven University Press, Leuven, **2000**.

- [2] E. G. Mazurs, *Graphic Representations of the Periodic System During One Hundred Years*, University of Alabama Press, Tuscaloosa, **1974**.
- [3] Einige Bücher und Broschüren seit 2000: a) P. Strathern, *Mendeleev's Dream: The Quest for the Elements*, Hamish Hamilton, London, **2000**; b) *Found. Chem.* **2001**, 3(2); c) R. M. Cahn, *Philosophische und historische Aspekte des Periodensystems der chemischen Elemente*, Hyle, Karlsruhe, **2002**, <http://www.hyle.org/publications/books/cahncahn.pdf>; d) S. Hofmann, *On beyond Uranium: Journey to the End of the Periodic Table*, Taylor & Francis, London, **2002**; e) R. Morris, *The Last Sorcerers: The Path from Alchemy to the Periodic Table*, Henry Press, Washington, **2003**; f) *J. Chem. Educ.* **2003**, 80(8); g) *Chem. Eng. News* **2003**, 81(36); h) M. D. Gordin, *A Well-Ordered Thing: Dmitrii Mendeleev and the Shadow of the Periodic Table*, Basic Books, New York, **2004**; i) *The Periodic Table: Into the 21st Century* (Hrsg.: D. H. Rouvray, R. B. King), Research Studies Press, Baldock, **2004**; j) J. C. A. Boeyens, *New Theories for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2005**; k) E. Fluck, *Periodic Table of the Elements*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; l) *The Mathematics of the Periodic Table* (Hrsg.: D. H. Rouvray, R. B. King), Nova Science, New York, **2006**; m) A. Ede, *The Chemical Element. A Historical Perspective*, Greenwood, Westport, **2006**; n) M. A. Beckett, A. W. G. Platt, *The Periodic Table at a Glance*, Blackwell, Oxford, **2006**; o) H. Bent, *New Ideas in Chemistry from Fresh Energy for the Periodic Law*, AuthorHouse, Bloomington, **2006**; siehe auch: H. A. Bent, F. Weinhold, *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 1145–1146; p) *Found. Chem.* **2007**, 9(2&3); q) E. R. Scerri, *The Periodic Table. Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, Oxford, **2007**; r) E. Fluck, K. G. Heumann, *The Ultimate Periodic Table: Look, Think, Learn*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; s) H. J. Quadbeck-Seeger, *The Periodic Table through History: Who Charted the Elements?*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; t) M. Niaz, *Teaching General Chemistry: A History and Philosophy of Science Approach*, Nova Science, New York, **2007**; u) J. C. A. Boeyens, D. C. Levendis, *Number Theory and the Periodicity of Matter*, Springer, Dordrecht, **2008**; v) E. R. Scerri, *Collected Papers on Philosophy of Chemistry*, World Scientific, Singapore, **2008**; w) S. Álvarez, J.

- Sales, M. Seco, *L'ordre dels elements abans i després de Mendeléiev*, Universitat de Barcelona, Química Inorgànica, 2007, <http://www.bib.ub.edu/evirtuals/mendeleiev/1024.html>.
- [4] M. D. Gordin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2814–2821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2758–2765.
- [5] J. W. Van Spronsen, *The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years*, Elsevier, Amsterdam, 1969.
- [6] L. Fleck, *Entstehung und Entwicklung einer wissenschaftlichen Tatsache*, Schwabe, Basel, 1935; kommentiert von L. Schäfer, T. Schnelle, Suhrkamp, Frankfurt, 1980; *The Genesis and Development of a Scientific Fact* (Hrsg.: T. J. Trenn, T. K. Merton), University of Chicago Press, Chicago, 1979.
- [7] L. B. Baron Guyton de Morveau, A. L. de Lavoisier, C. L. Comte de Berthollet, A. F. Comte de Fourcroy, J. H. Hassenfratz, P. A. Adet, *Méthode de Nomenclature Chimique*, Cuchet, Paris, 1787; *Methode der chemischen Nomenklatur für das antiphilistische System*, Wappler, Wien, 1793; *A New Nomenclature of Chemistry*, Johnson, London, 1794.
- [8] J. Meister, W. H. E. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8245–8252; zit. Lit. und speziell den Anhang.
- [9] a) G. Restrepo, L. Pachón, *Found. Chem.* **2007**, *9*, 189–214; G. Restrepo, E. J. Llanos, H. Mesa, *J. Math. Chem.* **2006**, *39*, 401–416; G. Restrepo, H. Mesa, E. J. Llanos, J. L. Villaveces, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 68–75, zit. Lit.; b) P. H. A. Sneath, *Found. Chem.* **2000**, *2*, 237–263; c) N. N. Khramov, S. A. Bartenev, G. S. Markov, V. N. Romanovskij, V. G. Khlopin in *The Mathematics of the Periodic Table* (Hrsg.: D. H. Rouvray, R. B. King), Nova Science, New York, 2006, S. 32–49; d) J. E. Reynolds, *J. Chem. Soc. Trans.* **1902**, *81*, 612–620.
- [10] a) D. I. Mendeleeff, *Grundlagen der Chemie*, Ricker, St. Petersburg, 1891; D. Mendeleeff, *The Principles of Chemistry*, Longmans, Green, London, 1891, russ. Erstausgabe: St. Petersburg, 1871; b) F. A. Paneth, *Schr. Koenigsb. Gelehrten Ges. Naturwiss. Kl.* **1931**, *4*; übersetzt ins Englische von H. R. Paneth, *Br. J. Philos. Sci.* **1962**, *13*, 1–14; H. R. Paneth, *Br. J. Philos. Sci.* **1962**, *13*, 144–160; H. R. Paneth, *Found. Chem.* **2003**, *5*, 113–145; c) E. R. Scerri, *HYLE* **2005**, *11*, 127–145, zit. Lit.
- [11] S. G. Wang, Y. X. Qiu, H. Fang, W. H. E. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4101–4114.
- [12] a) W. H. E. Schwarz, S. G. Wang, *Chim. Didact.* **2007**, *33*, 49–87; b) W. H. E. Schwarz, *Found. Chem.* **2007**, *9*, 139–188; c) W. H. E. Schwarz in *Fundamental World of Quantum Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: E. J. Brändas, E. S. Kryachko), Springer, Heidelberg, 2004, S. 645–669.
- [13] L. Gmelin, *Handbuch der Chemie, Bd. 1*, Karl Winter, Heidelberg, 1843.
- [14] W. Odling, *Philos. Mag.* **1857**, *13*, 423; W. Odling, *Philos. Mag.* **1857**, *13*, 480.
- [15] G. W. Rayner-Canham in *The Periodic Table: Into the 21st Century* (Hrsg.: D. H. Rouvray, R. B. King), Research Studies Press, Baldock, 2004, S. 161–187; G. W. Rayner-Canham, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1053–1056.
- [16] D. J. Klein, *MATCH* **2000**, *42*, 7–21; D. J. Klein, D. Babic, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, *37*, 656–671; D. J. Klein, *J. Math. Chem.* **1995**, *18*, 321–348.
- [17] J. W. Döbereiner, *Ann. Phys.* **1817**, *56*, 331–334; J. W. Döbereiner, *Ann. Phys.* **1817**, *57*, 435–438; J. W. Döbereiner, *Poggendorff's Ann. Phys.* **1829**, *15*, 301–307.
- [18] „Theoriebeladenheit“ ist der Terminus technicus der Wissenschaftstheorie für das Faktum, dass jede aus Beobachtungen gewonnene Aussage vom theoretischen Hintergrund beeinflusst und mittels theoretischer Konzepte rekonstruiert ist. Es gibt keine theoriefreien Beobachtungsdaten.
- [19] S. Cannizzaro, *Nuovo Cimento* **1858**, *7*, 321–366; Anonymous, *Chem. News* **1860**, *2*, 226.
- [20] H. G. J. Moseley, *Philos. Mag.* **1913**, *26*, 1025–1034; H. G. J. Moseley, *Philos. Mag.* **1914**, *27*, 703–713.
- [21] A. E. Béguyer de Chancourtois, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1862**, *54*, 757; A. E. Béguyer de Chancourtois, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1862**, *54*, 840; A. E. Béguyer de Chancourtois, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1862**, *54*, 967; siehe auch: G. Hinrichs, *Programm der Atommechanik*, Iowa City, 1867.
- [22] a) L. Meyer, *Die Modernen Theorien der Chemie*, Maruschke & Berndt, Breslau, 1864 (Historiker zitieren das deutsche Lehrbuch von 1864 gern als unveröffentlichte Quelle, weil das Manuskript schon 1862 vorlag); b) *Ann. Chem.* **1870**, *7(Suppl.)*, 354–364.
- [23] J. A. R. Newlands, *Chem. News* **1864**, *10*, 94; J. A. R. Newlands, *Chem. News* **1865**, *12*, 83.
- [24] D. Mendelejev, *Zh. Russ. Khim. O-va* **1869**, *1*, 60; D. Mendelejev, *Z. Chem.* **1869**, *5*, 405; D. Mendelejev, *J. Prakt. Chem.* **1869**, *106*, 251.
- [25] a) T. E. Karakasidis, D. N. Georgiou, *Soft Comput.* **2004**, *8*, 231–236; b) X. Z. Zhou, K. H. Wei, G. Q. Chen, Z. X. Fan, J. J. Zhan, *Jisuanji Yu Yingyong Huaxue* **2000**, *17*, 167–168 (*Computers and Applied Chemistry China*).
- [26] a) H. Tokutaka, K. Obu-Cann, K. Fujimura, Y. Ikeda, K. Yoshihara, *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34*, 610–614; b) K. Chen, W. H. E. Schwarz, **2006**, unveröffentlicht; siehe auch Lit. [9a].
- [27] E. Longman, <http://www.ww2poster.co.uk/artists/Longman.htm>; P. J. Stewart, *Found. Chem.* **2007**, *9*, 235–245.
- [28] a) M. R. Leach, [http://www.metasythesis.com/webbook/34\\_qn/qn\\_to\\_pt.html](http://www.metasythesis.com/webbook/34_qn/qn_to_pt.html), und folgende Web-Seiten; b) <http://images.google.de/images?q=Periodic+table+of+atoms>.
- [29] G. Katz, *Chem. Educ.* **2001**, *6*, 324–332.
- [30] a) L. J. Sacks, *Found. Chem.* **2006**, *8*, 31–35; M. W. Cronyn, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 947–951; b) O. Novaro, *Found. Chem.* **2008**, *10*, 3–12; c) W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 952–961.
- [31] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774, speziell Abschnitt III, S. 720 ff., zit. Lit.; M. Atanasov, C. A. Daul, E. P. Fowe, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 925–963.
- [32] J. R. Rydberg, *Kungl. Vetens. Akad. Handl.* **1890**, *23*, 1–155; A. B. F. Duncan, *Rydberg Series in Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, 1971; *Molecular Applications of Quantum Defect Theory* (Hrsg.: C. Jungen), IOP, Bristol, 1996. Eine Serie von Rydberg-Orbitalen wird mit  $n\ell(j)$  indiziert. Die Orbitalenergien sind recht genau  $\epsilon = -Ry/(n-\delta_{\ell(j)})^2$  mit  $\ell(j)$ -abhängigem Quantendefekt  $\delta$ . Die Orbitalradien steigen mit  $a_0(n-a_{\ell(j)})^2$  an. Nichts mit diesem Rydberg-Begriff hat der von Weinhold eingeführte Basisfunktionsrest einer NBO-Analyse zu tun, der als NBO-Rydberg bezeichnet wird: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [33] a) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels as Derived from the Analyses of Optical Spectra*, 3 Bde., U.S. Government Printing Office, Washington, 1949, 1952, 1958; siehe auch: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents-atomic.html>; b) E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, University Press, Cambridge, 1935.
- [34] a) T. L. Meek, L. C. Allen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 362–364; J. B. Mann, T. J. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5132–5137; b) M. P. Melrose, E. R. Scerri, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 498; c) L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, D. Devoghel, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 469–471; L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, D. Devoghel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1805–1813; d) F. L. Pilar, *J. Chem. Educ.* **1978**, *68*, 122–126; e) J. L. Bills, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 589–593; f) H. Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 1. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig,

- Leipzig, **1931–1932**, 13. Aufl. **1973**; *Treatise on Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1956**.
- [35] S. H. Patil, K. D. Sen, Y. P. Varshni, *Can. J. Phys.* **2005**, *83*, 919–928; V. K. Dolmatov, J. P. Connerade, A. P. Lakshmi, S. T. Manson, *Surf. Rev. Lett.* **2002**, *9*, 39–43; J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi, *J. Phys. B* **2000**, *33*, 251–264.
- [36] L. von Szentpály, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11945–11949.
- [37] a) O. Lombardi, M. Labarca, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 187–192; b) M. Labarca, O. Lombardi, *Curr. Sci.* **2008**, *94*, 438–439, zit. Lit.
- [38] W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1538–1547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1508–1517.
- [39] Kern ohne räumliche Ausdehnung, ohne Ladungs- und Spin- Struktur, ohne „schwache Wechselwirkung“ (punktförmige Coulomb-Ladung); Elektron nichtrelativistisch langsam; Vakuum ohne  $e^+e^-$ -Polarisation, ohne elektromagnetische Fluktuationen.
- [40] J. Autschbach, S. Siekierski, M. Seth, P. Schwerdtfeger, W. H. E. Schwarz, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 804–813.
- [41] J. P. Connerade, *J. Phys. B* **1991**, *24*, L109–L115; J. P. Connerade, *Contemp. Phys.* **1978**, *19*, 415–448.
- [42] V. Karapetoff, *J. Franklin Inst.* **1930**, *210*, 609; C. Janet, *L'arrangement des atomes avec la classification hélicoïdale des éléments chimiques*, Imp. Dépt. de L’Oise, Beauvais, **1930**; E. Madelung, *Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **1936**, S. 359.
- [43] E. Fermi, *Z. Phys.* **1928**, *48*, 73–79.
- [44] T. Tietz, *Ann. Phys.* **1955**, *450*, 186–188; T. Tietz, *Nuovo Cimento* **1955**, *1*, 955–956, 968–971.
- [45] a) V. N. Ostrovsky, *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 012714; in *The Periodic Table: Into the 21st Century* (Hrsg.: D. H. Rouvray, R. B. King), Research Studies Press, Baldock, **2004**, Kap. 12; b) E. B. Kolemeisky, M. Timmins, *Phys. Rev. A* **2005**, *72*, 022721; c) H. Essen, *Int. J. Quantum Chem.* **1982**, *21*, 717–726.
- [46] a) D. R. Hartree, *Rep. Prog. Phys.* **1947**, *11*, 113–143; b) S. A. Goudsmit, P. L. Richards, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1964**, *51*, 664–671; S. A. Goudsmit, P. L. Richards, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1964**, *51*, 906.
- [47] a) V. Pershina in *Relativistic Electronic Structure Theory, Part 2* (Hrsg.: P. Schwerdtfeger), Elsevier, Amsterdam, **2004**; b) B. Fricke, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1975**, *21*, 89–144; c) V. I. Nefedov, M. B. Trzhaskovskaya, V. G. Yarzhemskii, *Dokl. Phys. Chem.* **2006**, *408*(2), 149–151; d) J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311–406.
- [48] Atom-Anionen mit mehrfacher Ladung wie  $O^{2-}$  oder  $N^{3-}$  sind im Vakuum wegen der Elektron-Elektron-Abstoßung absolut instabil. In chemischen Verbindungen, etwa Ionengittern, ist dagegen jedes Anion von mehreren Gegenionen umgeben und entsprechend stabilisiert. Auch Anionen wie  $CO_3^{2-}$  oder  $PO_4^{3-}$  sind in Ionengittern und -schmelzen recht stabil, im Vakuum absolut instabil.
- [49] M. Filatov, D. Cremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1103–1105; M. S. Liao, Q. E. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10647–10654; L. Stein, *Radiochim. Acta* **1983**, *32*, 163–171; V. V. Avrorin, R. N. Krasikova, V. D. Nefedov, M. A. Toropova, *Usp. Khim.* **1982**, *51*, 23–39; P. R. Fields, L. Stein, M. Zirrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4164–4165.
- [50] X. F. Wang, L. Andrews, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8523–8527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8371–8375; M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 952–954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 861–863; W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1182–1183.
- [51] Die IUPAC (*Nomenclature of Inorganic Chemistry*) empfiehlt Lanthanoid und Actinoid statt Lanthanid und Actinid, um sich von Anionen-Endungen wie bei Chlorid abzuheben. Siehe auch: [http://old.iupac.org/reports/periodic\\_table/](http://old.iupac.org/reports/periodic_table/).
- [52] V. M. Goldschmidt, **1925**; zitiert bei: H. Mark, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 629–631; K. H. Wedepohl, *Naturwissenschaften* **1996**, *83*, 165–171.
- [53] V. Biron, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va. Chast Khim.* **1915**, *47*, 964; J. D. M. Smith, *Chemistry and Atomic Structure*, Ernest Benn, London, **1924**; R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4792–4794; *Chemical Periodicity*, Reinhold, New York, **1960**.
- [54] a) W. H. E. Schwarz, *Theor. Chim. Acta* **1968**, *11*, 377–384; b) P. Pyykkö, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276–281; P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594; c) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295; d) V. N. Ostrovsky, *Found. Chem.* **2001**, *3*, 145–182; e) P. Pyykkö, Y. F. Zhao, *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, *40*, 527–544; P. Pyykkö, *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *85*, 18–21; f) M. Kaupp, *J. Comput. Chem.* **2006**, *28*, 320–325; g) C. K. Jørgensen, *Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions*, (Dissertation), Gjellerups Forlag, Copenhagen **1957**; h) P. Pyykkö, *J. Chem. Res. Synop.* **1979**, 380–381.
- [55] D. Ackermann, *Nucl. Phys. A* **2007**, *787*, 353C–362C; Y. Oganessian, *Int. J. Mod. Phys. E* **2007**, *16*, 949–956; W. Greiner, *Adv. Quantum Chem.* **2008**, *53*, 99–115.
- [56] a) M. Schädel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 378–414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 368–401; b) J. Kemsley, *Chem. Eng. News* **2008**, *86*(23), 42–43.
- [57] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594; b) W. H. E. Schwarz in *The Concept of the Chemical Bond* (Hrsg.: Z. B. Makšić), Springer, Berlin, **1990**, S. 593–643; c) J. S. Thayer, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1721–1727.
- [58] Y. K. Han, C. Bae, S. K. Son, Y. S. Lee, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2684–2691.
- [59] a) B. A. Hess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1997**, *101*, 1–10; b) C. S. Nash, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3493–3500.
- [60] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, unveröffentlicht, **2009**.
- [61] Siehe etwa das Logo der International Society for the Philosophy of Chemistry, <http://ispch.sas.upenn.edu/>; P. J. Karol, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 60–63; C. J. H. Schutte, *S. Afr. Afr. Chem. Process.* **1970**, Feb., CP2–CP10.
- [62] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714–733.
- [63] Vgl. etwa die „Atome in Molekülen“ von R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, University Press, Oxford, **1994**.
- [64] R. Schmid, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 931–937.
- [65] Siehe Buchrezension: W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *48*, 3390.
- [66] W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1491–1492.