
Allgemeine Chemie

SS 2014

Thomas Loerting

Inhalt

- 1 Der Aufbau der Materie (Teil 1)
- 2 Die chemische Bindung (Teil 2)
- 3 Die chemische Reaktion (Teil 3)

Literatur

1. „Chemie = Das Basiswissen der Chemie“ (Mortimer, Georg Thieme Verlag, 8. Auflage)
2. „Allgemeine und Anorganische Chemie“ (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham, Spektrum/Akademischer Verlag)
3. „Anorganische Chemie“ (Riedel, Janiak, DeGryter, 8. Auflage)

2. Die chemische Bindung

Die chemische Bindung

→ Atome versuchen stabile Konfiguration zu erreichen, z.B. Edelgaskonfiguration → gehen chemische Bindungen ein.

→ Es gibt unterschiedliche Grenztypen der chemischen Bindung:

1. Ionenbindung
2. Atombindung
3. Metallische Bindung
4. Van-der-Waals Bindung

1. Wasserstoffbindung

→ Für alle Arten der chemischen Bindung gilt:

Die Elektronen sind für die chemische Bindung verantwortlich.

Die Elektronenkonfiguration der in Verbindung tretenden Atome bestimmt die Art der chemischen Bindung.

An der chemischen Bindung sind nur die Valenzelektronen (äußere Elektronen) der Atome beteiligt.

2. Die chemische Bindung

Auswirkung der Elektronegativität auf die chemische Bindung:

Metalle (niedrige EN)	Nichtmetalle (hohe EN)	
Metallbindung	Ionenbindung	Atombindung
Alle Bindungspartner geben leicht Elektronen ab. Diese werden nicht an einem einzelnen Atom festgehalten → Leitfähigkeit	Ein Partner gibt Elektronen ab, der andere nimmt sie auf. Es entstehen positiv und negativ geladene Ionen, die sich elektrostatisch anziehen.	Beide Partner können Elektronen aufnehmen. Bindungselektronen werden gemeinsam in Anspruch genommen.

2.1. Die Ionenbindung

Ionenbindung

→ Zwischen metallischen und nichtmetallischen Elementen

Beispiel NaCl (Kochsalz, Natriumchlorid)

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ es ist um 1 Elektron zuviel für Ne-Konfiguration

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ es fehlt 1 Elektron auf Argonkonfiguration

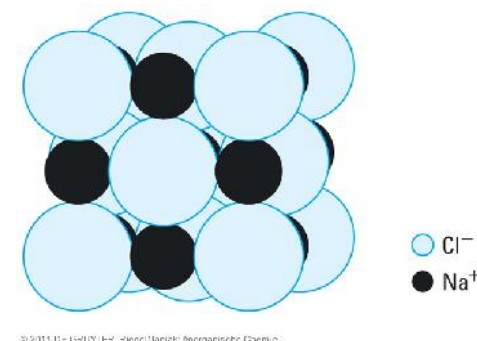
→ Na und Cl sind sehr aggressive Atome.

→ Na gibt sein 3s-Elektron an das Cl-Atom ab. Durch den Elektronenübergang vom Metallatom zum Nichtmetallatom entstehen aus neutralen Atomen elektrisch geladene Ionen:

Na⁺ Kation

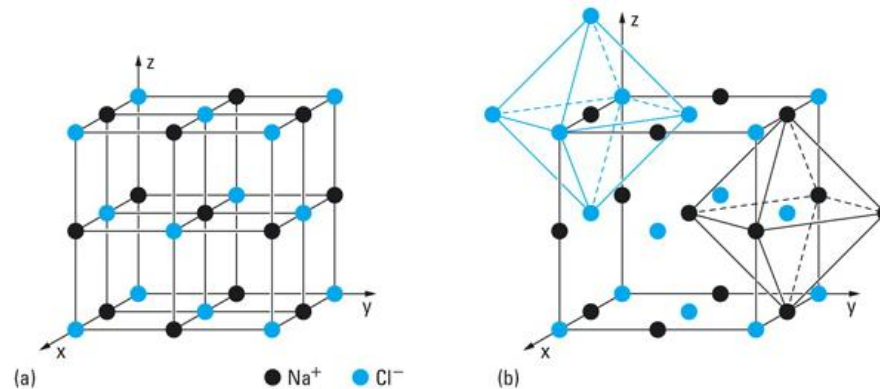
Cl⁻ Anion

→ Na⁺ und Cl⁻ sind harmlos und reaktionsträge, ihre Elektronenkonfiguration hat sich geändert. Sie sind zu Ionen mit Edelgaskonfiguration geworden.
(Na⁺ isoelektronisch zu Ne, Cl⁻ isoelektronisch mit Ar)



2.1. Die Ionenbindung

- Kationen und Anionen ziehen sich aufgrund ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladung an.
- Elektrostatische Anziehungskraft (Coulomb Kraft) ist ungerichtet, ist in alle Raumrichtungen wirksam.
- Na^+ Ionen umgeben sich mit möglichst vielen Cl^- Ionen und umgekehrt.
 - Es bildet sich eine Verbindung, ein sogenannter Ionenkristall (keine Na^+Cl^- Ionenpaare)
- Jedes Na^+ ist von 6 Cl^- Ionen umgeben und jedes Cl^- ist von 6 Na^+ Ionen in einer oktaedrischen Anordnung umgeben.
 - Koordinationszahl = 6

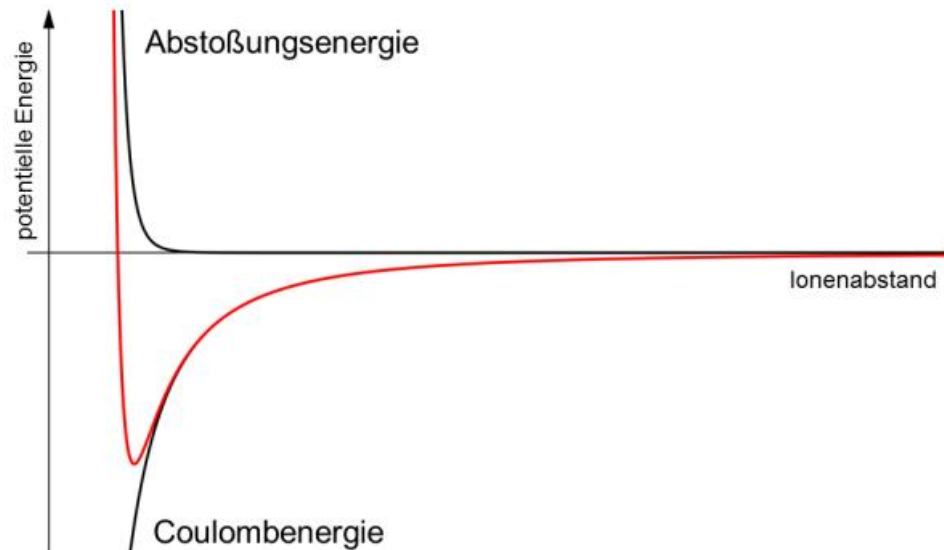


© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

- a) Kristallgitter des NaCl -Ionenkristalls (Natriumchlorid-Typ).
b) Na^+ und Cl^- sind oktaedrisch koordiniert (KZ = 6)

2.1. Die Ionenbindung

- Kationen und Anionen nähern sich nur bis zu einer bestimmten Entfernung → es müssen auch abstoßende Kräfte wirken.
- Abstoßungskräfte durch die Elektronenhüllen der Ionen. Bei größerer Entfernung wirken im Wesentlichen nur Anziehungskräfte. Bei dichter Annäherung beginnen Abstoßungskräfte zu wirken, die in weiterer Annäherung viel stärker als Anziehungskräfte werden.
- Ionenverbindungen bilden Ionenkristalle mit starken Bindungskräften → „Riesenmolekül“ → Ionenverbindungen sind Festkörper mit hohem Schmelzpunkt.



2.1. Die Ionenbindung

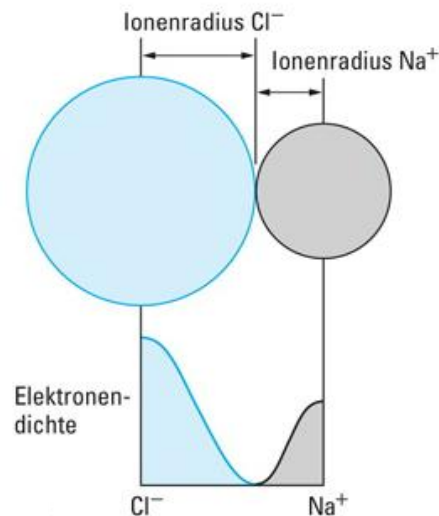
- Warum bildet sich kein Na^{2+} ? Entfernung eines e^- aus Edelgaskonfiguration kostet zu viel Energie!
- Siehe Tabellen mit Ionisierungsenergien: 2. IE von Na sehr stark positiv!
 $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^- \quad \text{IE}_1 = 5,1 \text{ eV}$
 $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^{2+} + e^- \quad \text{IE}_2 = 47,4 \text{ eV.}$ (Übung: vergleiche andere Ionen, z.B. von Mg)
- Umgekehrt gilt: Anlagerung von e^- an edelgasartige Anionen nur unter hohem Energieaufwand möglich → kein Cl^{2-} oder O^{3-} .
- Es werden immer 1, 2 oder 3 e^- abgegeben/ aufgenommen.
- Auch d^{10} Konfiguration günstig.

Gruppe	Name	Ionenladung	Beispiele
1	Alkalimetalle	+1	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$
2	Erdalkalimetalle	+2	$\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$
13	Erdmetalle	+3	Al^{3+}
16	Chalkogene	-2	$\text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}$
17	Halogene	-1	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$

2.1. Die Ionenbindung

Ionenradien

- Ionen im Ionenkristall als starre Kugeln betrachten
- Man kann jeder Ionensorte bei gleicher Koordinationszahl einen Radius zuordnen (nicht genau konstante Größe, je nach Ionenkristall)
- Elektronenhüllen der Ionen durchdringen sich nicht, Elektronendichte zwischen Ionen annähernd 0.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

- Ionenradien aus Abstand zwischen den Ionen ermitteln.
- (jedoch muss Radius von 1 Ion unabhängig bestimmt werden, mittels theoretischen Methoden oder aus röntgenographisch bestimmten Elektronendichteverteilungen.
- Mit wachsender Anzahl von benachbarten Ionen (Koordinationszahl) vergrößern sich die Abstoßungskräfte zw. e^- , der Abstand zw. den Ionen steigt.
- Kationen sind kleiner als Anionen. Ausnahmen sind K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , sie sind größer als das kleinste Anion F^- .

2.1. Die Ionenbindung

- In den Hauptgruppen nimmt der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl zu.
 $\text{Be}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$
 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$
 - Aufbau neuer Schalen
- Bei isoelektronischen Ionen (gleiche Elektronenkonfiguration) nimmt Radius mit zunehmender Ordnungszahl ab:
 $\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$
 - Mit wachsender Kernladung wird Elektronenhülle stärker angezogen.
 - Mit wachsender Ionenladung verringert sich der Gleichgewichtsabstand im Gitter (Anziehungskraft nimmt mit steigender Ionenladung zu).
 - Radien nehmen bei isoelektronischen Kationen viel stärker ab als bei den isoelektronischen Anionen.
- Ionen vom selben Element mit verschiedenen Ladungen:
 - Radius nimmt mit zunehmender Ladung ab!
 $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$
 $\text{Pb}^{2+} > \text{Pb}^{4+}$

2.1. Die Ionenbindung

Beispiele für Ionenradien:

- Die Größenordnung liegt im Bereich von ~ 100 pm
- Beispiele bei Koordinationszahl 6:

(Ionenradien in pm)

Be²⁺ : 45 F⁻: 133 Na⁺ : 102 Al³⁺ : 54
 Ca²⁺ : 100 I⁻: 220 Mg²⁺ : 72

Atomradien

Li 157	Be 112	B 88	C 77	N 74	O 66	F 64	Ne
Na 191	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 104	Cl 99	Ar
K 235	Ca 197	Ga 153	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
Rb 250	Sr 215	In 167	Sn 158	Sb 141	Te 137	I 133	Xe
Cs 272	Ba 224	Tl 171	Pb 175	Bi 182	Po 167	At	Rn

Ionenradien

Li ⁺ 58	Be ²⁺ 27	B ³⁺ 12	C	N ³⁻ 171	O ²⁻ 140	F ⁻ 133	Ne
Na ⁺ 102	Mg ²⁺ 72	Al ³⁺ 53	Si	P ³⁻ 212	S ²⁻ 184	Cl ⁻ 181	Ar
K 138	Ca ²⁺ 100	Ca ³⁺ 62	Ge	As ³⁻ 222	Se ²⁻ 198	Br 196	Kr
Rb 149	Sr ²⁺ 116	In ³⁺ 72	Sn	Sb	Te ²⁻ 221	I ⁻ 220	Xe
Cs ⁺ 170	Ba ²⁺ 136	Tl ³⁺ 88	Pb	Bi	Po	At	Rn

2.1. Die Ionenbindung

Gitterenergie

- Gitterenergie ist jene Energie, die frei wird, wenn sich Ionen aus unendlicher Entfernung nähern und zu einem Ionenkristall ordnen.
- Je kleiner die Ionen sind, desto näher kommen sie sich → größere Gitterenergie.

NaCl: -788 kJ/mol (-8,16 eV)

CsCl: -669 kJ/mol (-6,93 eV)

- Gitterenergie wird größer, wenn Ionen höhere Ladung haben.

MgCl₂ : -2525 kJ/mol (-26,17 eV)

MgO: -3890 kJ/mol (-40,31 eV)

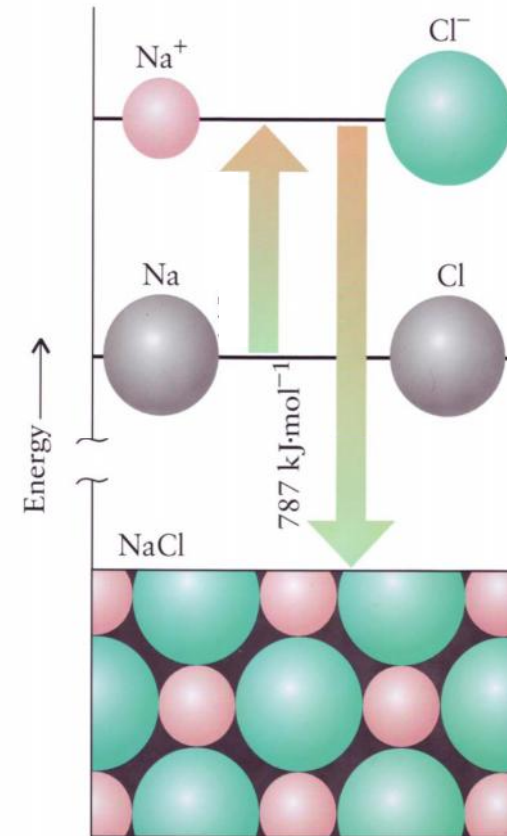


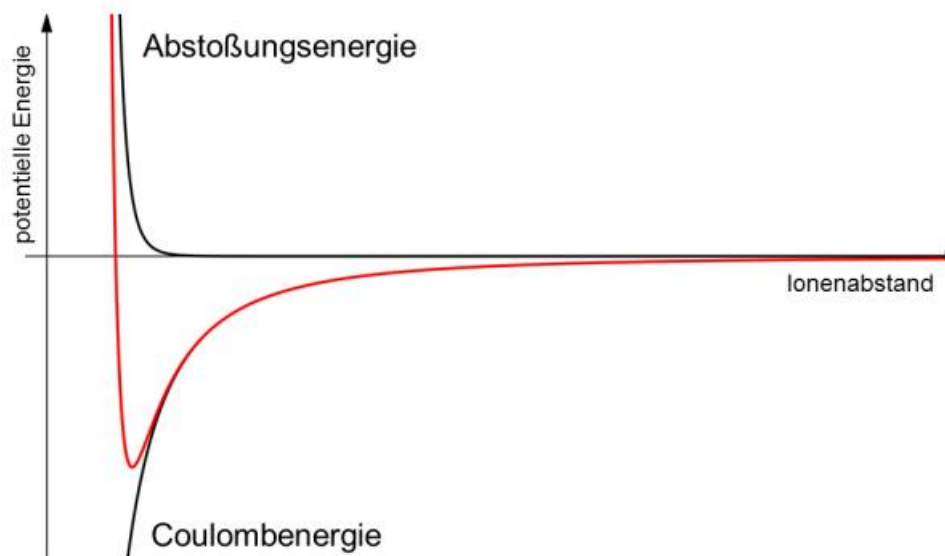
Figure 8.4, page 270
Atkins/Jones: Chemistry: Molecules, Matter, and Change, 3e
© 1997 by P. W. Atkins and L. L. Jones

T-62

2.1. Die Ionenbindung

- Gitterenergie berechnen, einfacher Ansatz: Coulomb'sche Wechselwirkung und Abstoßungskräfte zw. Elektronenhüllen berücksichtigen.

Energiebeiträge bei der Bildung eines Ionenkristalls sind eine Funktion des Ionenabstands: Rote Linie: Resultierende Gitterenergie, durchläuft Minimum, der den Gleichgewichtsabstand der Ionen bestimmt. Bei diesem Abstand erreicht die freiwerdende Gitterenergie den größtmöglichen Wert, Ionenkristall im Zustand tiefster Energie (= am stabilsten).



2.1. Die Ionenbindung

Born-Haber-Kreisprozess

- Für die indirekte Bestimmung von Gitterenergien oder Elektronenaffinitäten.

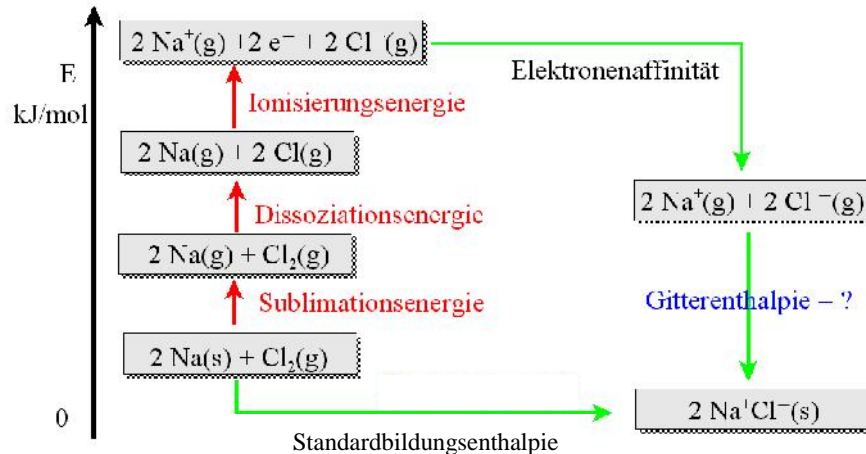
- Bildung eines Ionenkristalls aus den Elementen im Standardzustand: dabei wird die Standardbildungsenthalpie frei, diese kann direkt gemessen werden.
- Elemente im Standardzustand (25°C, 1 atm):
 - Metalle: immer fest (außer Hg): Na(s), K(s), Au(s)
 - Edelgase: immer gasförmig: He(g), Ne(g)
 - Nichtmetalle/ Halogene/ Chalkogene: meistens gasförmig, bilden Bindung mit sich selbst: N₂(g), O₂(g), F₂(g), Cl₂(g), H₂(g), außer Br₂(l) und I₂(s)

- Ionenkristall in mehreren hypothetischen Reaktionsschritten erschaffen.
- Enthalpien dieser hypothetischen Reaktionsschritte können direkt bestimmt werden.

- Satz von Hess: Die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen ist unabhängig vom Weg auf dem man vom Anfangszustand in den Endzustand gelangt.

2.1. Die Ionenbindung

Beispiel NaCl



- Standardbildungsenthalpie, ΔH_B
- Sublimationsenthalpie, ΔH_S
- Dissoziationsenergie, ΔH_D
- Ionisierungsenergie, I
- Elektronenaffinität, EA
- Gitterenergie, U_G

Standardbildungsenthalpie (25°C, 1 atm):
 Wird bei der Bildung eines Ionenkristalls aus den Elementen im Standardzustand frei.

Sublimationsenthalpie: Wärme, die man zuführen muss, um einen Stoff vom festen in den gasförmigen Zustand zu überführen

Dissoziationsenergie: Wärme, die man zuführen muss, um eine chemische Bindung zu brechen.

Beispiel NaCl

→ Für die Standardbildungsenthalpie gilt

$$\Delta H_B = \Delta H_S + \frac{1}{2} \Delta H_D + I + EA + U_G$$

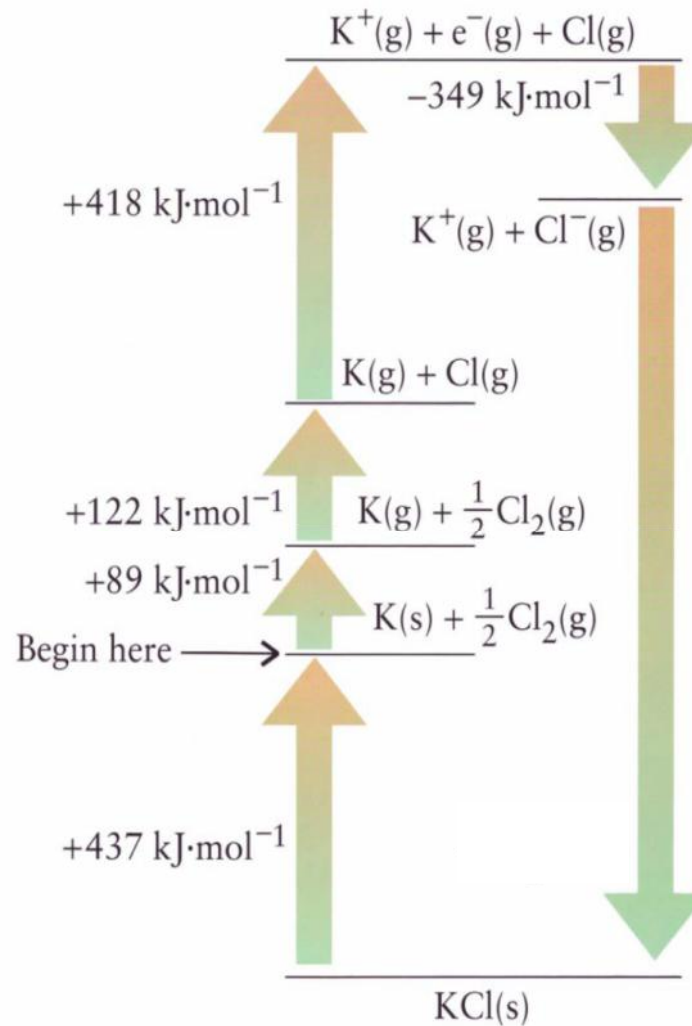
$$\text{Für NaCl: } -411 = 108 + 121 + 496 - 349 + U_G$$

$$U_G = -787 \text{ kJ/mol}$$

Loschmidt-Zahl/ Avogadro-Zahl
 1 mol enthält $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen

2.1. Die Ionenbindung

Beispiel KCl



$$-437 = 89 + 122 + 418 - 349 + U_G$$

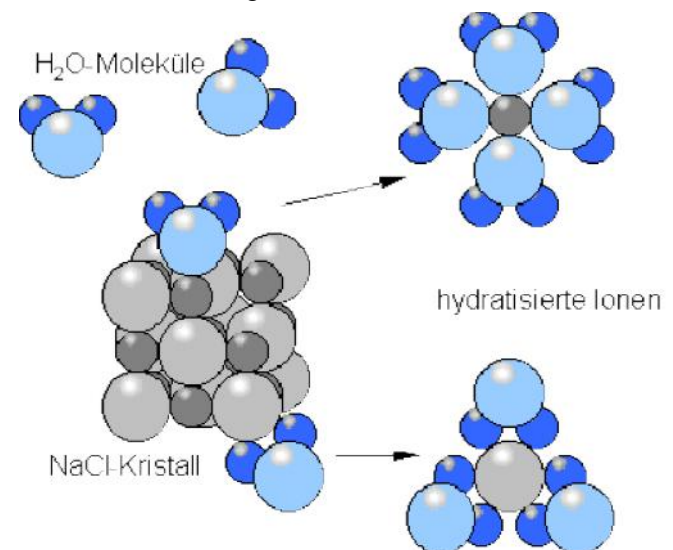
Figure 8.6, page 272
Atkins/Jones: Chemistry: Molecules, Matter, and Change, 3e
© 1997 by P. W. Atkins and L. L. Jones

T-64

2.1. Die Ionenbindung

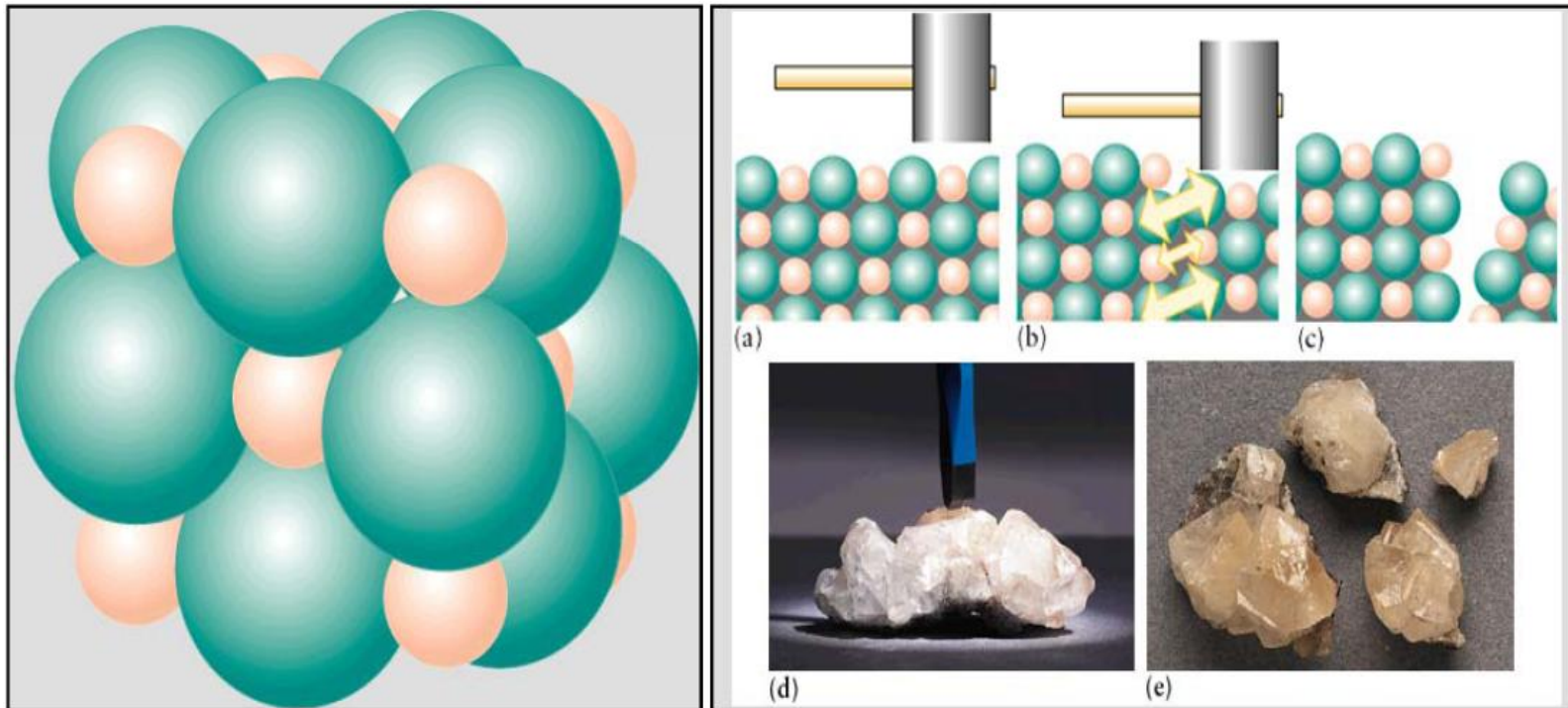
Eigenschaften von Salzen (Ionenkristallen)

- Größe der Gitterenergie ist Ausdruck für die Stärke der Bindungen zwischen den Ionen im Ionenkristall.
- Physikalische Eigenschaften der Ionenverbindung hängt von der Größe der Gitterenergie ab:
 - Mit wachsender Gitterenergie nehmen Schmelzpunkt, Siedepunkt und Härte zu.
 - Thermischer Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität nehmen ab.
- z.B. Al_2O_3 , Gitterenergie = 13 000 kJ/mol, ist sehr hart, als Schleifmittel verwendet.
- Löslichkeit von Salzen: Zumeist in Wasser gut löslich. Bei der Auflösung eines Salzes muss die Gitterenergie aufgebracht werden. In Wasser ist die Hydratation der Ionen solch ein Energie liefernder Prozess.
- Ionenverbindungen mit sehr großen Gitterenergien sind in Wasser unlöslich.
- Salze leiten den elektrischen Strom im gelösten oder geschmolzenen Zustand durch Ionenwanderung (nicht e^- !).



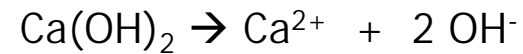
2.1. Die Ionenbindung

→ Die Kristalle sind meist sehr spröde, da die Verschiebung einer Gitterebene zu Abstoßungskräften führt.

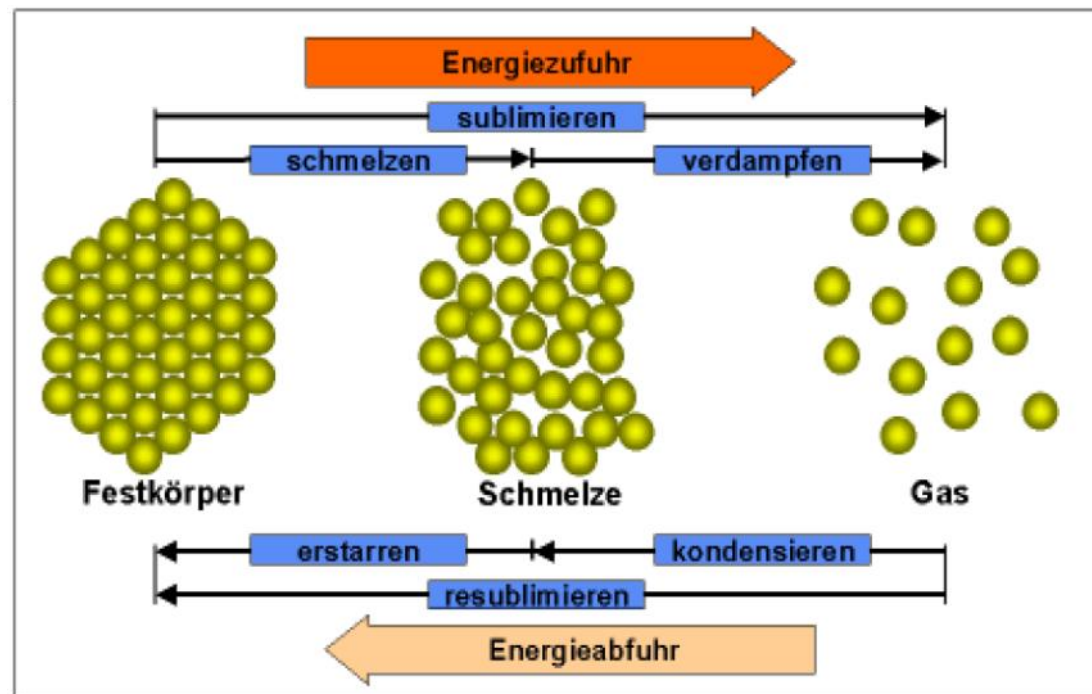


2.1. Die Ionenbindung

→ Dissoziation: Zerfall in Ionen (beim Schmelzen oder Lösen)



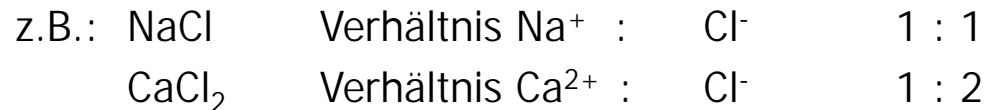
Elektrolyte sind Stoffe, deren wässrige Lösungen oder Schmelzen frei bewegliche Ionen enthalten. Neben den Salzen gehören auch Säuren und Basen zu den Elektrolyten.



2.1. Die Ionenbindung

Ionenformeln und die Benennung von salzartigen Verbindungen

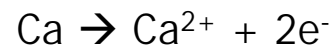
- Die Ionenformel dient zur Beschreibung von Salzen.
- Sie beschreibt kein abgeschlossenes Molekül, sondern gibt das Verhältnis der Ionen im Kristall an.



Wie kann dieses Zahlenverhältnis bestimmt werden?

- Entscheidend ist, wie viele Elektronen durch die Atome aufgenommen oder abgegeben werden

Beispiel: Ca steht in der 2. Gruppe des Periodensystems und besitzt 2 Valenzelektronen, die zur Erreichung des Edelgaszustandes abgegeben werden.



- Cl besitzt 7 Valenzelektronen und muss 1 e⁻ aufnehmen, um den Edelgaszustand zu erreichen: Cl + 1e⁻ → Cl⁻
- Da die Anzahl der abgegebenen Elektronen gleich sein muss wie die Zahl der aufgenommenen → es sind 2 Cl⁻ -Ionen für jedes Ca²⁺ -Ion erforderlich.

Die Ionenformel lautet: CaCl₂

2.1. Die Ionenbindung

Die Anzahl der Elektronen, die von einem Atom aufgenommen oder abgegeben werden, bezeichnet man als die Valenz oder Wertigkeit eines Elementes. Sie ist abhängig von der Stellung des Elementes im Periodensystem und entspricht der Ladung des gebildeten Ions. Für Hauptgruppenelemente lässt sich die Valenz einfach bestimmen.

Gruppe	Anzahl der Valenzelektronen	Beispiel	Valenz
1	1	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1\text{e}^-$	+1
2	2	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2
13	3	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	+3
14, 15	Elemente bilden kaum salzartige Verbindungen.		
16	6	$\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	-2
17	7	$\text{Cl} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	-1
18	Edelgase gehen keine Verbindungen ein.		0

2.1. Die Ionenbindung

Viele Elemente können mehrere verschiedene Wertigkeiten annehmen. Dies gilt insbesondere für Nebengruppenelemente, die auch Elektronen aus inneren Schalen (d-Elektronen) abgeben können.

z.B.: Fe^{2+} Eisen(II)
 Fe^{3+} Eisen(III)

Bei Verbindungen, die unterschiedlich geladene Ionen bilden können, wird die Ladung des Metallions durch eine römische Ziffer angegeben. Z.B. Fe(II)Cl_2

Für die Benennung der Salze fügt man an den Namen des Anions die Endung -id an.
z.B.: Chlorid Cl^- , Fluorid F^- , Oxid O^{2-} , Nitrid N^{3-} , Hydrid H^- , Sulfid S^{2-}

Übung:

Bestimmen Sie die Wertigkeit von folgenden Elementen:

B, S, O, K, Al, Mg, Br, F, Be, Cs

2.1. Die Ionenbindung

Für das Aufstellen von Ionenformeln kann folgende Vorgangsweise angewandt werden:

Bestimmen der Wertigkeit des Elementes und damit der Ionenladung (PSE)

Prinzip der Elektroneutralität:

Die Summe der positiven und negativen Ladungen in einer Verbindung ist stets null. Die Zahl der positiven und negativen Ionen ist daher so zu wählen, dass ihre Summe null ergibt. Dabei ist das kleinstmögliche Zahlenverhältnis anzugeben.

z.B.: Magnesiumfluorid

Mg	Wertigkeit +2 (2.Gruppe)	Mg ²⁺
F	Wertigkeit -1 (17.Gruppe)	F ⁻

Aus dem Prinzip der Elektroneutralität ergibt sich die Summenformel MgF₂

2.1. Die Ionenbindung

Übung:

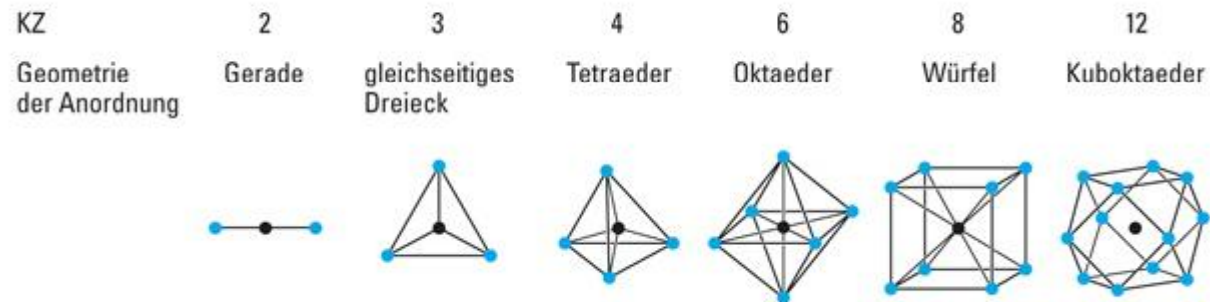
Ermitteln Sie die Ionenformeln für folgende Salze:

Natriumbromid		Borfluorid	
Calciumiodid		Strontiumoxid	
Aluminiumoxid		Eisen(II)chlorid	
Kaliumsulfid		Eisen(III)oxid	

2.1. Die Ionenbindung

Beispiele für wichtige ionische Strukturen

- Im Ionenkristall KZ 2, 3, 4, 6, 8, und 12 und entsprechende Geometrie der Anordnungen der Ionen:
- Die Koordinationszahl hängt vom Größenverhältnis der Ionen ab.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

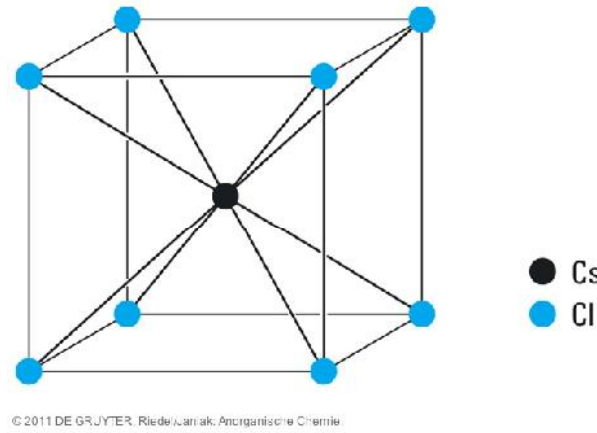
- Zw. den Ionen ungerichtete elektrostatische Kräfte

2.1. Die Ionenbindung

→ AB-Struktur

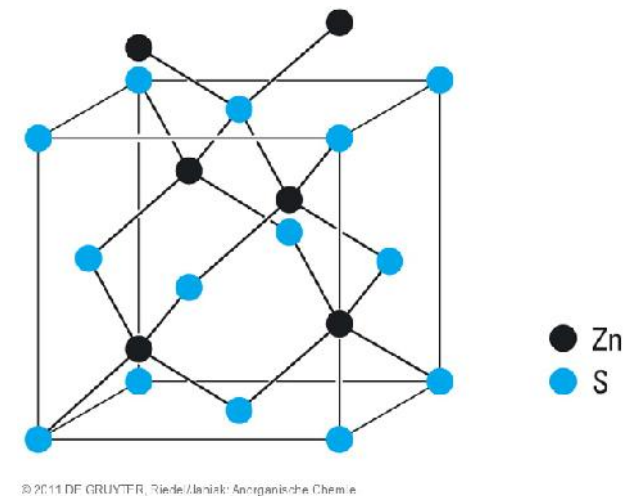
→ Cäsiumchlorid-Typ (CsCl): KZ 8

Cs⁺ -Ion von 8 Cl⁻ -Ionen in Form eines Würfels umgeben.
Und umgekehrt.



→ Zinkblende-Typ (ZnS): KZ 4

Zn-Atome von 4 S-Atomen tetraedrisch umgeben.
Und umgekehrt.

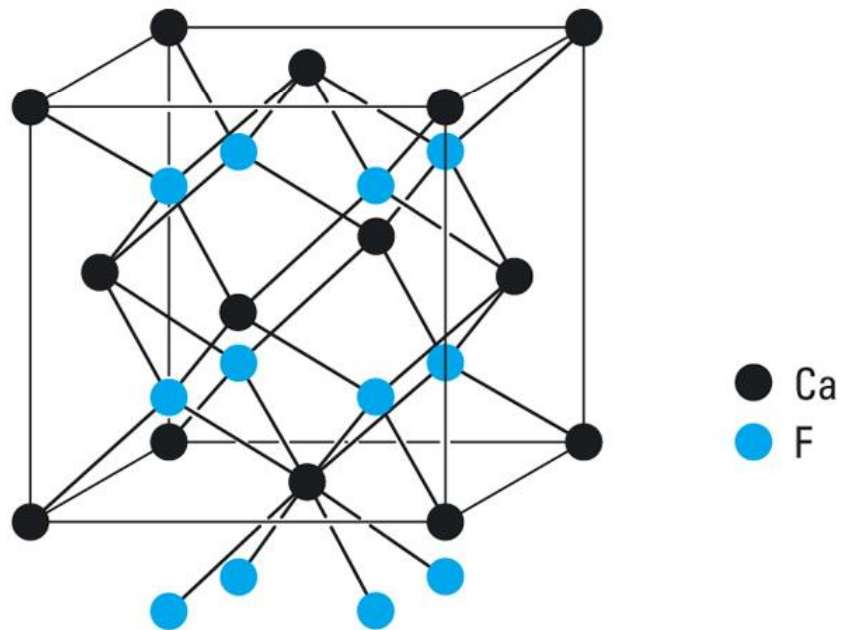


2.1. Die Ionenbindung

→ AB₂-Struktur

→ Fluorit-Typ (CaF₂): KZ 8:4

Ca²⁺ -Ion würfelförmig von 8 F⁻ -Ionen umgeben, F⁻ -Ion von 4 Ca²⁺ -Ionen tetraedrisch umgeben.



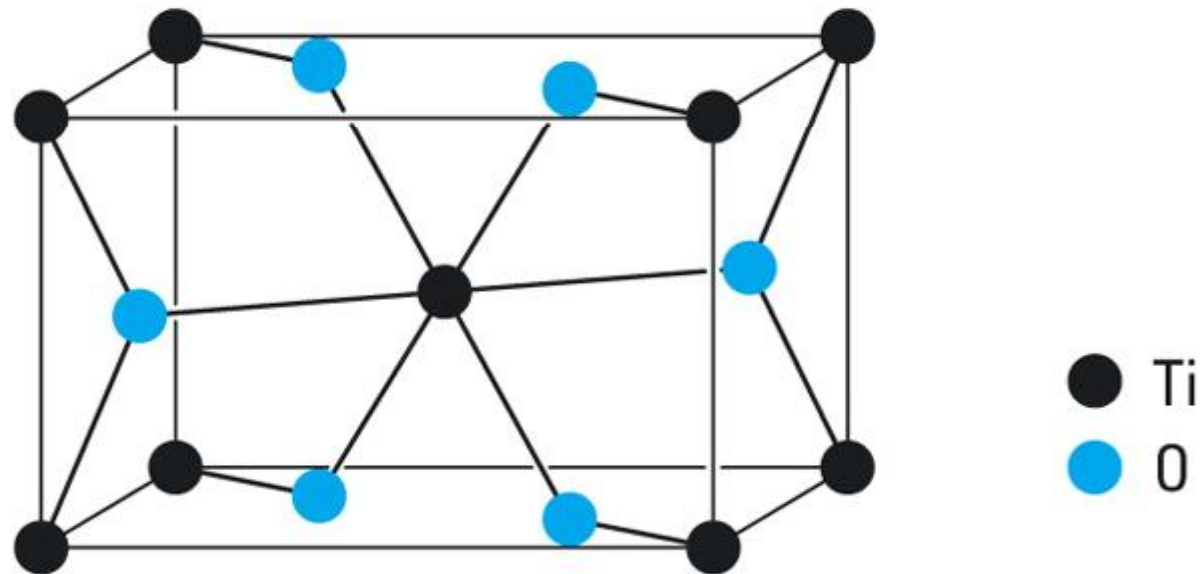
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.1. Die Ionenbindung

→ AB_2 -Struktur

→ Rutil-Typ (TiO_2): KZ 6:3

Ti^{4+} -Ion von 6 O^{2-} -Ionen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben, O^{2-} -Ion von 3 Ti^{4+} -Ionen in Form eines nahezu gleichseitigen Dreiecks umgeben.



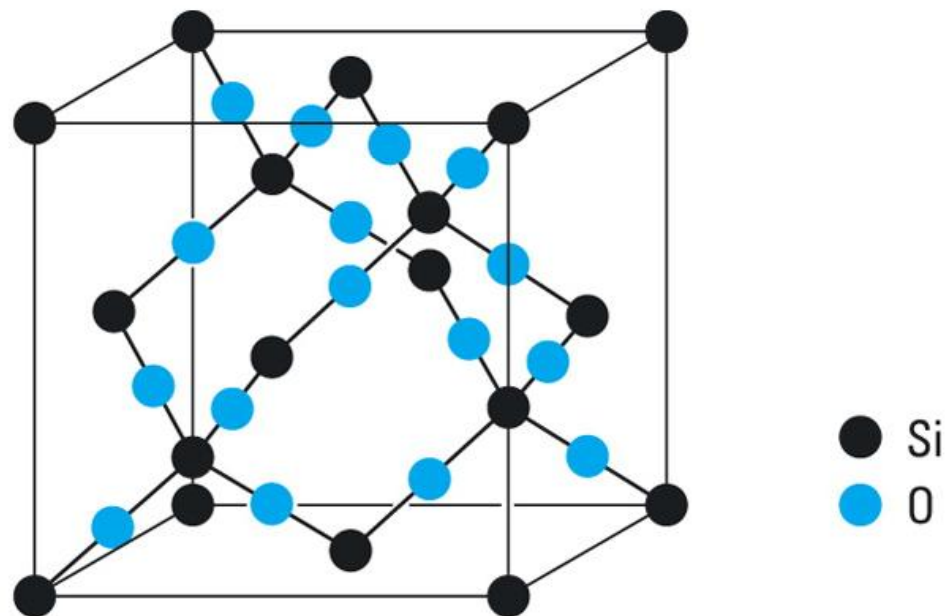
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.1. Die Ionenbindung

→ AB_2 -Struktur

→ Christobalit-Typ (SiO_2): KZ 4:2

Si-Atome tetraedrisch von 4 O-Atomen umgeben, O-Atome von 2 Si-Atomen linear koordiniert.



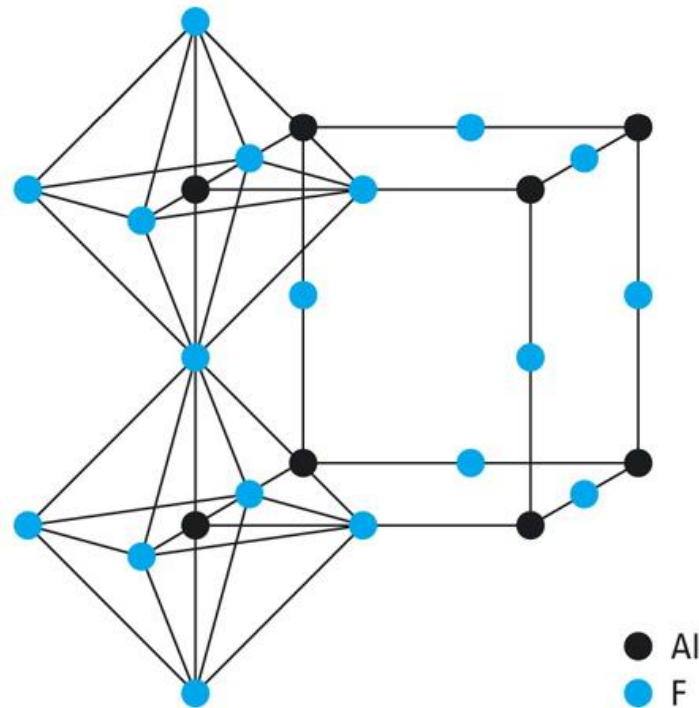
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.1. Die Ionenbindung

→ AB_3 -Struktur

→ Aluminiumfluorid-Typ (AlF_3): KZ 6:2

Al^{3+} -Ion von 6 F^- -Ionen oktaedrisch umgeben, F^- -Ion linear von 2 Al^{3+} -Ionen koordiniert.

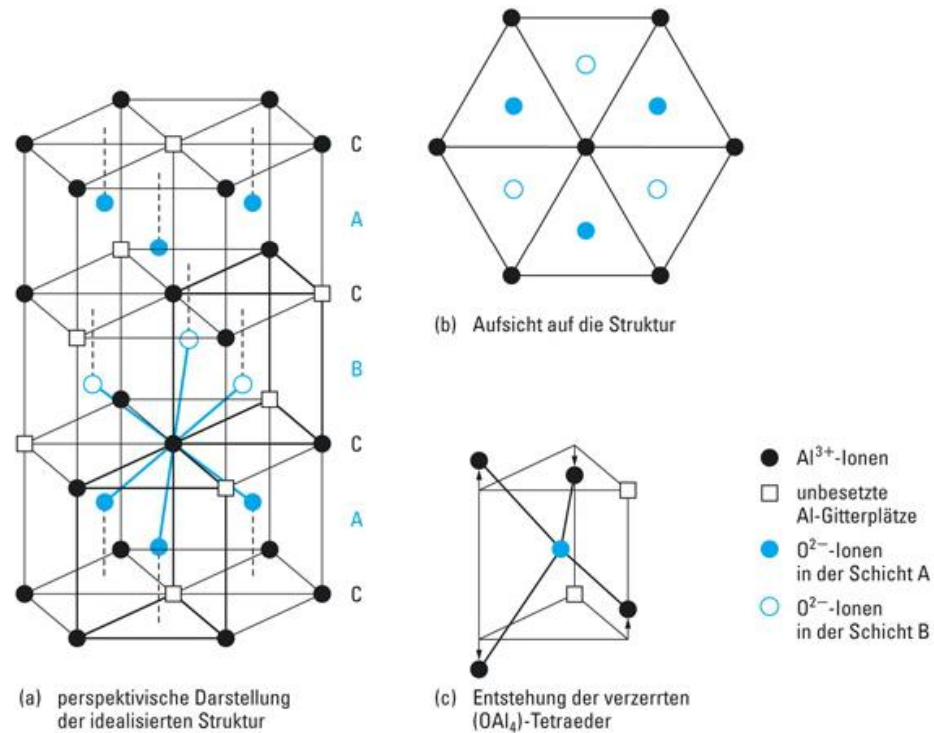


© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.1. Die Ionenbindung

→ A_2B_3 -Struktur

→ Korund-Struktur ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$): KZ 6:4



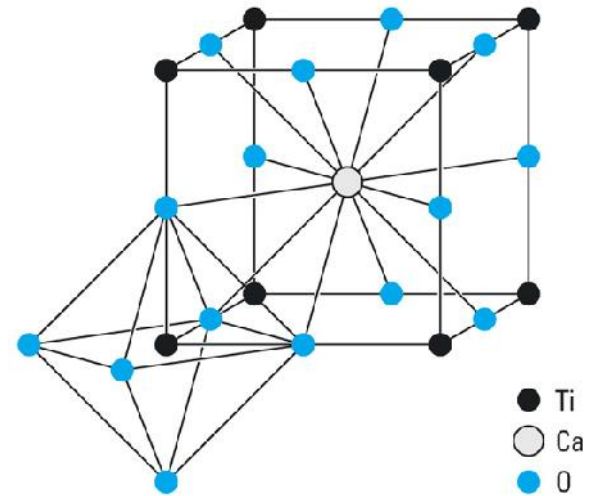
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.1. Die Ionenbindung

→ ABX₃-Struktur

→ Perowskit-Struktur (CaTiO₃)

Ti ist oktaedrisch (KZ = 6), Ca kuboktaedrisch (KZ = 12) von O koordiniert



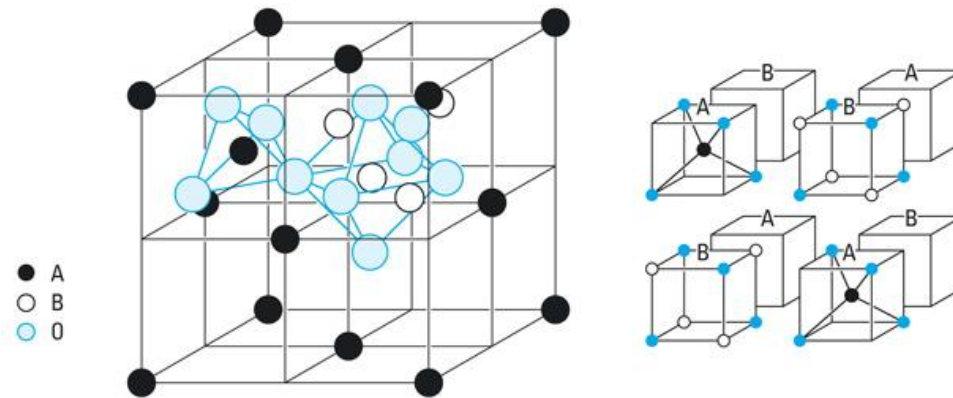
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

→ Spinell-Struktur (MgAl₂O₄)

Mg²⁺ Ionen sind von 4 O²⁻ Ionen tetraedrisch umgeben. Al³⁺ Ionen sind von 6 O²⁻ Ionen oktaedrisch koordiniert.

A... tetraedrisch koordinierte Gitterplätze (Mg)

B... oktaedrisch koordinierte Gitterplätze (Al)



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

Atombindung (auch kovalente Bindung oder homopolare Bindung)

- Zwischen Nichtmetallen
- Nichtmetalle tendieren zur Elektronenaufnahme.
- Bindung entsteht dadurch, dass sich zwei Nichtmetalle ein e^- teilen.
- Es bilden sich häufig kleine Moleküle, die oft Gase oder Flüssigkeiten sind, z.B. H_2 , N_2 , Cl_2 , H_2O , NH_3 , CO_2 , SO_2 , aber auch der sehr harte hochschmelzende kristalline Diamant (Kohlenstoffmodifikation).

2.2. Die Atombindung

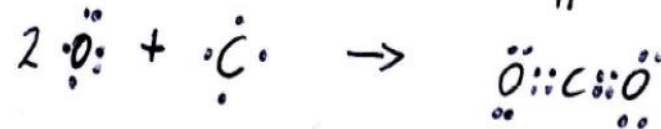
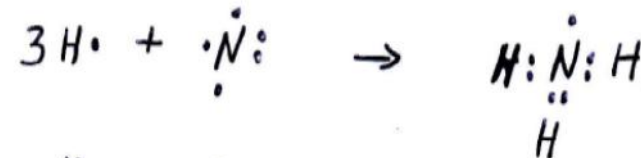
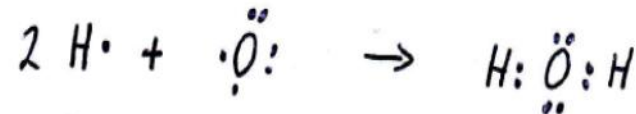
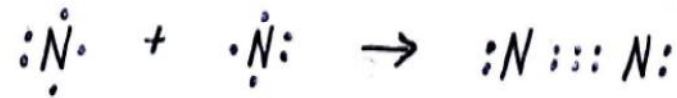
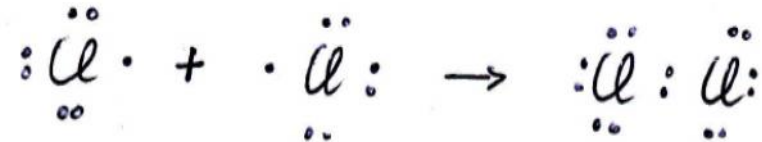
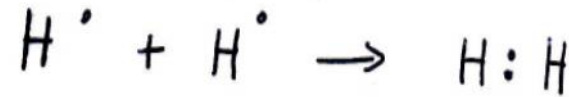
Schreibweise

→ Lewis-Formeln oder Valenzstrichformeln (Englisch: Valence Bond, VB)

Beispiele für Lewis Formeln

→ Elektronen durch Punkte darstellen.

→ Es werden nur die Elektronen der äußersten Schale dargestellt.
(Bei Übergangsmetalle können auch die d-Elektronen der zweitäußersten Schale an der Bindung beteiligt sein.)



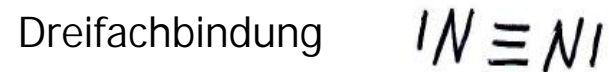
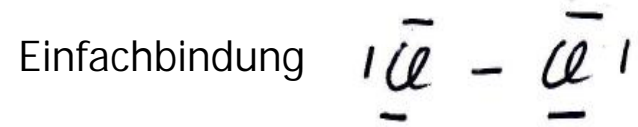
2.2. Die Atombindung

Beispiele für Valenzstrichformeln

→ Elektronenpaare durch Striche darstellen.

Valenzstriche symbolisieren bindende Elektronenpaare (zwischen 2 Atomen) und nichtbindende oder einsame Elektronenpaare (an einem Atom).

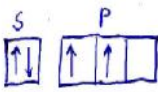
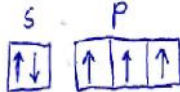
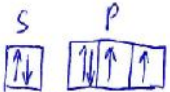
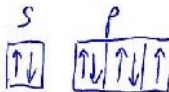

→ Moleküle mit Atombindungen erreichen eine abgeschlossene, stabile Edelgaskonfiguration durch gemeinsame bindende Elektronenpaare.



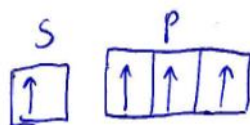
2.2. Die Atombindung

Bindigkeit

- Wieviele kovalente Bindungen kann ein bestimmtes Nichtmetallatom ausbilden?
- Gruppe 14-18: Anzahl der ungepaarten Elektronen stimmt mit der Anzahl der Bindungen überein.

Gruppe	14	15	16	17	18
2. Periode	C	N	O	F	Ne
3. Periode	Si	P	S	Cl	Ar
Elektronenkonfiguration der Valenzschale	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
					
Zahl der möglichen Elektronenpaarbindungen	4*	3	2	1	0
Experimentell nachgewiesene Wasserstoffverbindung	CH ₄ , SiH ₄	NH ₃ , PH ₃	H ₂ O, H ₂ S	HF, HCl	keine

Jedoch: C und Si bilden 4 kovalente Bindungen. Übergang von einem s-Elektron in ein p-Orbital (406 kJ/mol müssen aufgewendet werden) → 4 ungepaarte Elektronen
 C* ... angeregter Zustand

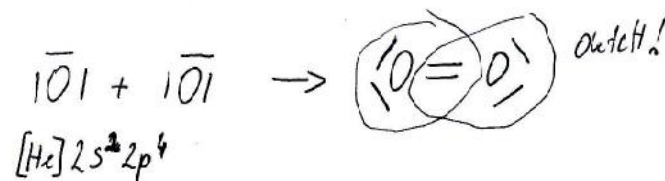
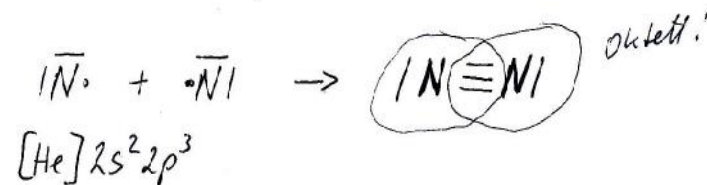
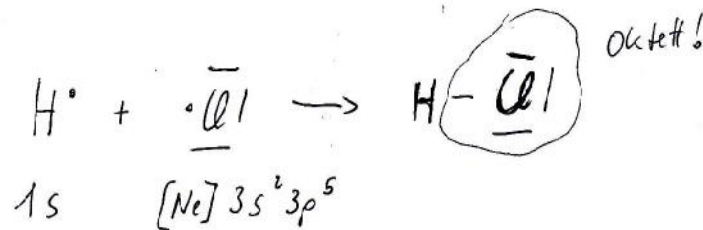


2.2. Die Atombindung

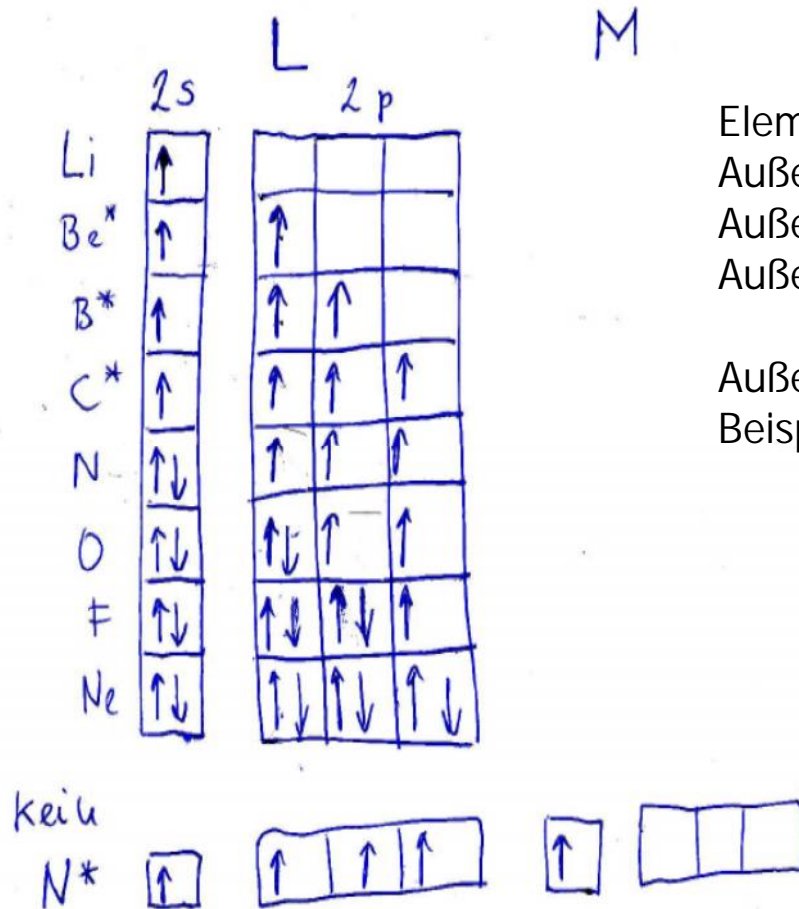
- Hauptgruppenelemente können nur 4 kovalente Bindungen ausbilden, da nur 4 Orbitale für die Bindung zur Verfügung stehen, und auf der äußersten Schale maximal 8 Elektronen untergebracht werden können.
(Gilt immer bei C, N, O, F = 2. Periode!)

Oktettregel

- Tendenz der Hauptgruppenelemente, eine stabile Außenschale von 8 Elektronen zu erreichen.



2.2. Die Atombindung



Elemente der 2. Periode:

Außenelektronen im Bindungszustand: 2, z.B. LiH,

Außenelektronen im Bindungszustand: 4, z.B. BeCl₂

Außenelektronen im Bindungszustand: 6, z.B. BF₃

Außenelektronen im Bindungszustand: 8

Beispiele: CH₄, NH₄⁺, NH₃, H₂O, H₃O⁺, OH⁻, HF

Stickstoff bildet NICHT 5 Bindungen!

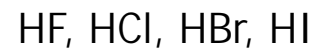
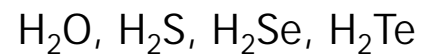
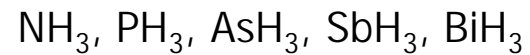
→ Keine Anregung von Elektronen in die nächst höher gelegene Schale!

→ Energieunterschied zwischen den Schalen zu groß!

(Energieaufwand der Aktivierung viel größer als Energiegewinn durch Eingehen von Bindungen).

2.2. Die Atombindung

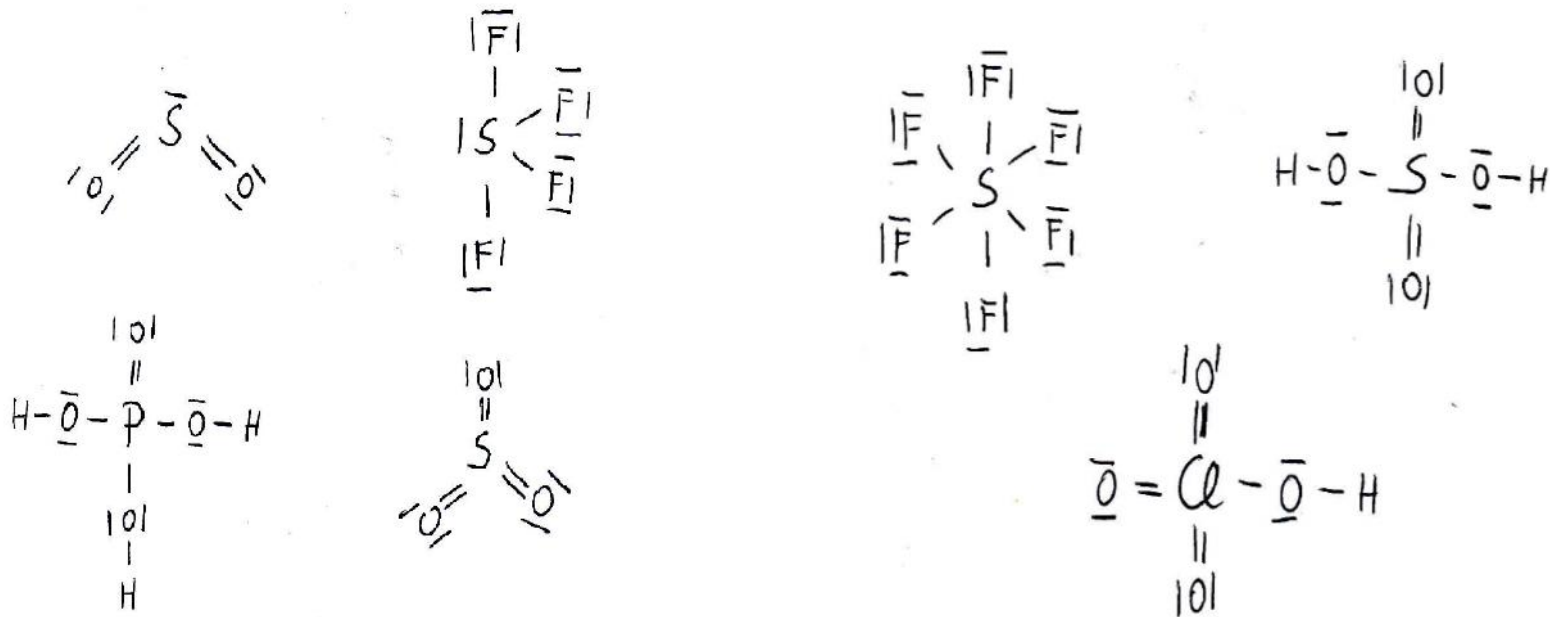
- Elemente höherer Periode benutzen ebenfalls s- und p-Orbitale zur Bindung. Oktettregel gilt, Verbindungen innerhalb einer Gruppe haben analoge Formeln:



- Übung: Schreiben sie die Valenzstrichformeln der Verbindungen dieser und der vorhergehenden Folie an!

2.2. Die Atombindung

- Elemente der 3. Periode und höherer Periode bilden jedoch viele Moleküle, bei denen mehr als vier Valenzstriche (bindende und freie Elektronenpaare) um das Zentralatom geschrieben werden können. → Formal wird damit das Elektronenoktett des Zentralatoms überschritten.
 - Hypervalente oder hyperkoordinierte Moleküle.
- Brauchen stark elektronegative Bindungspartner. Z.B. existieren PH_5 oder SH_6 nicht, jedoch SF_6 oder Phosphorsäure.
- Beispiele sind SO_2 , SF_4 , H_3PO_4 , SO_3 , SF_6 , H_2SO_4 , HClO_4



2.2. Die Atombindung

Radikale

→ Atom, Molekül oder Ion mit mindestens einem ungepaarten Elektron.

Beispiel: NO (Stickoxid) $\cdot\text{N}=\text{O}$

Übung: Schreiben sie die Valenzstrichformel des Methylradikals ($\text{CH}_3\cdot$), des Hydroxylradikals ($\cdot\text{OH}$) und von Stickstoffdioxid (NO_2) an.

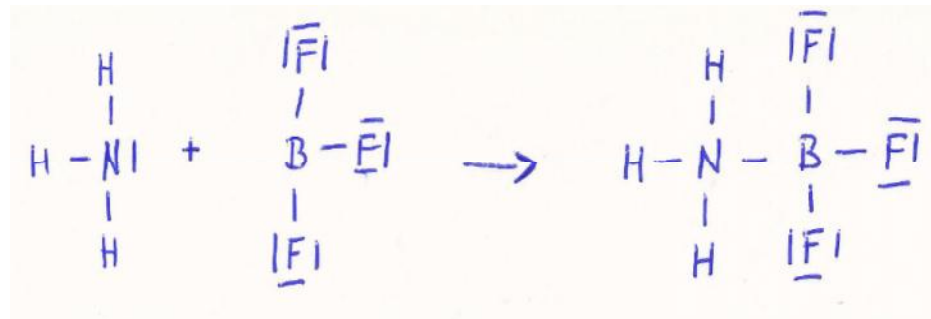
- Radikale sind sehr reaktiv, existieren unter normalen Bedingungen meist nur kurze Zeit.
- Radikale sind wichtig in der Erdatmosphäre:
 - $\cdot\text{OH}$ als „Reinigungsmittel“ der Troposphäre
 - Radikale der FCKWs zerstören in der Stratosphäre die Ozonschicht → Ozonloch!

2.2. Die Atombindung

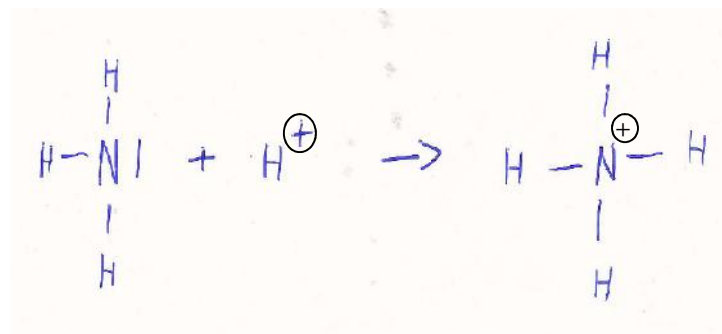
Dative (koordinative) Bindung

→ Beide Elektronen der kovalenten Bindung stammen von nur einem Atom.

Beispiel: Reaktion von Ammoniak mit Bortrifluorid. Beide e⁻ der Stickstoff-Bor Bindung werden vom N-Atom geliefert.



Beispiel: Das freie Elektronenpaar des Ammoniak-Stickstoffs bildet mit einem Proton eine Bindung aus. Es entsteht das Ammonium Ion.



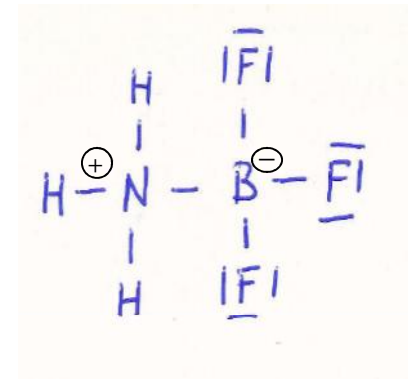
2.2. Die Atombindung

Formalladung

- Die bindenden Elektronen zwischen den an der Bindung beteiligten Atomen zu gleichen Teilen aufteilen (=perfekte kovalente Bindung).

Beispiel Amminboran

- Zu H gehört $1e^-$, zu F $7e^-$, zu N $4e^-$ und zu B $4e^-$.
- Verglichen mit den neutralen Atomen.
 - N hat um $1e^-$ weniger, B um $1e^-$ mehr.
 - Formale Ladung von N ist $+1$, von B -1 .



- In einer neutralen Verbindung ist die Summe der Formalladungen null.

Beispiel Kohlenmonoxid $-|C\equiv O|^+$

- Formal ist der Sauerstoff im CO positiv und der Kohlenstoff negativ geladen.
- Formalladungen nützlich, um plausible Strukturen abzuleiten:
 - Strukturen am günstigsten, bei denen
 - Elektronen am wenigsten umverteilt werden müssen, im Vergleich zu den ungebundenen Atomen.
 - Formalladungen individueller Atome möglichst bei 0.

2.2. Die Atombindung

- Zwischen formaler Ladung und tatsächlicher Ladung eines Atoms unterscheiden!
- Bei einer Bindung zwischen zwei verschiedenen Atomen gehört das bindende Elektronenpaar nicht beiden Atomen zu genau gleichen Teilen, wie es bei der Zuordnung von Formalladungen vorausgesetzt wird.
- Im NH_4^+ Ion ist die tatsächliche positive Ladung des N-Atoms viel kleiner als einer vollen Ladung entspricht, da die bindenden e^- vom N-Atom viel stärker angezogen werden als vom H-Atom.

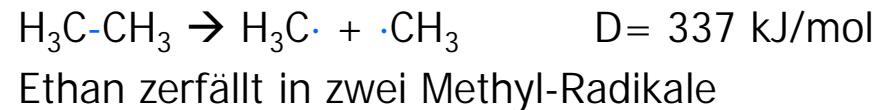
2.2. Die Atombindung

Bindungsspaltung und Bindungsstärke

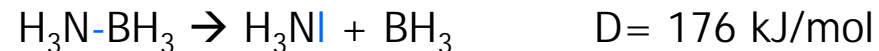
→ Bei der Zufuhr der Bindungsdissoziationsenergie D kommt es zur Bindungsspaltung

Beispiel: Isoelektronische Verbindungen Ethan und Amminboran:

→ Bei einer „normalen“ kovalenten Bindung kommt es zur homolytischen Bindungsspaltung.



→ Bei einer dativen kovalenten Bindung kommt es zu einer heterolytischen Bindungsspaltung.



→ D zeigt dass die normale kovalente Bindung mehr als doppelt so stark ist wie die dative Bindung.

2.2. Die Atombindung

Molekülorbitaltheorie (MO) und Valenzbindungstheorie (VB)

- Wieso führt ein gemeinsames Elektronenpaar zur Energieabgabe und dadurch zu einer Bindung?
- Kein Verständnis durch Theorie von Lewis.
- Wellenmechanik führt zum Verständnis der Atombindung.

MO-Theorie

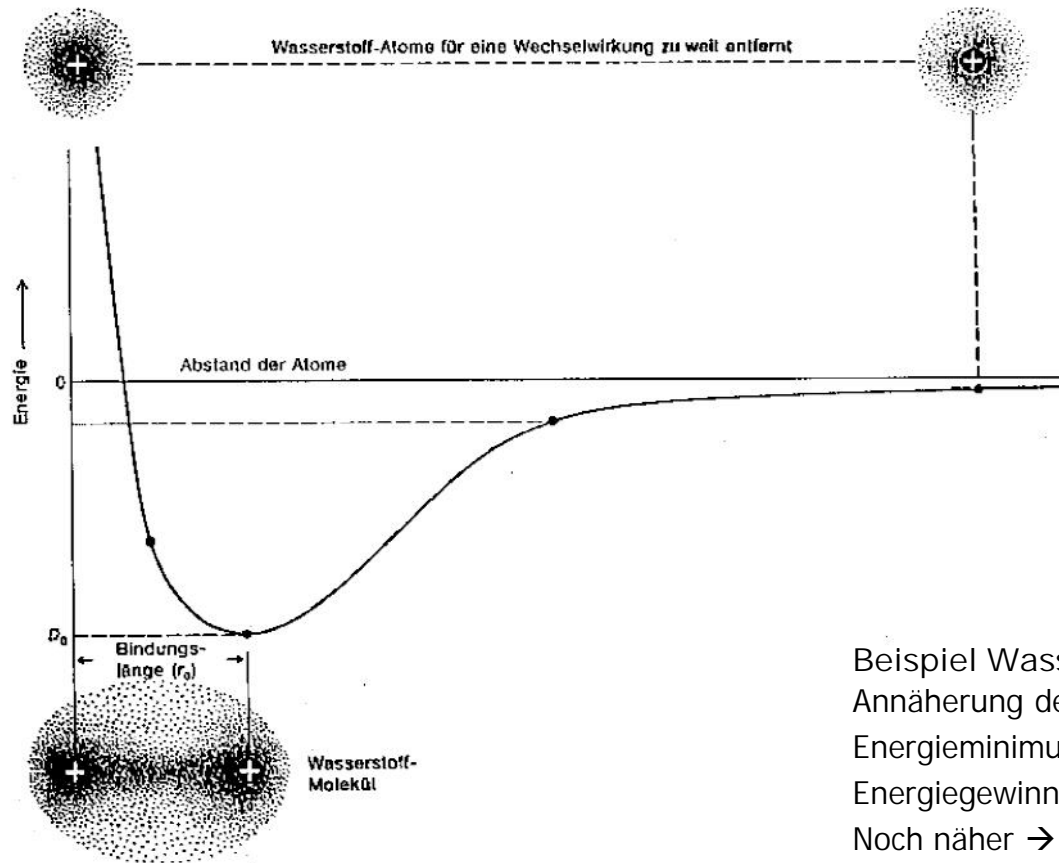
- Molekülorbitale über das gesamte Molekül, Pauli-Prinzip und Hund'sche Regel für die Besetzung der Molekülorbitale mit Elektronen.

VB-Theorie

- Elektronenpaare an einem Atom oder zwischen zwei Atome lokalisieren, mesomere Grenzstrukturen (wiederum durch Lewis Formeln) beschreiben die Delokalisierung der Elektronen über mehrere Atome. Atomorbitale überlappen zu σ - und π -Bindungen.

2.2 Die Atombindung

Valenzbindungstheorie (VB)
(Etwas anschaulicher als MO-Theorie)

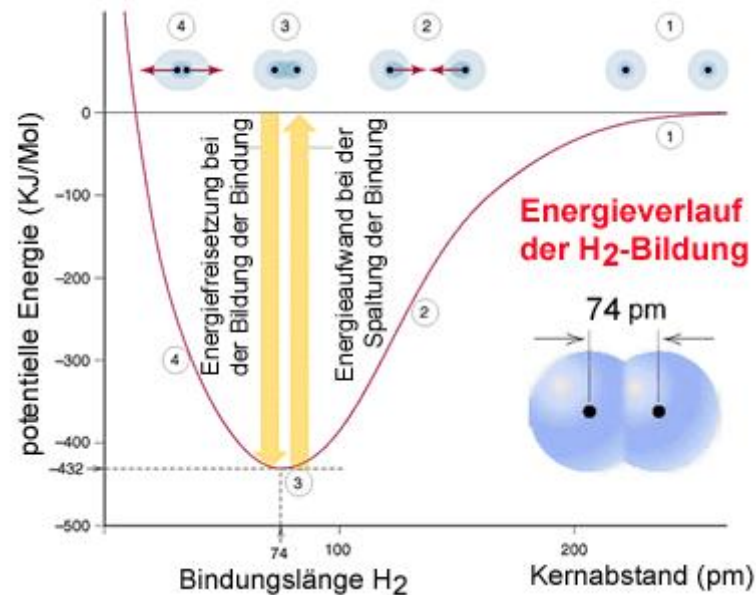


Beispiel Wasserstoffatom
Annäherung der Atome \rightarrow Energie sinkt = Anziehung.
Energeminimum = stabilster Abstand
Energiegewinn = Stabilität des Moleküls
Noch näher \rightarrow Abstoßung

2.2. Die Atombindung

Überlappung von Atomorbitalen zu \uparrow -Bindungen: Beispiel H_2 -Molekül

- Nur bei großem Atomabstand e^- einem Kern zuordnen.
- Im Molekül ist der Aufenthaltsort der e^- unbestimmt (Heisenberg'sche Unschärferelation), die Elektronen sind ununterscheidbar.
- Jedes e^- im H_2 -Molekül kann in die Nähe beider Kerne gelangen.
- Hohe Elektronendichte im H_2 -Molekül auf der Kernverbindungsachse, Elektronendichte wirkt bindend (kompensiert die Abstoßung durch Anziehung der negativen Ladung).



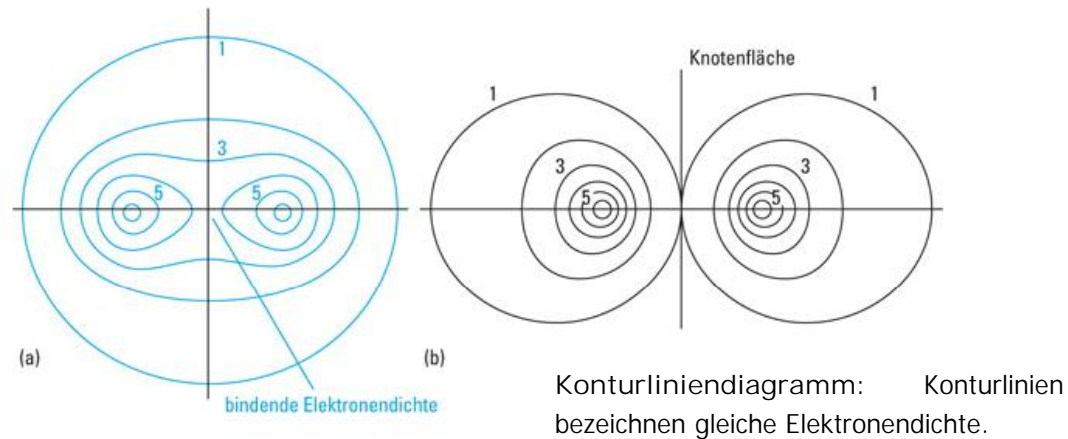
2.2. Die Atombindung

Überlappung von Atomorbitalen zu σ -Bindungen: Beispiel H_2 -Molekül

- Nur bei großem Atomabstand e^- einem Kern zuordnen.
- Annäherung der Atome → Überlappung der $1s$ -Orbitale zu einem gemeinsamen σ -Orbital, das nur mit 1 Elektronenpaar besetzt werden kann (Pauli), beide e^- haben entgegengesetzten Spin.
- Die Elektronen gehören nicht mehr nur zu dem Atom von dem sie stammen → sind ununterscheidbar.
- Im Molekül ist der Aufenthaltsort der e^- unbestimmt (Heisenberg'sche Unschärferelation).
- Jedes e^- im H_2 -Molekül kann in die Nähe beider Kerne gelangen.
- Hohe Elektronendichte im H_2 -Molekül auf der Kernverbindungsachse, Elektronendichte wirkt bindend, durch Anziehung zwischen den positiv geladenen Kernen und der negativ geladenen Elektronenwolke.
- Anziehungskraft umso größer, je höher die Elektronendichte zwischen den Atomen.
- Je stärker zwei Atomorbitale überlappen, desto stärker die Bindung.
- Aufenthaltsräume der e^- durch Wellenfunktionen mathematisch beschreiben.

2.2. Die Atombindung

- Überlappung von Atomorbitalen zu \uparrow -Bindungen: Beispiel H_2 -Molekül
- Aufenthaltsräume der e^- durch Wellenfunktionen mathematisch beschreiben:
 - Aus den Wellenfunktionen Elektronendichteverteilungen berechnen:



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

- (a) Stabiler Zustand: Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse hoch.
 - (b) Instabiler Zustand: Senkrecht zur Kernverbindungsachse Knotenfläche mit Elektronendichte = 0.
- Eine Bindung erfolgt somit nur, „wenn die Überlappung positiv ist“.

2.2. Die Atombindung

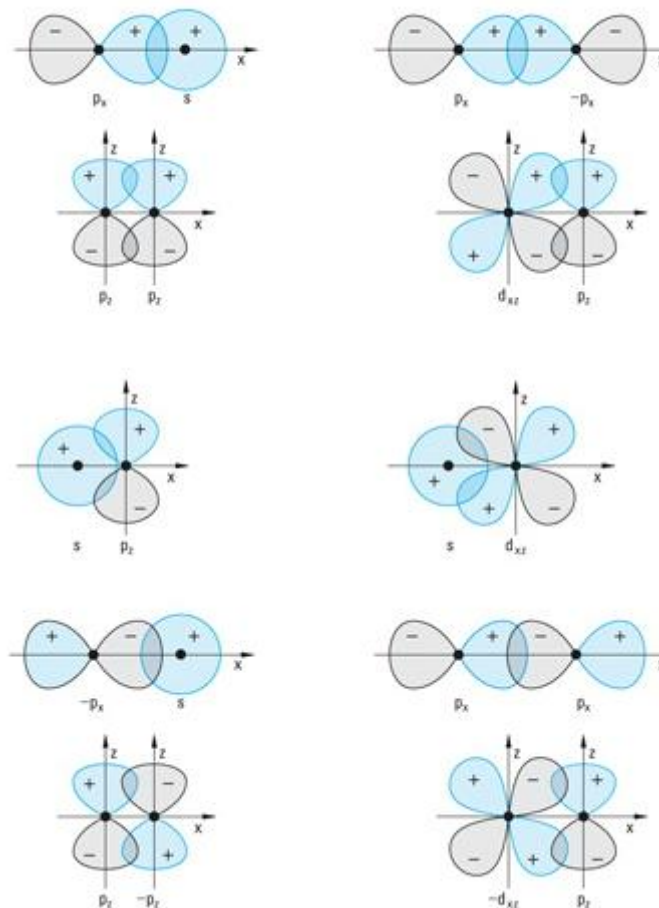
Überlappung von Atomorbitalen

→ Eine Bindung erfolgt nur, „wenn die Überlappung positiv ist“.

→ Positive Überlappung:
 Bereiche der Orbitale mit gleichem Vorzeichen
 der Wellenfunktion überlappen → Bindung
 (entspricht bindendem Molekülorbital)

→ Überlappung = 0. Bereiche positiver und
 negativer Überlappung gleichen sich aus.

→ Negative Überlappung führt zur Abstoßung,
 zwischen Kernen entsteht Knotenfläche.
 (entspricht antibindendem Molekülorbital)



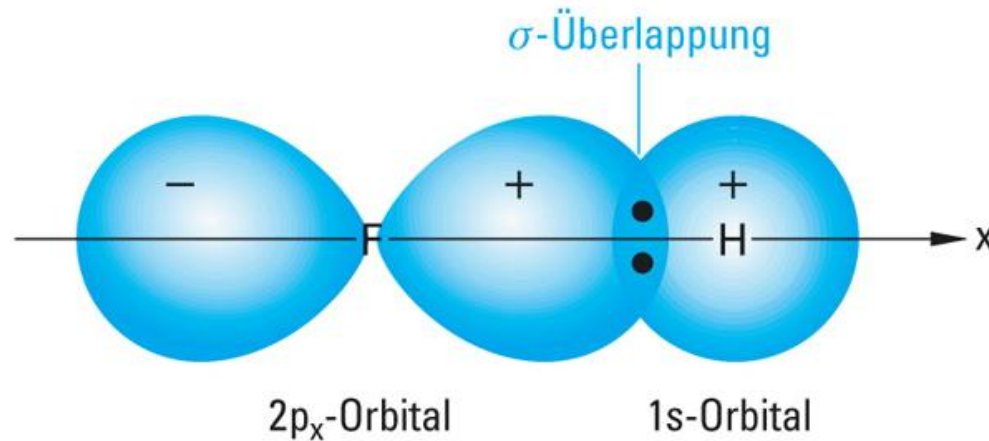
In Folge nur bindende Überlappungen gezeigt.

© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

Räumlicher Aufbau von Molekülen

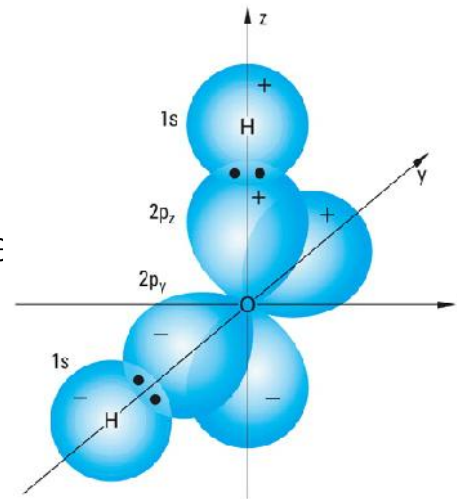
- Lewis Formeln geben keine Auskunft über räumliche Gestalt eines Moleküls → Gestalt ergibt sich daraus, welche Orbitale für die Ausbildung der Bindung überlappen.
- HF-Molekül
1s Orbital des H mit einem 2p –Orbital des F-Atoms.
→ lineares Molekül



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

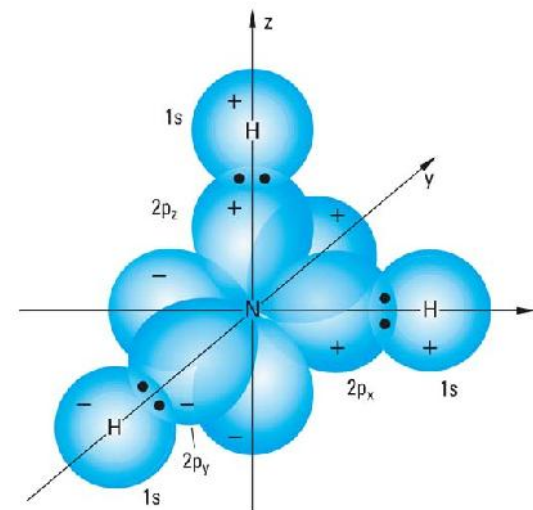
2.2. Die Atombindung

- H₂O-Molekül
Zwei 2p-Orbitale des O überlappen mit den 1s-Orbitalen beider H-Atome.
→ gewinkeltes Molekül (Entspricht der Realität, je tatsächlicher H-O-H Winkel jedoch: 104,5°)



© 2011 DE GRUYTER, Riede/Janiak: Anorganische Chemie

- NH₃-Molekül
Drei 2p-Orbitale des N überlappen mit den 1s-Orbitalen der drei H-Atome.
→ Pyramide mit N an der Spitze.
(Entspricht der Realität, jedoch tatsächlicher H-N-H Winkel: 107,3°)

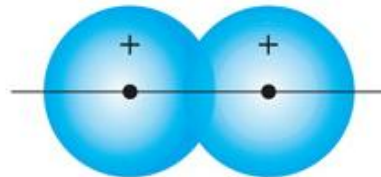


© 2011 DE GRUYTER, Riede/Janiak: Anorganische Chemie

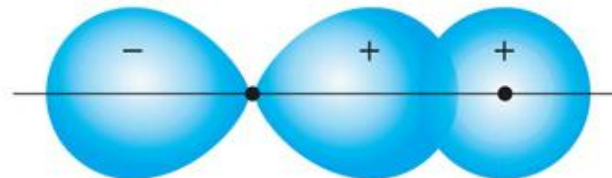
2.2. Die Atombindung

†-Bindungen

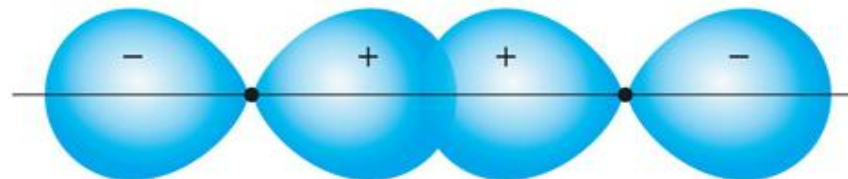
→ rotationssymmetrisch zur Verbindungsachse der Kerne



s-s-Überlappung
(Beispiel H_2)



s-p-Überlappung
(Beispiel HF)



p-p-Überlappung
(Beispiel F_2)

© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

Räumlicher Bau von Molekülen

- VSEPR-Modell (Valence-Shell-Elektron-Pair-Repulsion-Modell)
- Konzept der Hybridisierung (Mischung von Atomorbitalen zu Hybridorbitalen)

2.2. Die Atombindung

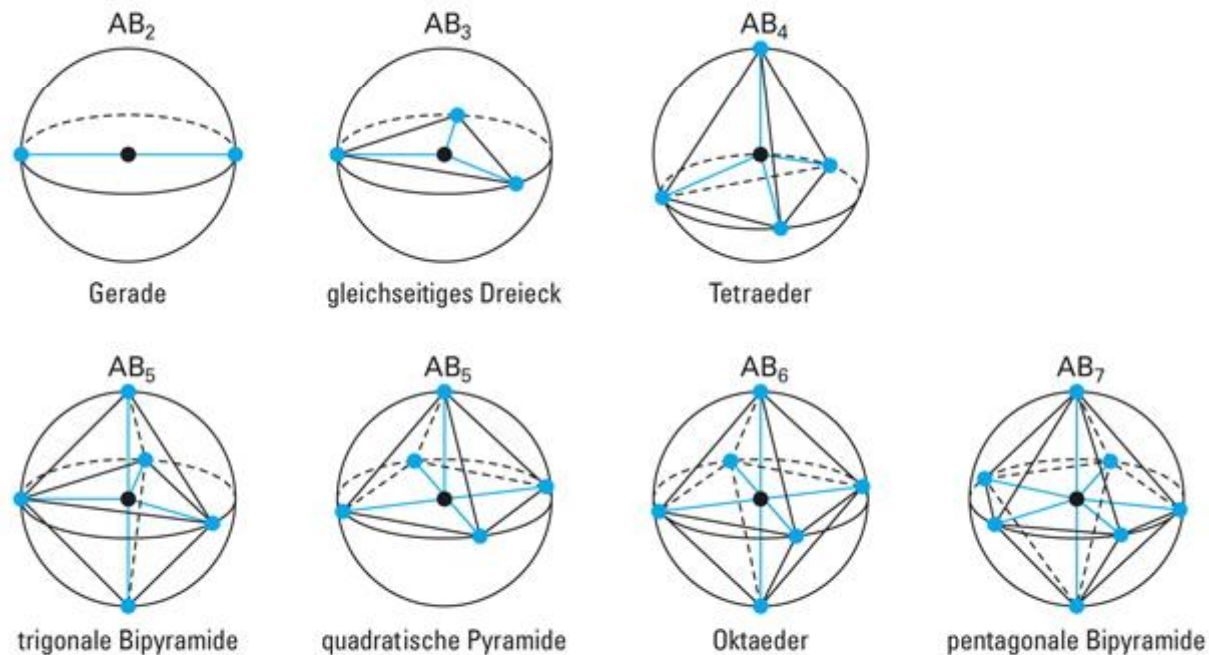
VSEPR-Modell (Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell)

- Zur Deutung von Molekülgeometrien.
- Strukturkonzept, beschreibt nicht die Bindungssituation.
- Ignoriert räumliche Orientierung der Atomorbitale.

- Liefert schnell Deutung der Molekülstrukturen.
- Mit wenigen einfachen aus der Erfahrung resultierenden Regeln liefert es einfache Systematik der Molekülstrukturen.
- Beruht auf 4 Regeln.

2.2. Die Atombindung

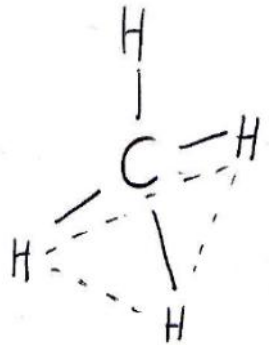
- In der äußersten Schale eines Atoms befinden sich bindende und nichtbindende Elektronenpaare. Da sie die gleiche (negative) Ladung besitzen, stoßen sie sich gegenseitig ab und versuchen, einen möglichst großen Abstand bzw. Bindungswinkel zu erreichen.
- Regel 1: In Molekülen des Typs AB_n ordnen sich die Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms so an, dass der Abstand möglichst groß wird.



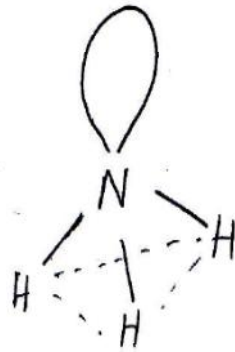
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

- Regel 2: Freie Elektronenpaare E in einem Molekül AB_1E_m befinden sich im Gegensatz zu den bindenden Elektronenpaare im Feld nur EINES Atomkerns. → Beanspruchen mehr Raum und verringern dadurch die Bindungswinkel der bindenden Elektronenpaare.
- Z.B. Tetraedrische Strukturen in CH_4 (AB_4), NH_3 (AB_3E) und H_2O (AB_2E_2).



Bindungswinkel: 109,5°



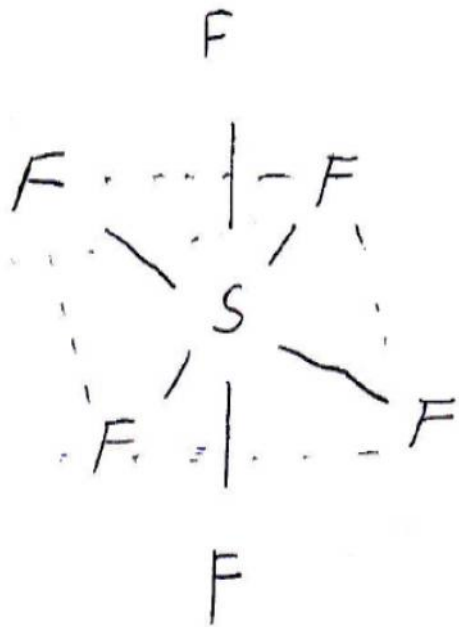
107,3°



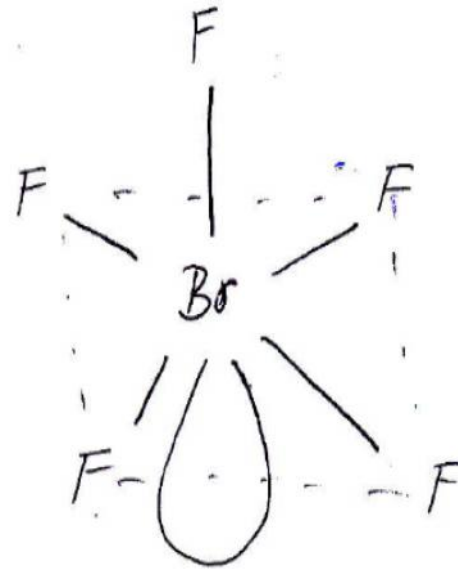
104,5°

2.2. Die Atombindung

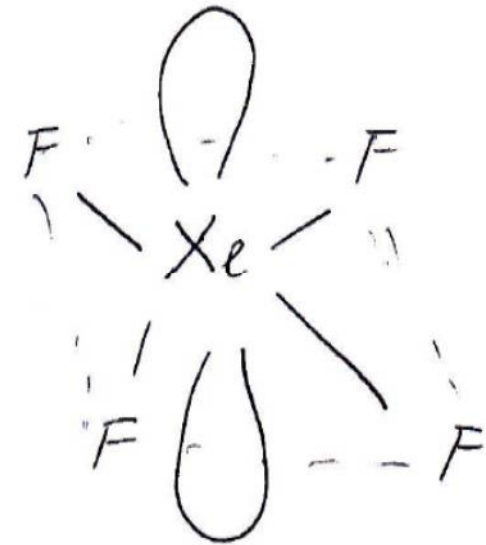
→ Z.B. Oktaedrische Strukturen in SF_6 (AB_6), BrF_5 (AB_5E) und XeF_4 (AB_4E_2).



Bindungswinkel: 90°



$\text{F}_{\text{axial}}\text{-Br-F}$ 85°



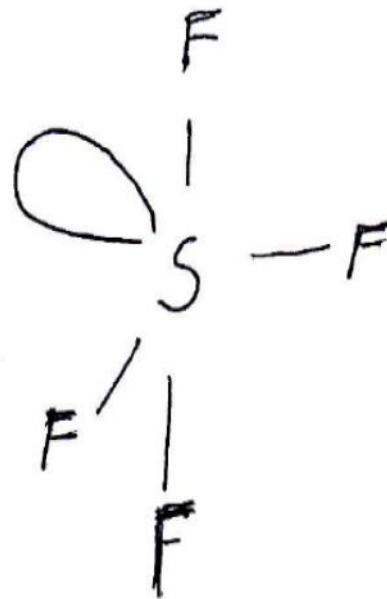
90°

2.2. Die Atombindung

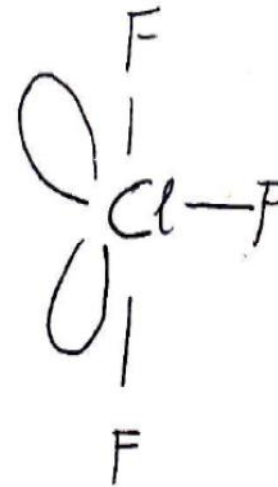
→ Z.B. Trigonal-bipyramidale Strukturen in PF_5 (AB_5), SF_4 (AB_4E), ClF_3 (AB_3E_2) und XeF_2 (AB_2E_3).



Bindungswinkel:
 $120^\circ / 180^\circ$



$101^\circ / 173^\circ$



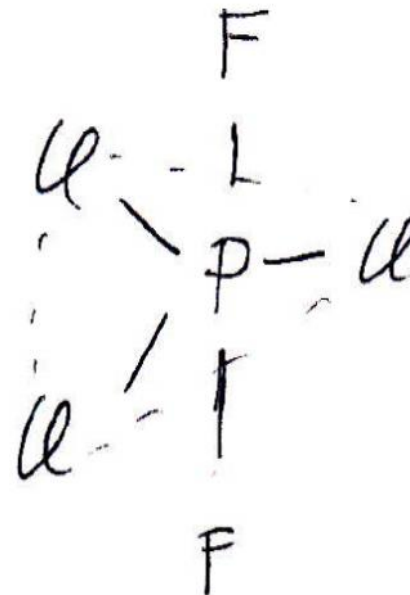
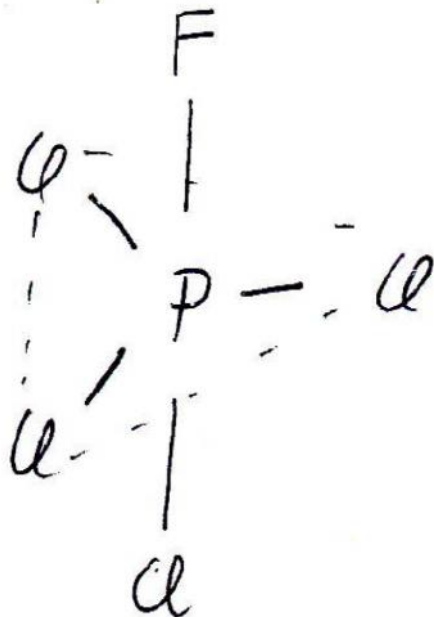
$87,5^\circ / 175^\circ$



180°

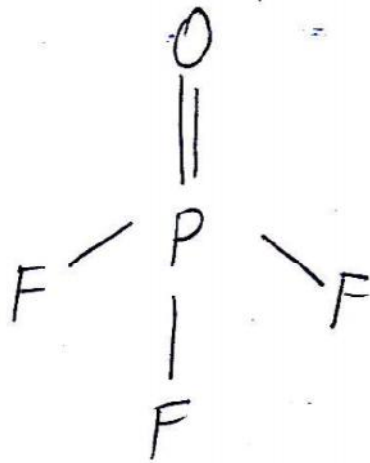
2.2. Die Atombindung

- Regel 3: Elektronegative Substituenten ziehen bindende Elektronenpaare stärker an sich heran und vermindern damit deren Raumbedarf.
- In der trigonalen Bipyramide besetzen die elektronegativeren Atome die axialen Positionen, weil sie weniger Raum beanspruchen.



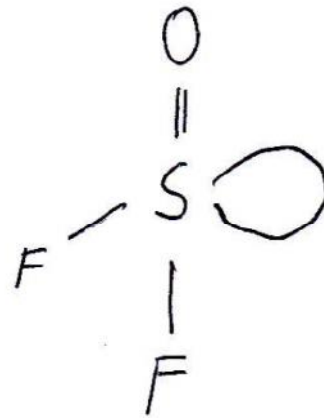
2.2. Die Atombindung

→ Regel 4: Mehrfachbindungen beanspruchen mehr Raum als Einfachbindungen und verringern die Bindungswinkel der Einfachbindungen.

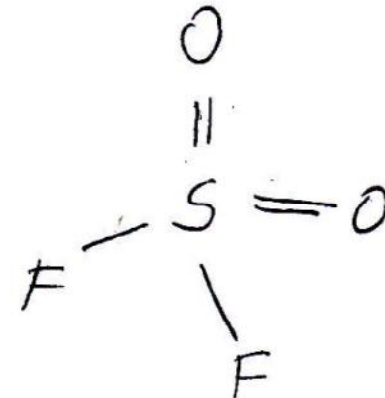


Bindungswinkel:

F-P-F 101°



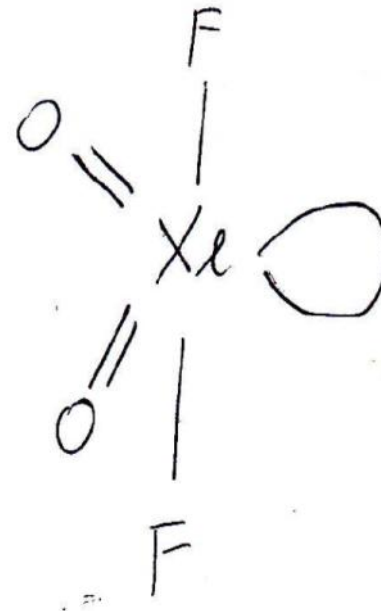
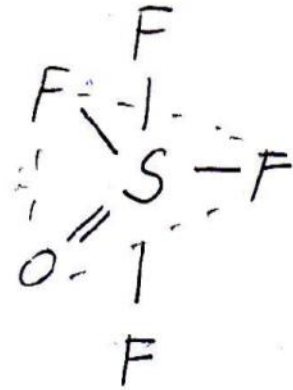
O-S-F 107° / F-S-F 93°



O-S-O 124° / F-S-F 96°

2.2. Die Atombindung

- Regel 4: Mehrfachbindungen beanspruchen mehr Raum als Einfachbindungen → Doppelbindungen liegen in der Äquatorebene.





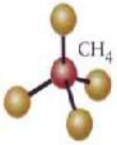
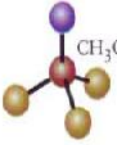
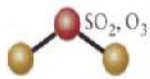

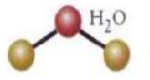
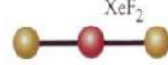
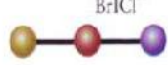
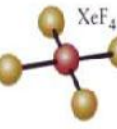
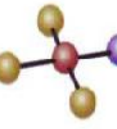



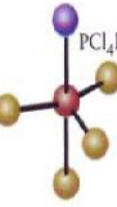
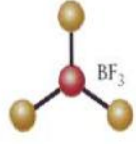

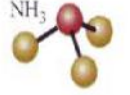
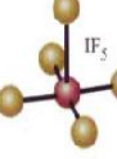
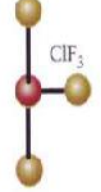
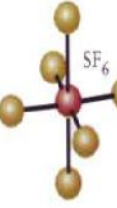

VSEPR type	Nonpolar	Polar	VSEPR type	Nonpolar	Polar
AX_2	 <chem>CO2</chem>	 <chem>HCN</chem>	AX_4	 <chem>CH4</chem>	 <chem>CH3Cl</chem>
AX_2E		 <chem>SO2, O3</chem>			 <chem>SF4</chem>
AX_2E_2		 <chem>H2O</chem>	AX_4E		
AX_2E_3	 <chem>XeF2</chem>	 <chem>BrCl^-</chem>	AX_4E_2	 <chem>XeF4</chem>	
AX_2E_4	 none known	 none known	AX_5	 <chem>PCl5</chem>	 <chem>PCl4F</chem>
AX_3	 <chem>BF3</chem>	 <chem>COCl2</chem>			
AX_3E		 <chem>NH3</chem>	AX_5E		 <chem>IF5</chem>
AX_3E_2		 <chem>ClF3</chem>	AX_6	 <chem>SF6</chem>	

Figure 9.10, page 315

Atkins/Jones: *Chemistry: Molecules, Matter, and Change*, 3e
 © 1997 by P. W. Atkins and L. L. Jones

2.2. Die Atombindung

Hybridisierung: sp^3 -Hybridisierung

→ Methanmolekül CH_4

Angeregtes C-Atom bildet 4 σ -Bindungen. Dafür stehen ein s-Orbital und drei p-Orbitale zur Verfügung → nicht alle 4 Bindungen gleich?

→ Experiment: CH_4 ist symmetrisches Molekül mit 4 identischen C-H Bindungen

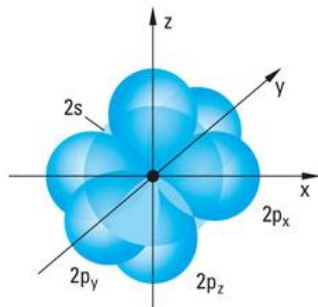
→ C-Atom besitzt im Bindungszustand 4 äquivalente Orbitale.

→ Entstehen durch Mischung der s und p-Orbitale → Hybridisierung

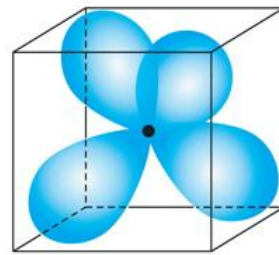
→ Hybridorbitale, besitzen $\frac{1}{4}$ s-Orbital Charakter und $\frac{3}{4}$ p-Orbital Charakter.

→ sp^3 -Hybridorbitale

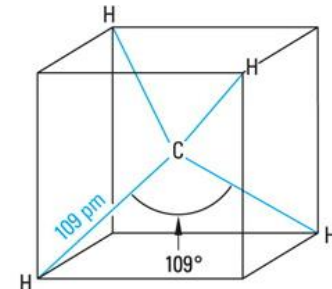
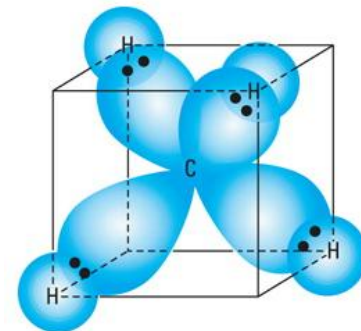
→ CH_4 -Molekül durch Überlappung des 1s-Orbitals des H-Atoms mit den 4 sp^3 -Hybridorbitalen des C-Atoms entstehen vier σ -Bindungen, die tetraedrisch ausgebildet sind.



Mischung

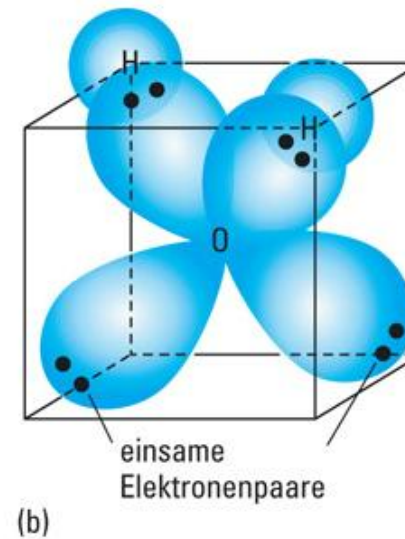
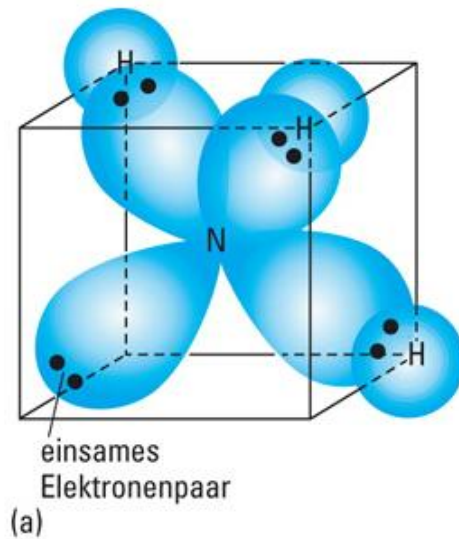


sp^3 -Hybridorbitale



2.2. Die Atombindung

- In Hybridisierung auch e⁻-Paare, die nicht an der Bindung beteiligt sind.
- Z.B. NH₃ (a) und H₂O (b)



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

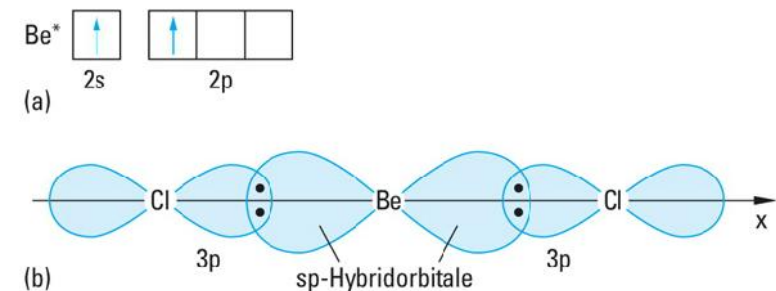
2.2. Die Atombindung

sp-Hybridorbitale

- Aus 1 s-Orbital und 1 p-Orbitale → 2 äquivalente sp-Hybridorbitale
- Z.B. BeCl₂-Molekül
Im Dampfzustand lineare Moleküle
- Be* (angeregter Zustand) 1s²2s¹2p¹
Hybridisierung der 2s- und 2p-Orbitale zu zwei sp-Hybridorbitalen.
- Lineares BeCl₂-Molekül, σ-Bindung zwischen den zwei sp-Hybridorbitalen des Be-Atoms und den 3p-Orbitalen der Cl-Atome.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.



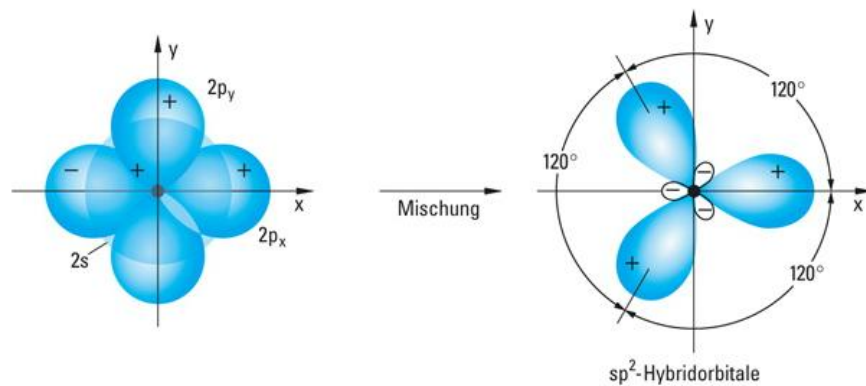
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

a) Elektronenkonfiguration des angeregten Be-Atoms. b) Bildung von BeCl₂

2.2. Die Atombindung

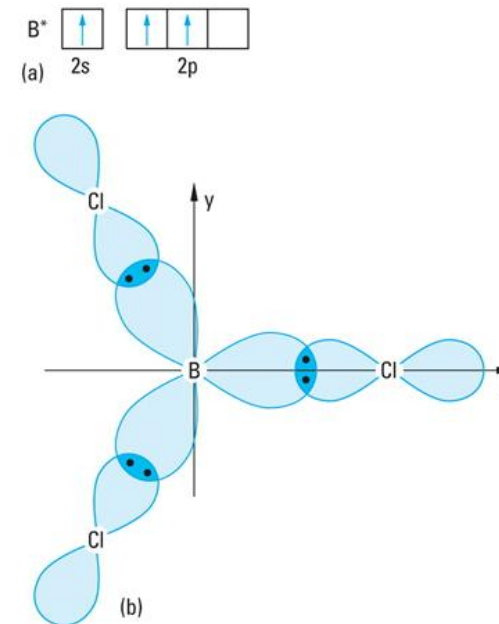
sp²-Hybridorbitale

- Aus 1 s-Orbital und 2 p-Orbitale → 3 äquivalente sp²-Hybridorbitale
- Trigonal ebene Gestalt, Orbitale liegen in der xy-Ebene und bilden 120° Winkel.
- Z.B. BCl₃-Molekül
- B* (angeregter Zustand) 1s²2s¹2p²
Hybridisierung der 2s- und zwei 2p-Orbitale zu drei sp²-Hybridorbitalen.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Schematische Darstellung der Bildung von sp²-Hybridorbitalen.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

a) Elektronenkonfiguration der Valenzelektronen des angeregten B-Atoms. b) Schematische Darstellung der Bindungen im Molekül BCl₃

2.2. Die Atombindung

Hybridorbitale mit d-Orbitalen

- Sechs d^2sp^3 -Hybridorbitale, auf die Ecken eines Oktaeders ausgerichtet:
Hypervalentes Schwefelhexafluorid:

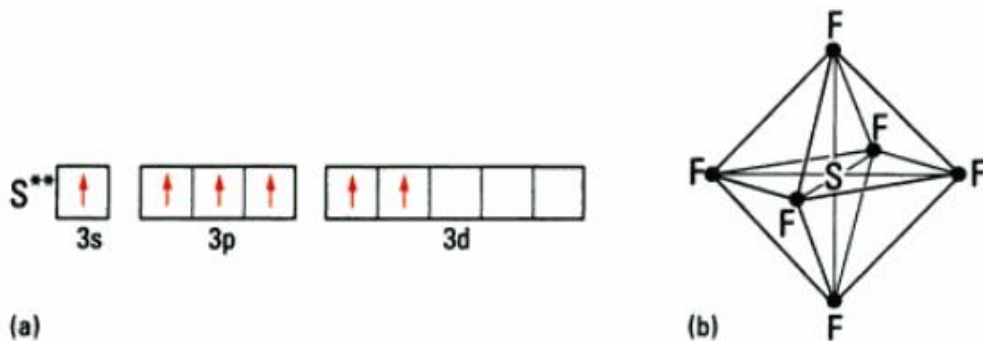


Abbildung 2.43 Beschreibung der Bindungen im hypervalenten Molekül SF_6 mit dem VB-Modell.

a) Valenzelektronenkonfiguration des zweifach angeregten S-Atoms. b) Geometrische Anordnung der Atome im Molekül SF_6 . Das S-Atom bildet mit den sechs F-Atomen sechs σ -Bindungen, die oktaedrisch ausgerichtet sind. Dafür geeignet sind die sechs d^2sp^3 -Hybridorbitale, die von den Valenzelektronen des S-Atoms gebildet werden. Dieses Modell beschreibt zwar den Bau des Moleküls richtig, aber nicht die elektronische Struktur (vgl. Abb. 2.75).

- Fünf dsp^3 -Hybridorbitale, auf die Ecken einer trigonalen Bipyramide gerichtet.
- Vier dsp^2 -Hybridorbitale, auf die Ecken eines Quadrats gerichtet.
- MO-Theorie: Hauptgruppenelemente: d-Orbitale sind nur unwesentlich an den Bindungen beteiligt. (Auch hypervalente Moleküle (z.B. SF_6) ohne Beteiligung der d-Orbitale hinreichend beschreibbar.)
- Bei Komplexverbindungen der Übergangsmetalle sind d-Orbitale an den Bindungen beteiligt.

2.2. Die Atombindung

Zusammenfassung

→ Häufig auftretende Hybridisierungen:

Hybridorbital	Zahl	Räumliche Anordnung	Beispiele
sp	2	linear	CO ₂ , HCN, C ₂ H ₂ , HgCl ₂
sp ²	3	trigonal	SO ₃ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻
sp ³	4	tetradedrisch	NH ₄ ⁺ , BF ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻

→ Anzahl der Hybridorbitale = Anzahl der beteiligten Atomorbitale

→ Es kombinieren nur Atomorbitale mit ähnlichen Energien, z.B. 2s mit 2p oder 3s mit 2p, etc.

2.2. Die Atombindung

Zusammenfassung

- Hybridisierung führt zu neuer Gestalt der Elektronenwolke.
- Hybridorbitale besitzen größere Elektronenwolken als nicht hybridisierte Orbitale.
- Überlappung bei Bindungen mit Hybridorbitalen größer, weil Hybridorbital in Bindungsrichtung weiter ausgedehnt ist als ein p-Orbital.
- Bindung mit Hybridorbitalen → stärkere Bindung.



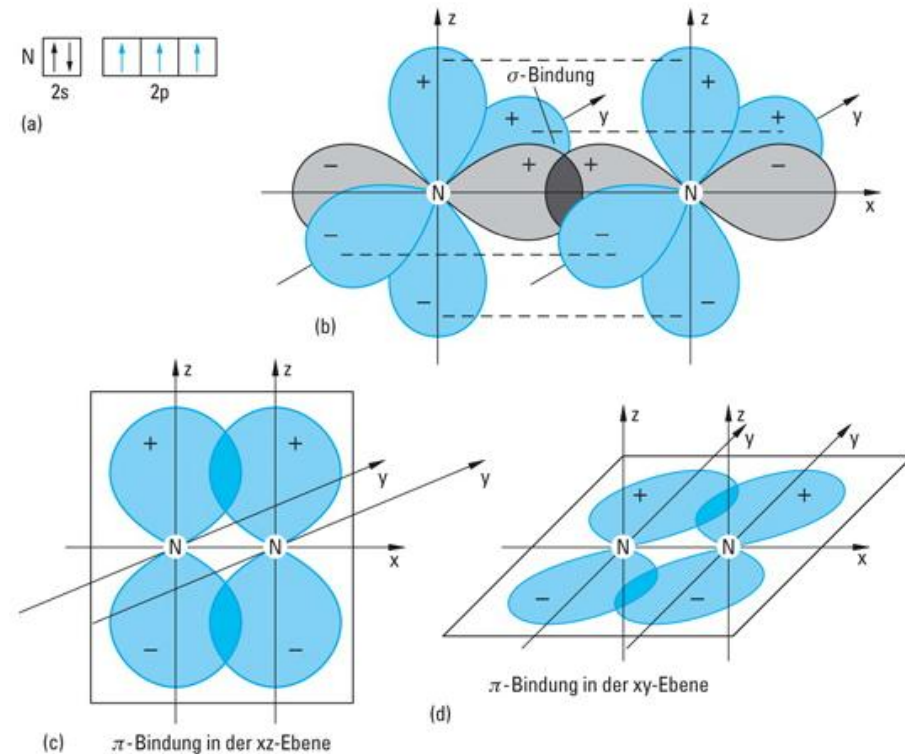
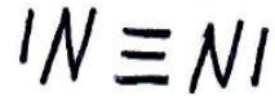
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

- Hybridisierter Zustand NICHT an isoliertem Atom nachweisbar! Ist also ein hypothetischer Valenzzustand!

2.2. Die Atombindung

f-Bindung

- Beispiel N_3 -Molekül
- Dreifachbindung → Elektronenoktett
- Drei Bindungen sind unterschiedlich!
(Lewis Formel zeigt das nicht an!)
- 1 σ -Bindung und 2 äquivalente π -Bindungen!
(MO-Theorie:
 σ -Bindung wahrscheinlich durch sp -Hybridorbitale
→ stärkere Überlappung
→ stärkere Bindung)



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

a) Valenzelektronenkonfiguration des Stickstoffatoms.

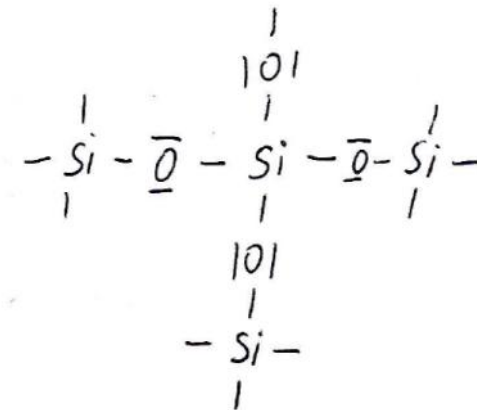
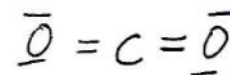
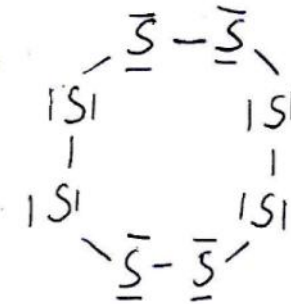
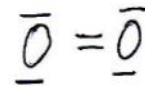
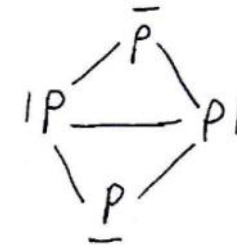
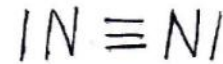
b) Die p_x -Orbitale der N-Atome bilden durch Überlappung eine σ -Bindung.

c), d) Durch Überlappung der beiden p_z -Orbitale und der beiden p_y -Orbitale werden zwei π -Bindungen gebildet, die senkrecht zueinander orientiert sind. p -Orbitale, die π -Bindungen bilden, liegen nicht rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse.

2.2. Die Atombindung

Doppelbindungsregel

- Einfachbindungen sind σ -Bindungen
- Doppelbindungen: 1 σ -Bindung und 1 π -Bindung
- Dreifachbindungen: 1 σ -Bindung und 2 π -Bindungen
- π -Bindungen durch Überlappung von p-Orbitalen treten bevorzugt in den Atomen C, N und O (2.Periode) auf. (π -Bindungen mit sich selbst und untereinander)
- Atome höherer Periode neigen eher zu Einfachbindungen (Si, P und S). Jedoch: π -Bindungen sind möglich.



2.2. Die Atombindung

f-Bindung

→ Wichtig bei Kohlenwasserstoffen!

Übung: Bindung im Ethen C_2H_4 (C bildet sp^2 -Hybridorbitale)

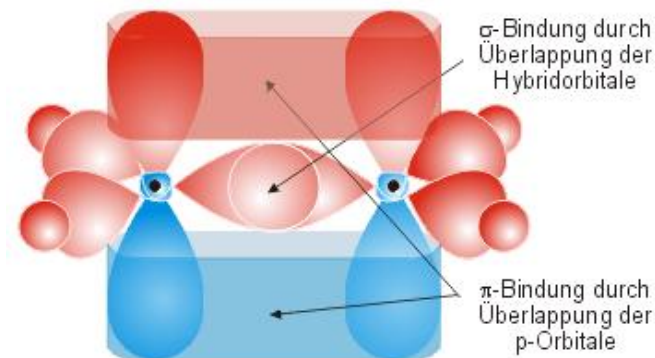
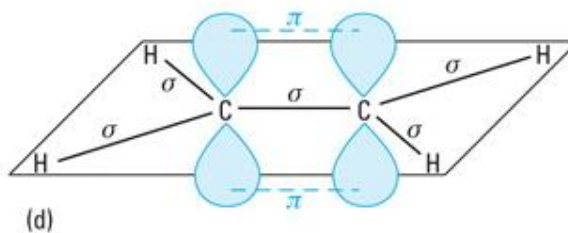
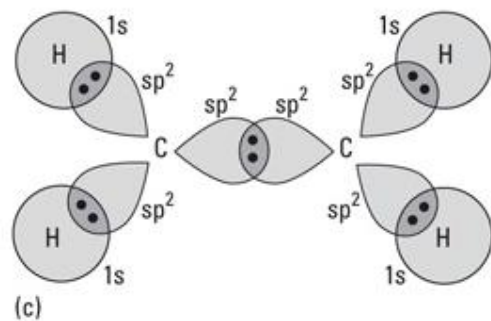
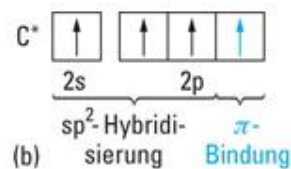
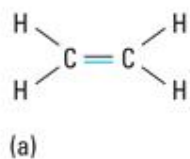
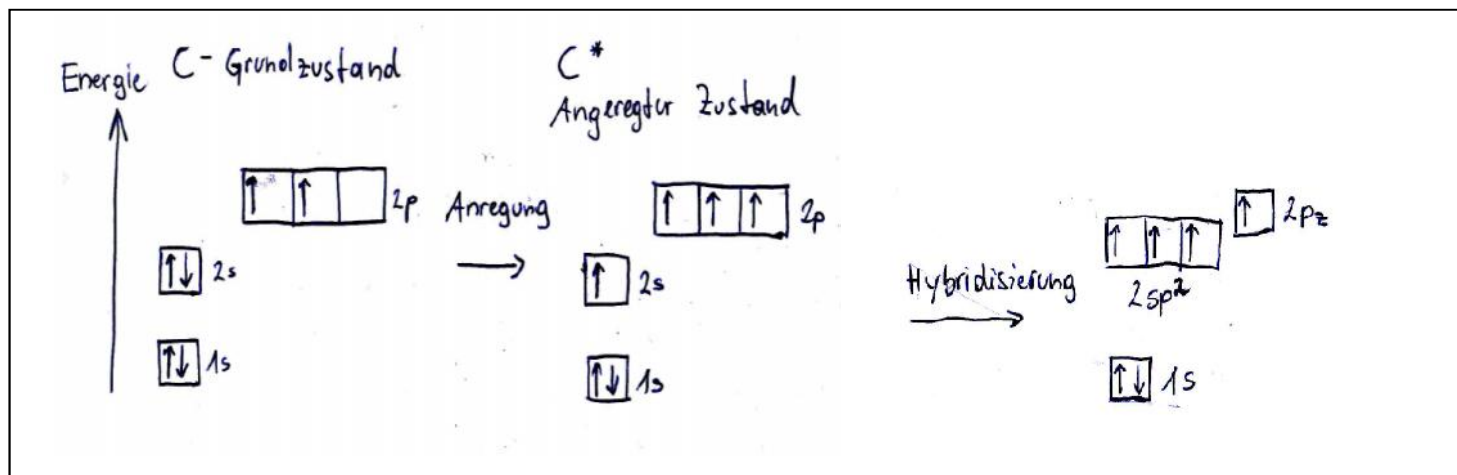
Schreiben Sie von Ethen die Lewis-Formel und die Valenzelektronenkonfiguration des C-Atoms an. Schreiben sie die Elektronenkonfiguration des hybridisierten Kohlenstoffes in einem Energiediagramm an! Zeichnen sie die überlappenden Orbitale auf! (Jedes C-Atom bildet drei σ -Bindungen und 1 π -Bindung).

Übung: Bindung im Ethin C_2H_2 (C bildet sp -Hybridorbitale)

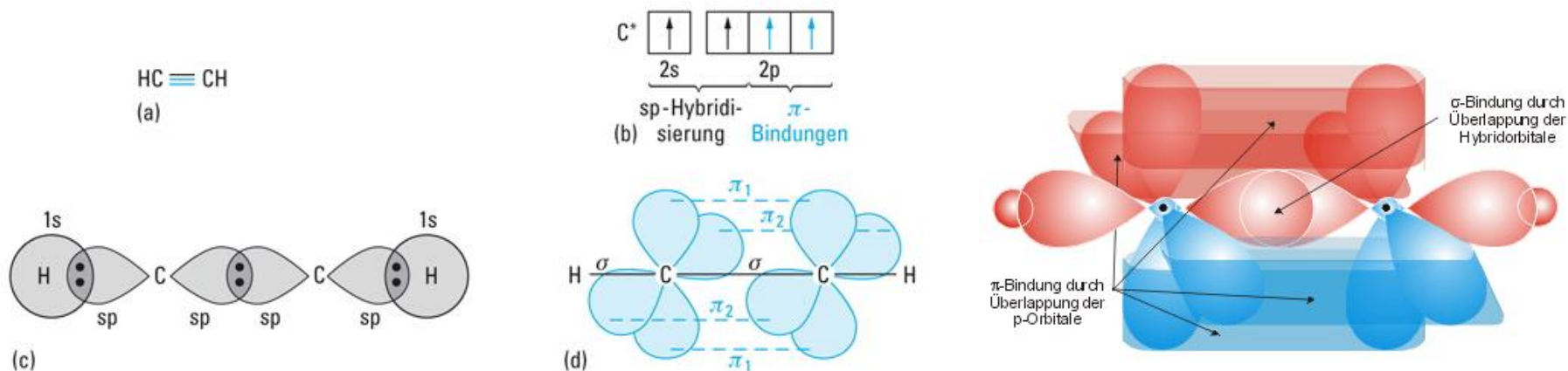
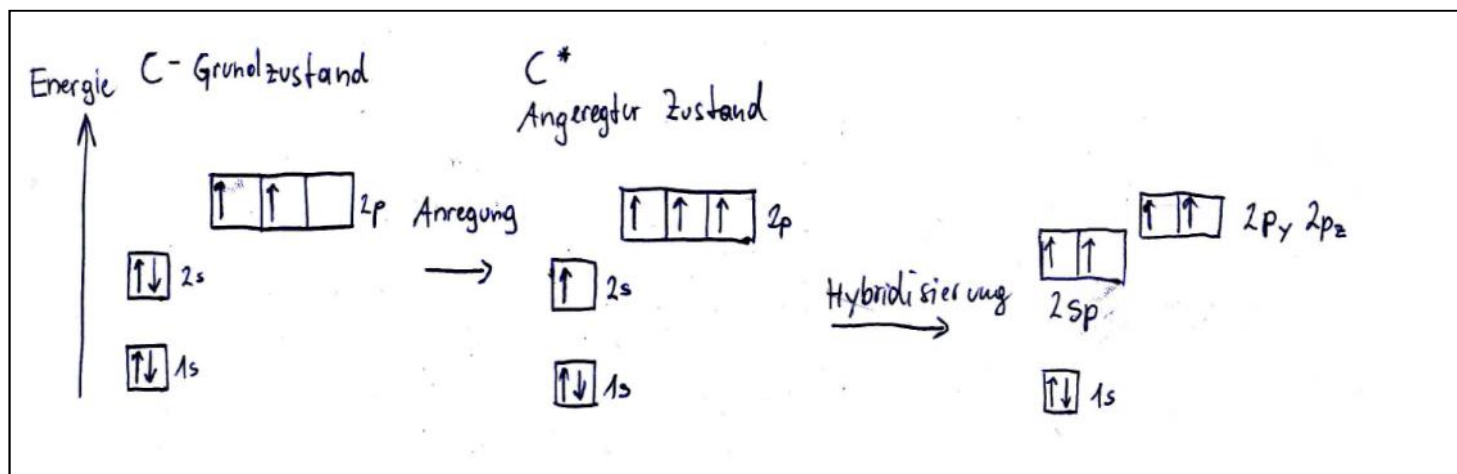
Schreiben Sie von Ethin die Lewis-Formel und die Valenzelektronenkonfiguration des C-Atoms an. Schreiben sie die Elektronenkonfiguration des hybridisierten Kohlenstoffes in einem Energiediagramm an! Zeichnen sie die überlappenden Orbitale auf! (Jedes C-Atom bildet 2 σ -Bindungen und 2 π -Bindungen).

Noch mehr Übungen: Analog zu oben, Elektronenkonfiguration und Zeichnung der Orbitale für Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Boran (BH_3), Wasser (H_2O), Berylliumhydrid (BeH_2), Formaldehyd (CH_2O)

2.2. Die Atombindung



2.2. Die Atombindung



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

Bindungslänge

- Bindungslänge einer kovalenten Bindung = Abstand zwischen den Kernen.
- Bindungslänge zwischen Atomen A und B ist in verschiedenen Verbindungen nahezu konstant = charakteristische Größe.
- Bindungslängen hängen von der Größe der Atome ab.
- Bindungslängen nehmen mit der Anzahl der Bindungen ab!

Bindung	Bindungslänge pm	Bindung	Bindungslänge pm
H-H	74	C-H	109
F-F	142	N-H	101
Cl-Cl	199	O-H	96
Br-Br	228	F-H	92
I-I	267	Cl-H	127
C-C	154	Br-H	141
C=C	134	I-H	161
C≡C	120	C-O	143
O=O	121	C=O	120
N=N	110	C-N	147

2.2. Die Atombindung

Bindungsenergien

- Charakteristische mittlere Bindungsenergien:
 - Einfachbindung 140-595 kJ/mol
 - Doppelbindung 420-710 kJ/mol
 - Dreifachbindung 810-1080 kJ/mol
- Bindungsenergie nimmt mit zunehmender Bindungslänge ab.

Bindung	Bindungsenergie kJ/mol
H-H	436
F-F	159
Cl-Cl	243
Br-Br	193
I-I	151

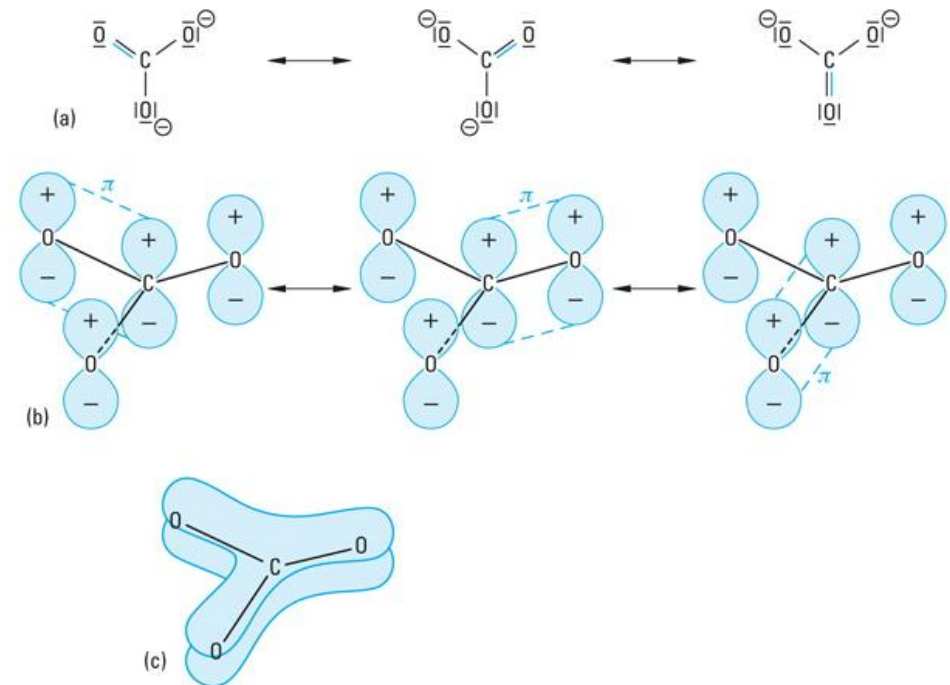
- F-F Bindungsenergie: Ursache: gegenseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare wegen des kleinen Bindungsabstandes. → F_2 ist sehr reaktiv!
- Bindungsenergie nimmt mit zunehmender Bindungspolarität zu. (Siehe Elektronegativität)

2.2. Die Atombindung

Mesomerie (Resonanz)

- Viele Moleküle kann man mit einer Lewis Formel nur unzureichend beschreiben.
 - Mehrere Lewis Strukturen kombinieren = mesomere Formen, Grenzstrukturen oder Resonanzstrukturen.
- Der reale Zustand kann nicht durch eine dieser Formeln allein beschrieben werden, sondern ist eher ein Zwischenzustand, Überlagerung mehrerer Grenzstrukturen.
- Resonanzstrukturen unterscheiden sich nur in den Elektronenverteilungen, Anordnung der Atome ist dieselbe.

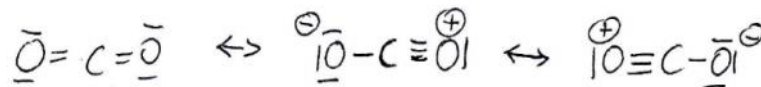
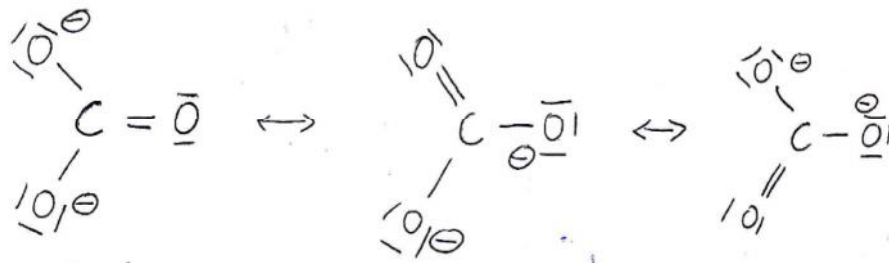
- (a) Grenzstrukturen des Carbonat-Ions CO_3^{2-}
- (b) Darstellung der p-Orbitale: Überlappung des C p-Orbitals mit allen 3 O-p-Orbitalen gleich wahrscheinlich.
- (c) Es entsteht ein über das gesamte Ion delokalisiertes π -Bindungssystem.



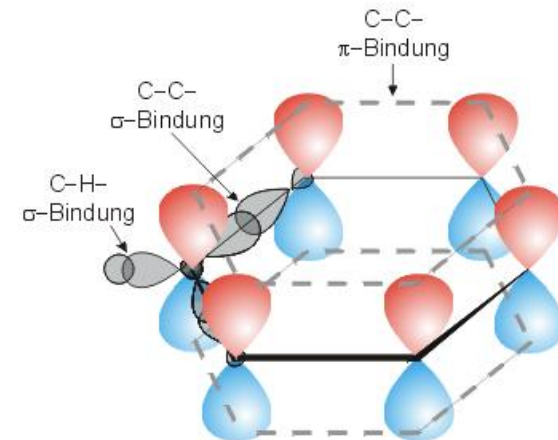
2.2. Die Atombindung

→ Durch Mesomerie erfolgt Stabilisierung des Moleküls. Energiegehalt des tatsächlichen Moleküls ist kleiner als einer jeden Grenzstruktur.

Energiedifferenz = Stabilisierungsenergie = Resonanzenergie. Wird dadurch gewonnen, dass Elektronen in den Anziehungsbereich mehrerer Kerne gelangen. Z.B. beträgt der Energiegewinn durch die Delokalisierung der π -Elektronen im Benzolring (C_6H_6) 151 kJ/mol → große Stabilität des aromatischen Systems.



Übung: Schreiben Sie die mesomeren Grenzstrukturen des Benzol-Molekül C_6H_6 an (C ist sp^2 hybridisiert)!



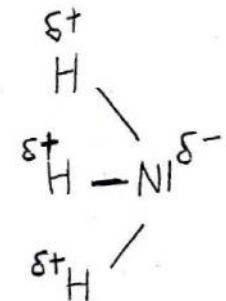
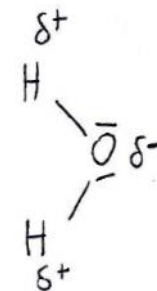
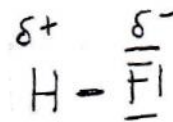
Man nennt Benzol aufgrund seiner ungewöhnlichen Stabilität aromatisch oder einen Aromaten. Das Phänomen der Stabilisierung durch Delokalisierung bei cyclischen π -Systemen nennt man Aromatizität.

2.2. Die Atombindung

Dipole

- Ionenbindung und Atombindung = Grenztypen der chemischen Bindung
- In Realität sind die meisten Bindungen Mischungen der beiden Bindungsarten.
- Polare Bindung in Molekül wie Mesomerie einer kovalenten und ionischen Grenzstruktur: $A-B \leftrightarrow A^+B^-$

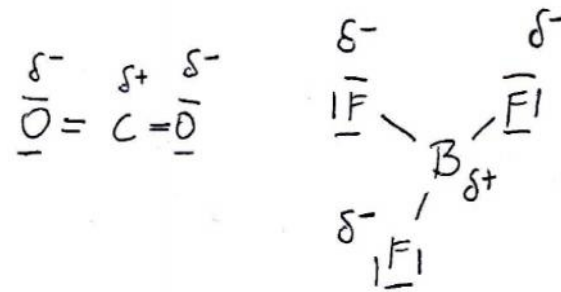
- Unpolare kovalente Bindung: Moleküle mit gleichen Atomen: F_2, H_2
 - Elektronenwolke gleichmäßig verteilt.
- Moleküle mit verschiedenen Atomen:
Bindende e^- werden unterschiedlich angezogen!
- HF-Molekül: F zieht e^- stärker an
 - Größere e^- -Dichte am F-Atom.
Positive Partialladung am H-Atom: δ^+
Negative Partialladung am F-Atom: δ^-



2.2. Die Atombindung

Dipole

- Symmetrische Moleküle: Polare Bindungen jedoch kein Dipol → Ladungsschwerpunkte fallen zusammen!



- Dipole besitzen Dipolmoment: Messbare gerichtete Größe, abhängig von Ladung und Abstand zwischen den Ladungen.

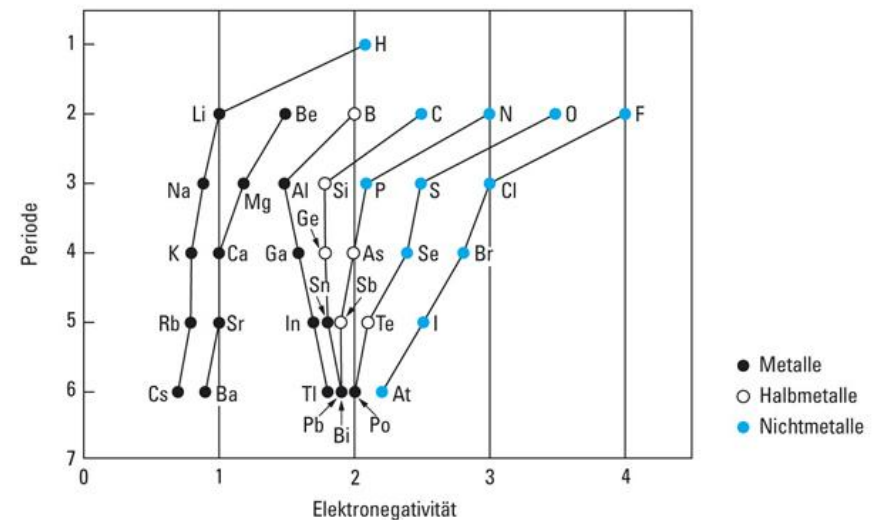
2.2. Die Atombindung

Elektronegativität

- Maß für die Fähigkeit eines Atoms in einer kovalenten Bindung das bindende e^- an sich zu ziehen.
- Elektronegativität nimmt im Periodensystem mit wachsender Ordnungszahl in den Hauptgruppen ab und in den Perioden zu.
- Umso größer die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner, desto ionischer ist deren Bindung.

Beispiele:

- Wenig polare Bindung: C-H
- H-Cl hat Ionenbindungsanteil von 20%
- Ionenkristalle wie CsCl, NaCl, BeO, CaF₂ sind nicht rein ionisch, sondern haben nur 50 bis 80 % Ionenbindungscharakter.
- Grenzfall Ionenbindung: LiF: Valenzelektron des Li vollkommen vom F angezogen, e^- nur noch im Orbital des F.
 - es entstehen Ionen Li⁺ und F⁻.

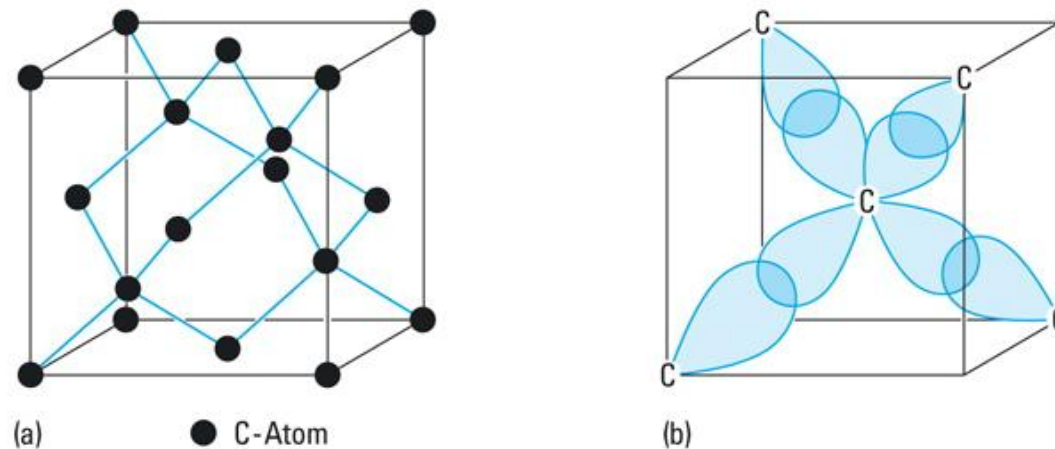


© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

Atomkristalle/ Molekülkristalle

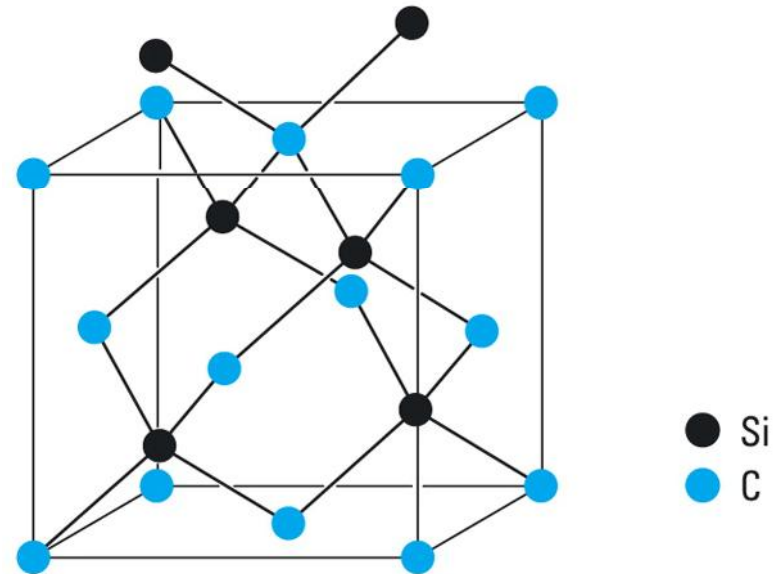
- Atome sind durch kovalente Bindungen dreidimensional verknüpft.
- Elemente der 4. Hauptgruppe C, Si, Ge, Sn kristallisieren in einem Atomgitter mit tetraedrischer Koordination der Atome:
- Diamantstruktur: jedes C-Atom bildet 4 σ -Bindungen mit Nachbar-C-Atomen. Überlappung von sp^3 -Hybridorbitalen in tetraedrischer Ausrichtung.
- C-C Bindungen sehr stark → Diamant sehr hart und hochschmelzend, elektrisch nicht-leitend.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

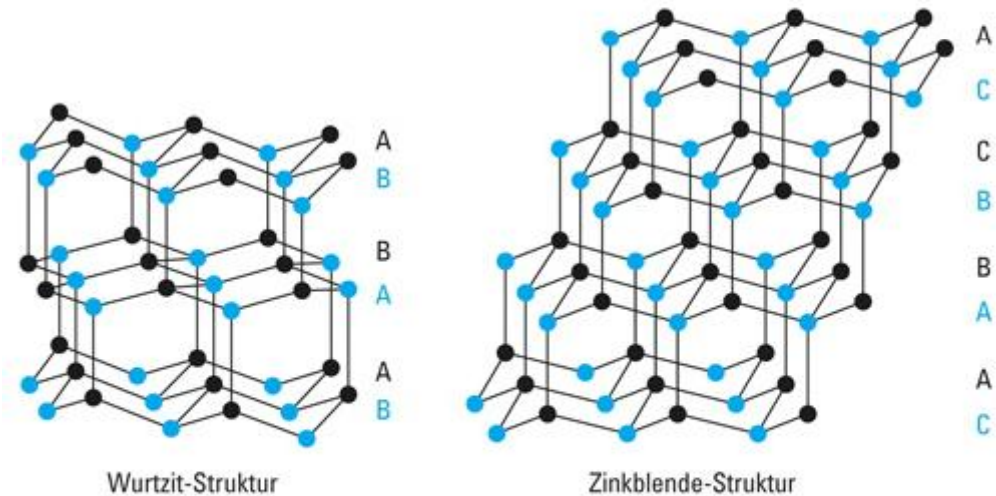
- Zinkblende-Struktur: jedes Si- Atom ist tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben. Wie im Diamant ist jedes Atom durch 4 sp^3 -Hybridorbitale an Nachbaratome gebunden.
- Atomgitter mit Zinkblende-Struktur:
 - SiC
 - BN, BP, Bas, AlP, AlAs
 - AlSb, GaP, GaAs, GaSb
 - BeS, BeSe, BeTe
 - ZnS, ZnSe, ZnTe
 - CuCl, CuBr, CuI, AgI



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

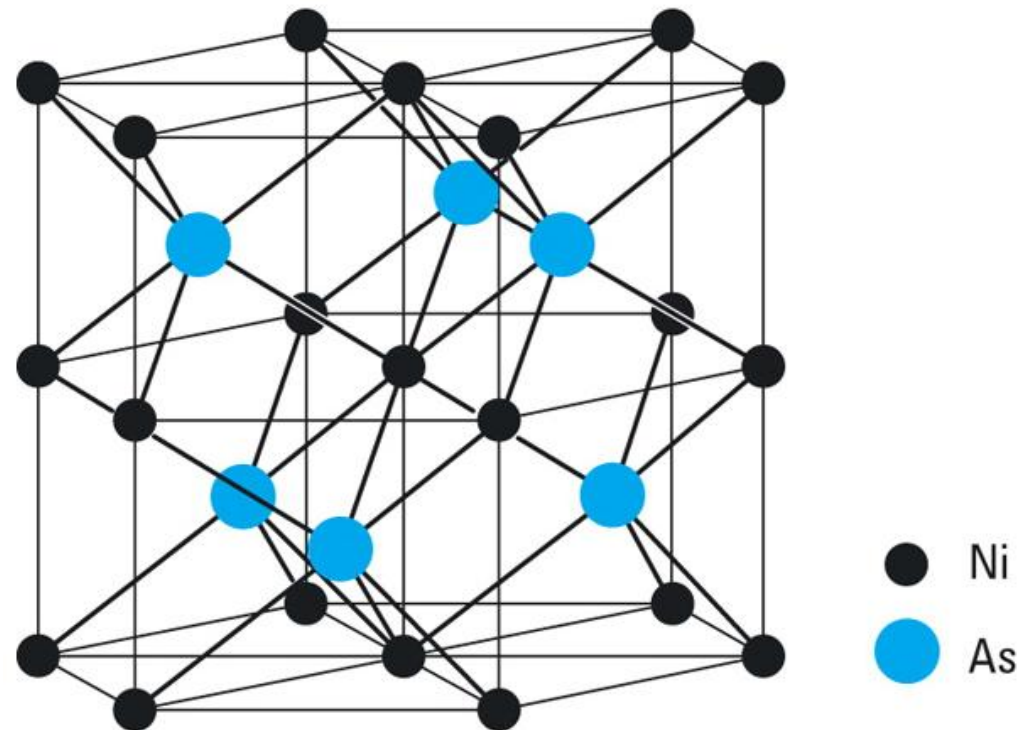
- Wurtzit-Struktur: ebenfalls wie im Diamant, jedes Atom durch vier sp_3 -Hybridorbitale in σ -Bindungen an Nachbaratome gebunden.
- Unterschied nur in der Schichtenfolge.
- Einige Verbindungen treten in beiden Strukturen auf, zB SiC, ZnS, CdS oder AgI.
- Atomgitter mit Wurtzit-Struktur:
 - SiC
 - AlN, GaN, InN
 - BeO, MgTe, MnS, ZnO, ZnS
 - ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe
 - AgI



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

- AB-Verbindungen aus Übergangsmetallen mit Nichtmetallen S, Se, P und Halbmetallen Te, As, Sb
- Nickelarsenid-Struktur:



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Die Nickelarsenid-Struktur. Die Ni-Atome haben 6 oktaedrische As-Nachbarn und vertikal Ni-Nachbarn. Die As-Atome sind von 6 Ni-Atomen in Form eines trigonalen Prismas umgeben.

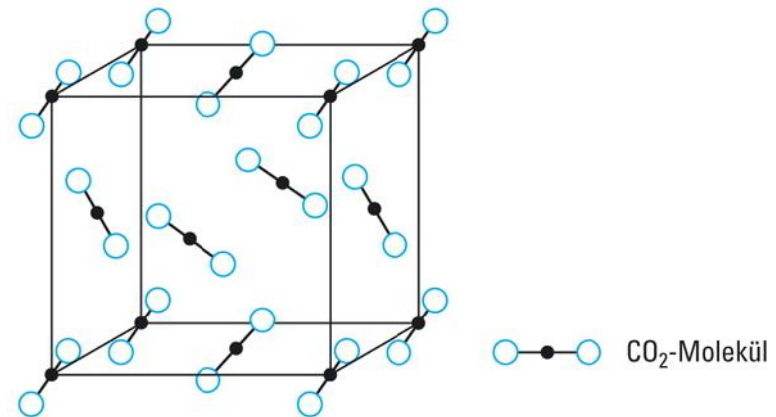
2.2. Die Atombindung

Molekülkristall

- Kovalente Bindungen sind gerichtet, Wirkung auf gemeinsame Elektronenpaare.
- In Molekülen daher Atome bindungsmäßig abgesättigt.
- Zwischen den Molekülen können keine Atombindungen ausgebildet werden.
- Molekülkristalle bestehen aus Molekülen, zwischen denen nur schwache zwischenmolekulare Bindungskräfte existieren.
- Molekülkristalle haben eher niedrige Schmelzpunkte, sind weich, Nichtleiter.
- Zwischen den Molekülen wirken Van-der-Waals-Kräfte. (Später)

Beispiel Molekülkristall von CO₂

- Innerhalb des Moleküls starke Atombindungen, zwischen den Molekülen schwache Kräfte.
- Festes CO₂ sublimiert bei -78 °C.
- Festkörper in Schichtstruktur, Schichten durch schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

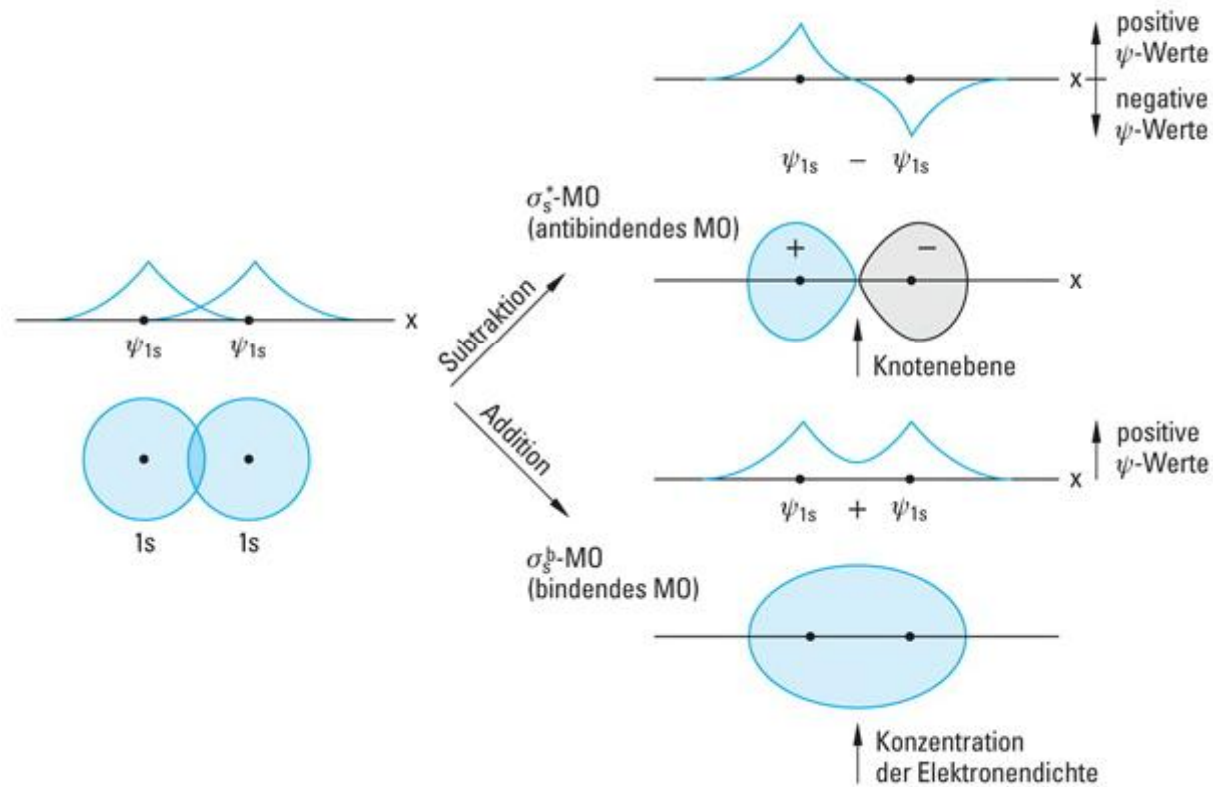
2.2. Die Atombindung

Unterschiede Molekülorbitaltheorie – Valenzbindungstheorie

VB-Theorie	MO-Theorie
Bindene Elektronenpaare, die zu zwei Atomen gehören, freie Elektronenpaare, die zu einem Atom gehören.	Einheitliches Elektronensystem des Moleküls
Elektronen halten sich in Atomorbitalen auf, die zu einem bestimmten Kern gehören.	Elektronen halten sich in Molekülorbitalen auf, die sich über das gesamte Molekül erstrecken.
Bildung der Bindung durch Überlappung der Atomorbitale	In der Nähe eines Kerns ist das Molekülorbital näherungsweise sehr ähnlich dem Atomorbital.
	Molekülorbital hat charakteristische Eigenschaften der Wellenfunktionen beider Kerne.
	Molekülorbitale sind in erster Näherung Linearkombinationen der Atomorbitale.

2.2. Die Atombindung

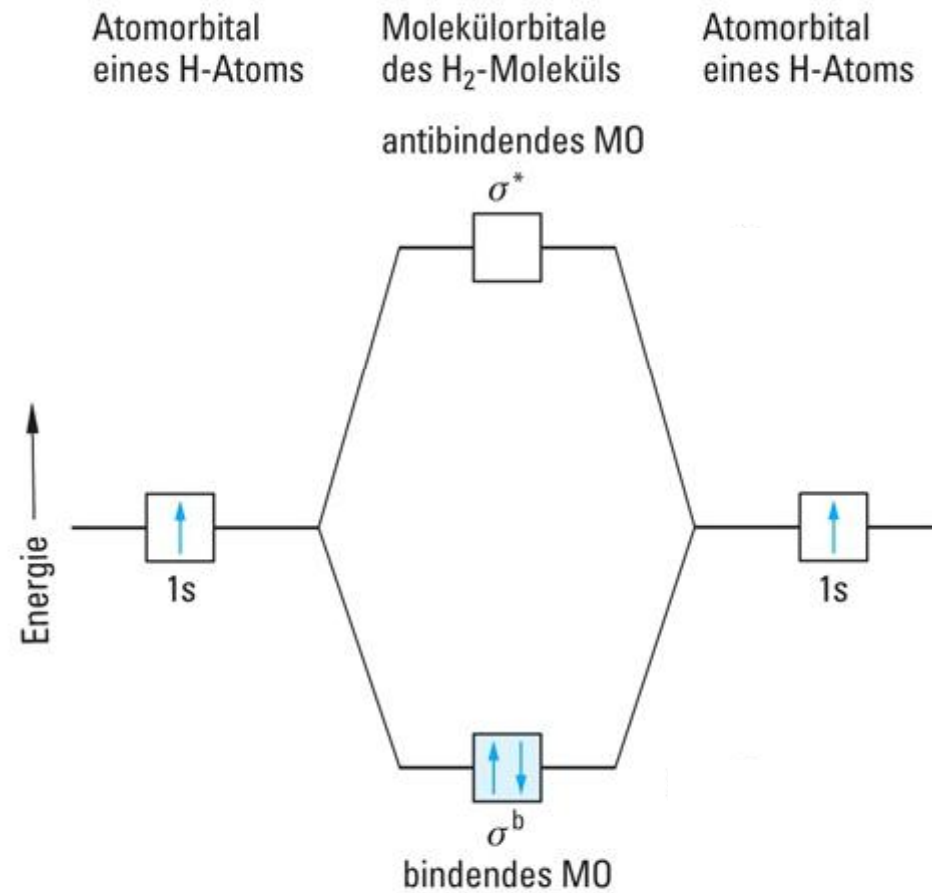
Beschreibung des H₂-Moleküls



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.2. Die Atombindung

Energieniveaudiagramm des H₂-Moleküls



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.3. Van-der-Waals-Kräfte

Van-der-Waals-Kräfte

- Edelgase (und andere Stoffe, die aus Molekülen aufgebaut sind) lassen sich erst bei tiefen Temperaturen verflüssigen und kristallisieren.

Siedepunkte flüchtiger Stoffe (°C)					
H ₂	-269	F ₂	-188	N ₂	-196
Ne	-246	Cl ₂	-34	O ₂	-183
Ar	-189	Br ₂	+59	HCl	-85
Kr	-157	I ₂	+184	NH ₃	-33
Xe	-112			H ₂ O	+100

- Zwischen Molekülen existieren nur schwache Wechselwirkungen = ungerichtete Anziehungskräfte = Van-der-Waals-Kräfte.
- Verursacht durch Anziehung zwischen Dipolen → elektrostatische Anziehungskraft.
- Sehr geringe Reichweite, wirkt auf den nächsten Nachbar.

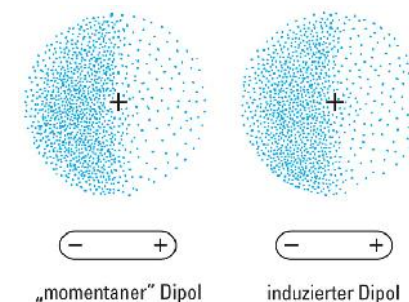
2.3. Van-der-Waals-Kräfte

Wechselwirkung permanenter Dipol- permanenter Dipol

- „Richteffekt“: Es kommt zu einer Ausrichtung der Dipole, dadurch energieärmerer Zustand.
- Richteffekt ist temperaturabhängig, Wärmebewegung wirkt Ausrichtung der Dipole entgegen.

Wechselwirkung permanenter Dipol – induzierter Dipol

- „Induktionseffekt“: ebenfalls T-anhängig.



© 2011 DEGRUYTER, Richard Janiak, Anorganische Chemie.

Wechselwirkung fluktuierender Dipol- induzierter Dipol (Dispersionseffekt)

- Schwankungen in der Ladungsdichte der Elektronenhülle → fluktuierende Dipole.
- „Momentane“ Dipole induzieren in Nachbar gleichgerichteten Dipol.
 - Anziehungskraft.
- Mit zunehmender Größe der Atome/ Moleküle sind Elektronen leichter verschiebbar.
 - es lassen sich leichter Dipole induzieren
 - Mit zunehmender Größe nimmt Van-der-Waals Wechselwirkung zu
vgl. Siedepunkte der Edelgase

2.4 Der metallische Zustand

Stellung der Metalle im Periodensystem

- 4/5 aller Elemente Metalle
- In den Hauptgruppen stehen Metalle links von B, Si, Ge, Sb, At, Abgrenzung zu Nichtmetallen jedoch nicht scharf.
- Halbmetalle: weniger typische metallische Eigenschaften: B, Si, Ge, Sa Sb, Se, Te.

	Li	Be	B	C	N	O	F
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

Zunahme des metallischen Charakters ↓

← Zunahme des metallischen Charakters

Metalle
Halbmetalle
Nichtmetalle

© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

Stellung der Metalle im Periodensystem

- Einige Elemente haben bestimmte Modifikationen, die sich der einen oder der anderen Gruppe zuordnen lassen.
 - Z.B. Zinn: Graues Zinn kristallisiert im Diamantgitter = Nichtmetall, wandelt sich oberhalb von $+13^{\circ}\text{C}$ in metallisches weißes Zinn um.
 - Z.B. Weißer und roter Phosphor nichtmetallische Modifikationen, schwarzer Phosphor = Halbmetall

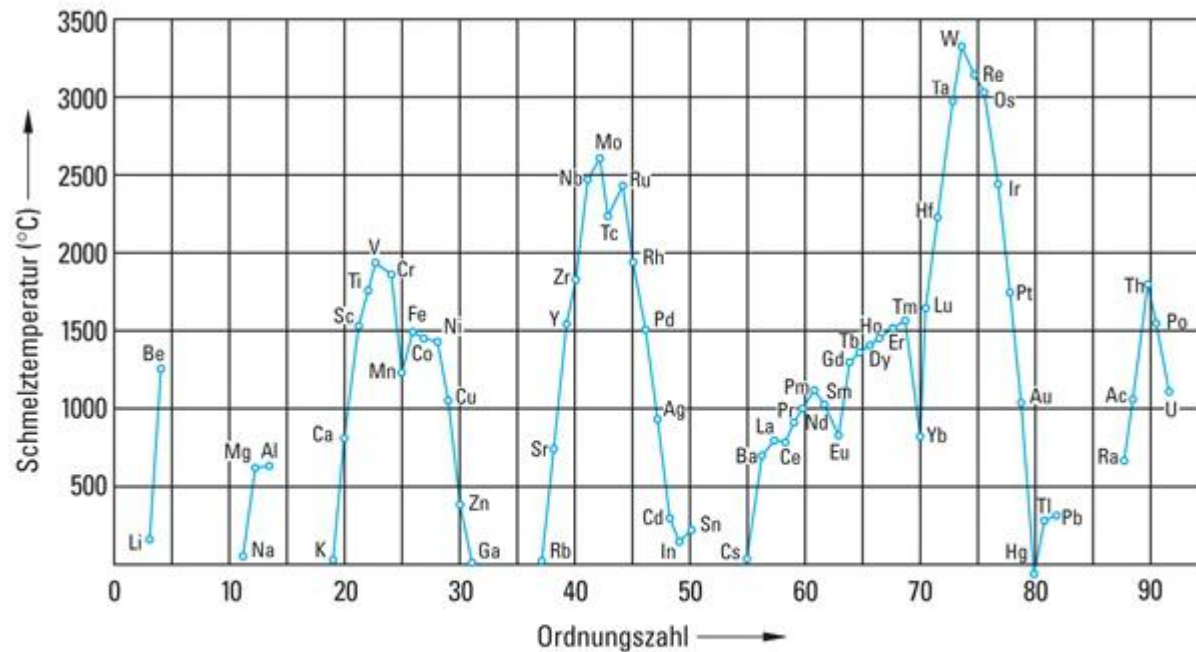
- Der metallische Charakter wächst in den Hauptgruppen von oben nach unten und in den Perioden von rechts nach links.
- Alle Nebengruppenelemente sind Metalle.
- Lanthanoide und Actinoide sind Metalle.

- Für Metalle sind Atome mit nur wenigen Elektronen auf der äußeren Schale typisch.
- Ionisierungsenergie der Metallatome niedrig → es bilden sich leicht positive Ionen.

2.4 Der metallische Zustand

Eigenschaften der Metalle

- Alle Metalle sind bei Zimmertemperatur fest (außer Hg!!).
- Schmelzpunkte sind sehr unterschiedlich, reichen von -39°C (Hg) bis 3410°C (W).
- Schmelzpunkte ändern sich mit steigender Ordnungszahl periodisch.
- Schmelzpunktmaxima bei Elementen der 5. und 6. Gruppe (V, Mo, W).



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

Eigenschaften der Metalle

- Metallische Eigenschaften bleiben im flüssigen Zustand erhalten und geht erst im Dampfzustand verloren.
- Metallische Eigenschaften also an die Existenz größerer Atomverbände gebunden.

Typische Eigenschaften:

- Metallischer Glanz
- Undurchsichtigkeit
- Dehnbarkeit und plastische Verformbarkeit
- Gute elektrische und thermisch Leitfähigkeit.
- Bei Metallen nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab, bei Halbmetallen zu.

2.4 Der metallische Zustand

- Metallische Eigenschaften durch deren Kristallstrukturen und den Bindungsverhältnissen in metallischen Substanzen erklären.
- Hauptgruppenelemente: nur s- und p-Elektronen stehen für die chemische Bindung zur Verfügung (d-Elektronen in nicht oder voll besetzten Unterschalen).
- Ionisierungsenergie der Metallatome niedrig → es bilden sich leicht positive Ionen.

Oxidationszahlen der Metalle der Hauptgruppenelemente:

s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3
Li +1	Be +2			
Na +1	Mg +2	Al +3		
K +1	Ca +2	Ga +3		
Rb +1	Sr +2	In +1 +3	Sn +2 +4	
Cs +1	Ba +2	Tl +1 +3	Pb +2 +4	Bi +3 +5

Es bilden sich Ionen mit Edelgaskonfiguration.

2.4 Der metallische Zustand

- Nebengruppenelemente: d-Orbitale der zweitäußersten Schale werden aufgefüllt.
- d-Elektronen können (zusätzl. zu den s-Elektronen) auch als Valenzelektronen wirken.
 - Übergangsmetalle treten daher in vielen Oxidationszahlen auf.

Oxidationszahlen der 3d Elemente:

Sc 3d ¹ 4s ²	Ti 3d ² 4s ²	V 3d ³ 4s ²	Cr 3d ⁵ 4s ¹	Mn 3d ⁵ 4s ²	Fe 3d ⁶ 4s ²	Co 3d ⁷ 4s ²	Ni 3d ⁸ 4s ²	Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn 3d ¹⁰ 4s ²
+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +6	+2 +3 +4 +7	+2 +3	+2 +3	+2	+1 +2	+2
Sc ₂ O ₃	TiO Ti ₂ O ₃ TiO ₂	VO V ₂ O ₃ VO ₂ V ₂ O ₅	FeCr ₂ O ₄ K ₂ CrO ₄	MnO ZnMn ₂ O ₄ MnO ₂ KMnO ₄	FeO Fe ₂ O ₃	CoO ZnCo ₂ O ₄	NiO	Cu ₂ O CuO	ZnO

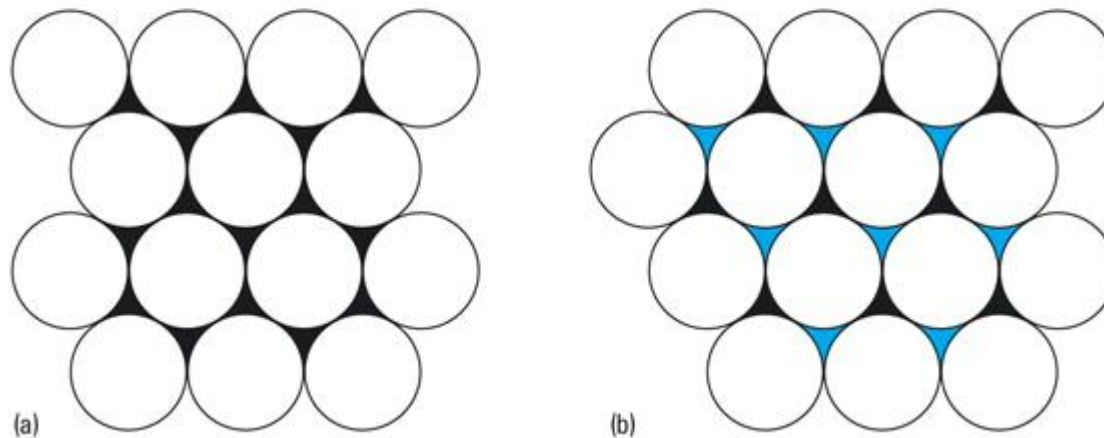
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

- Die meisten Ionen der 3d-Elemente haben teilweise besetzte d-Niveaus.
- Solche Ionen sind farbig, paramagnetisch (ungepaarte Elektronen) und neigen zu Komplexbildung.

2.4 Der metallische Zustand

Kristallstrukturen der Metalle - es gibt 3 häufige Strukturen

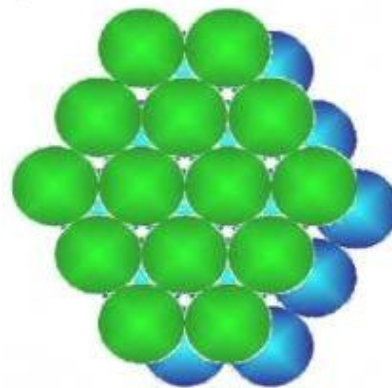
- Metallatome als Kugeln sehen → Kugelpackungen
- Zw. den Kugeln ungerichtete Anziehungskräfte
- Kugeln möglichst dicht anordnen (a).



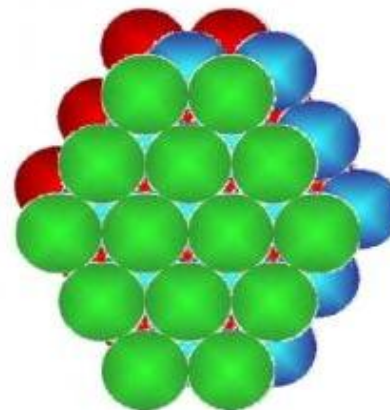
- Zwischen den Kugeln entstehen 2 verschiedene Art von Lücken (b)

2.4 Der metallische Zustand

- Nächste Kugelschicht raumsparend auf die darunterliegende Schicht packen:
Zwei mögliche Lagen:
 - ∇
 - Δ
- Unterschiedliche Schichtfolgen möglich:
 - ABABABA (c) - hexagonal-dichteste Packung (KZ 12)
 - ABCABCABC (d) - kubisch-dichteste Packung (kubisch-flächenzentriert)(KZ 12)



A B A B A...
hexagonal dichteste Packung

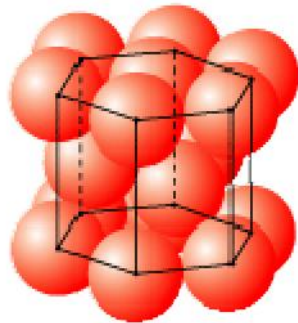


A B C A B C...
kubisch flächenzentrierte Packung

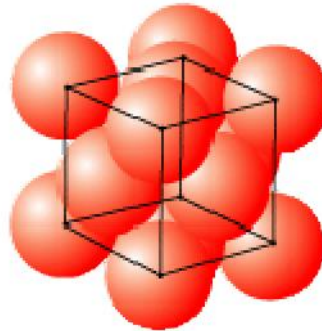
2.4 Der metallische Zustand

- Kubisch-raumzentrierte Struktur (KZ 8)
- Etwas weniger dichte Packung (Raumausfüllung 68% im vgl. zu 74 % von hexagonal- und kubisch-dichteste Kugelpackung).

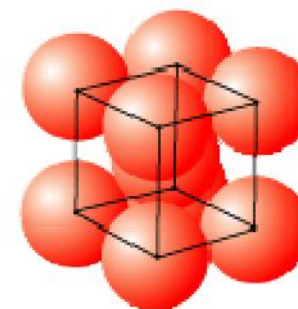
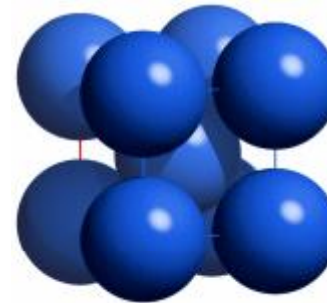
Gittertypen von Metallen



hexagonal dichteste
Kugelpackung



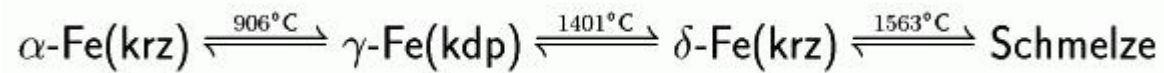
kubisch dichteste
Kugelpackung





kubisch innenzentrierte
Kugelpackung



2.4 Der metallische Zustand

- 80 % der Metalle kristallisieren in einer der 3 Packungen (bei Normalbedingungen).
- Viele Metalle sind polymorph, d.h. sie kommen in mehrere Strukturen vor.
- Z.B. Eisen



Li	Be												
Na	Mg											Al	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

 kubisch flächenzentriert  kubisch raumzentriert

 hexagonal dicht  andere Strukturen

© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

Unterschiedliche räumliche Anordnungen der Nichtmetallen, Ionenkristalle und Metalle

- Nichtmetalle:
Gerichtete Atombindungen → kleine Koordinationszahlen
- Ionenkristalle
 - Bindungskräfte sind ungerichtet
 - Größenunterschiede Anion-Kation → Große Strukturmannigfaltigkeit
- Metalle
 - Ungerichtete Bindungskräfte
 - Gleich große Bausteine → wenige geometrisch einfach Strukturen mit großen KZ
- Edelgase
 - Bilden auch dicht gepackte Gitter, zw. den Atomen wirken Van-der-Waals Kräfte.

2.4 Der metallische Zustand

Metallische Eigenschaften

Plastische Verformbarkeit (Ziehen, Walzen, Hämmern)

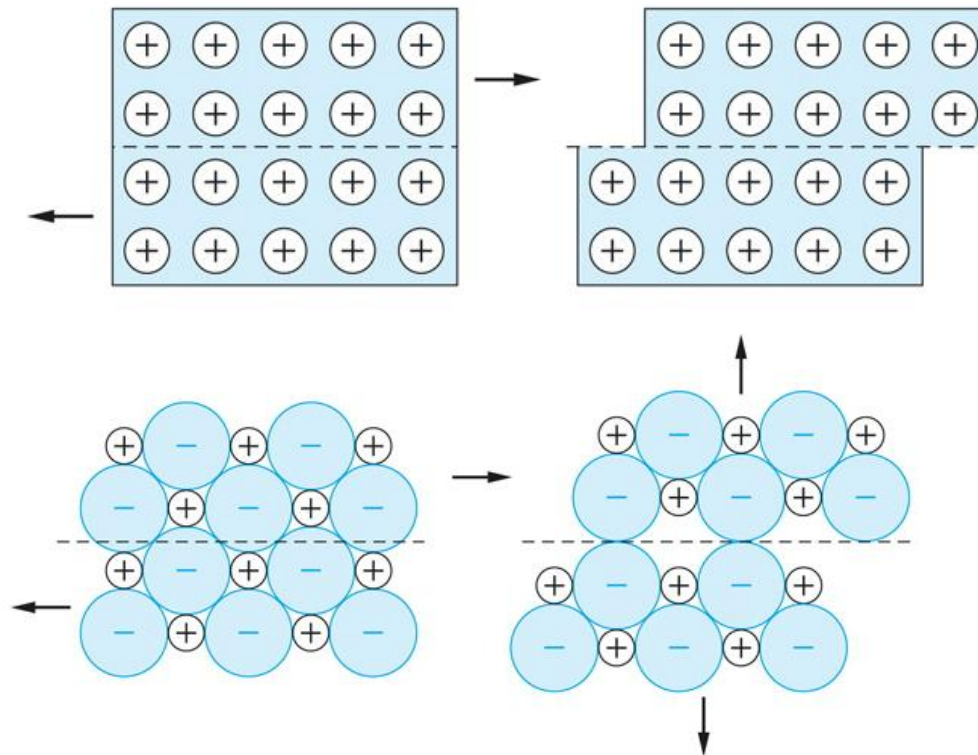
- Ausgezeichnete Ebenen ermöglichen eine Gleitung
- Ebenen dichtester Packung sind Gleitebenen (Zusammenhalt zw. Atomen stark)
- Kubisch-flächenzentrierte Struktur: es existieren senkrecht zu den vier Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle vier Scharen dicht gepackter Ebenen
- Bei hexagonal-dichtester Struktur nur 1 Ebenenschar.

Metallstücke bestehen meist aus vielen regellos angeordneten kleinen Kristallen.
= polykristallin

2.4 Der metallische Zustand

Metallstücke bestehen meist aus vielen regellos angeordneten kleinen Kristallen :
polykristallin

- Große Anzahl an Gleitebenen bei kubisch-flächenzentrierter Struktur
- WS ist groß, dass im polykristallinen Festkörper Gleitebenen in eine f.d. Verformbarkeit günstige Lage kommen.



2.4 Der metallische Zustand

- Metalle mit kubisch-flächenzentrierter Packung (Cu, Ag, Au, Pt, Al, Pb, γ -Fe) weiche gut zu bearbeitende Metalle
- Metalle mit hexagonal-dichtester Packung und kubisch-raumzentrierter Packung sind spröde (Cr, V, W, Mo).

- Fremdatome im Metallgitter erschweren Gleitung und mindern Duktilität.
 - Legierungen sind härter als das Wirtsmetall

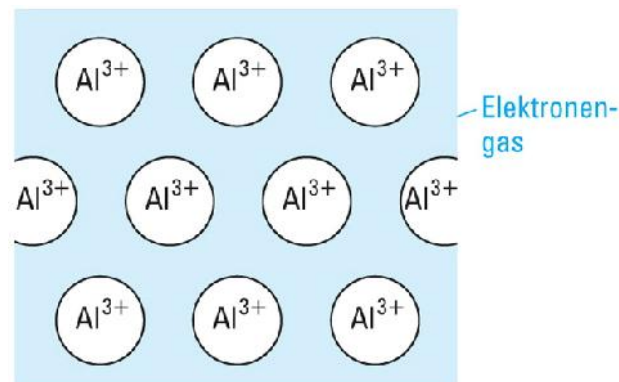
2.4 Der metallische Zustand

Die metallische Bindung

Elektronengas

Klassisches Modell aus ~ 1900

- Metalle bestehen aus positiven Ionenrümpfen an den Gitterplätzen, die Valenzelektronen bewegen sich frei im Metallgitter.
- Valenzelektronen sind delokalisiert, können sich im gesamten Metallgitter frei bewegen = Elektronengas
- Z.B. Al^{3+} Rumpfe nehmen nur 18% des Volumens ein.

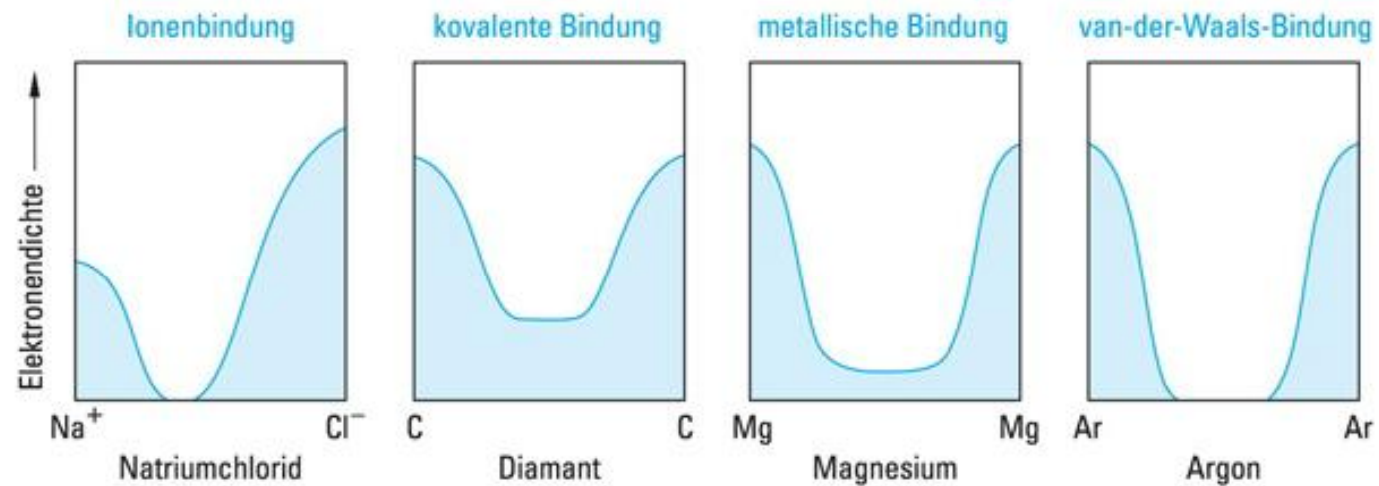


© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Klenak: Anorganische Chemie

2.4 Der metallische Zustand

Elektronendichteverteilung im Metall

→ Zwischen den Atomen eine endlichen Elektronendichte durch das Elektronengas.

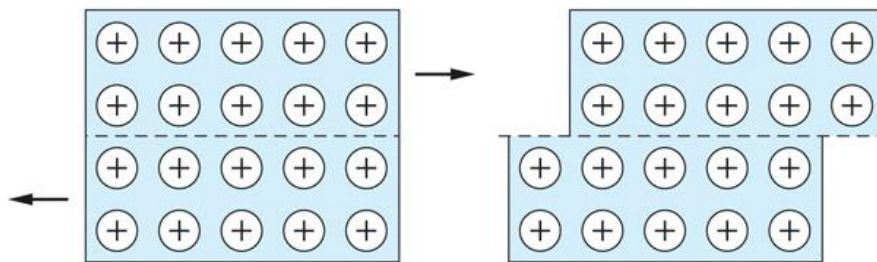


© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

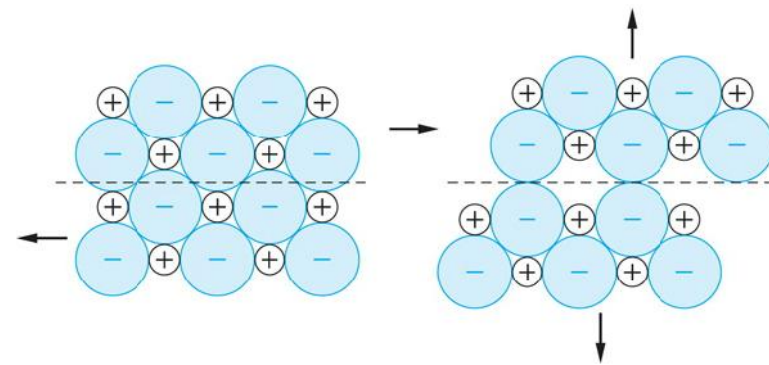
2.4 Der metallische Zustand

Modell des Elektronengas kann viele Eigenschaften der Metalle erklären

- Zusammenhalt der Atome im Metall durch die Anziehungskräfte zwischen den positiven Ionenrümpfen und dem Elektronengas.
- Bindungskräfte sind ungerichtet
- Beim Gleiten der Gitterebenen bleiben Bindungskräfte erhalten, Metalle daher verformbar.
- Bei Ionenkristallen führt das Gleiten zum Bruch, wenn bei der Verschiebung der Gitterebenen gleichartig geladenen Ionen übereinander zu liegen kommen (Abstoßung).
- Ionenkristalle daher spröde und nicht plastisch verformbar.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

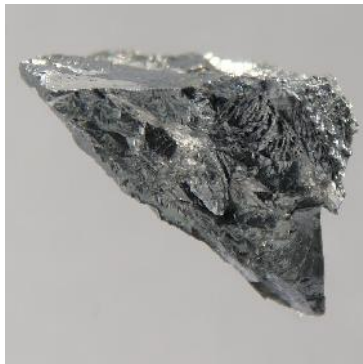


© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

Modell des Elektronengas kann viele Eigenschaften der Metalle erklären

- Existenz des Elektronengas erklärt die gute elektrische Leitfähigkeit:
 - Beim Anlegen einer Spannung wandern die Elektronen im Kristall in Richtung Anode
 - Mit steigender Temperatur schwingen die Atomrümpfe stärker → Störung der Elektronenbewegung.
- Undurchsichtig
 - Metalle können Licht aller Wellenlängen absorbieren.
- Grau-weißliche Oberfläche durch Reflexion von Licht aller Wellenlängen an der Oberfläche.



Chrom - Aluminium - Yttrium - Platin



2.4 Der metallische Zustand

Modell des Elektronengas (klassische Gesetze) kann das thermodynamische Verhalten (z.B. Wärmekapazität) von Metallen NICHT erklären!

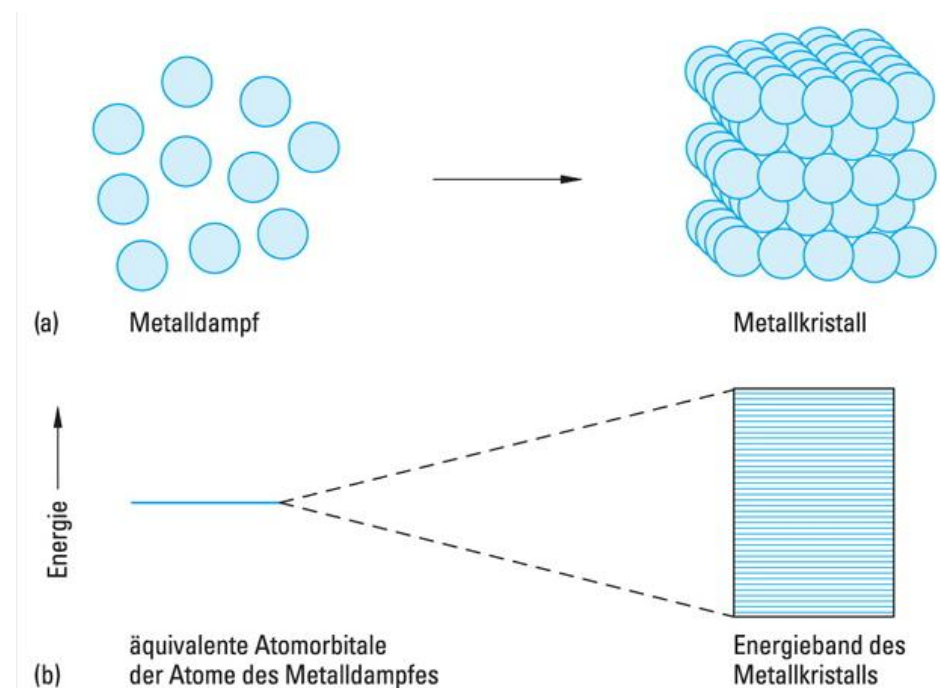
- Erklärung erst durch quantenmechanisches Modell
= Energiebändermodell

2.4 Der metallische Zustand

Energiebändermodell (quantenmechanisches Modell)

- Gedankenexperiment: Metall erzeugen aus isolierten Metallatomen eines Metaldampfes. Atome rücken näher zusammen, es kommt zu einer Wechselwirkung und gegenseitiger Anziehung der Atome und Anordnung im Kristall.
- Dabei entsteht aus den äquivalenten Atomorbitalen der isolierten Metallatome (gleiche Energie) eine Dichte Abfolge von unterschiedlichen Energiezuständen.
= Die äquivalenten Atomorbitale spalten im Metall zu einem Energieband auf.

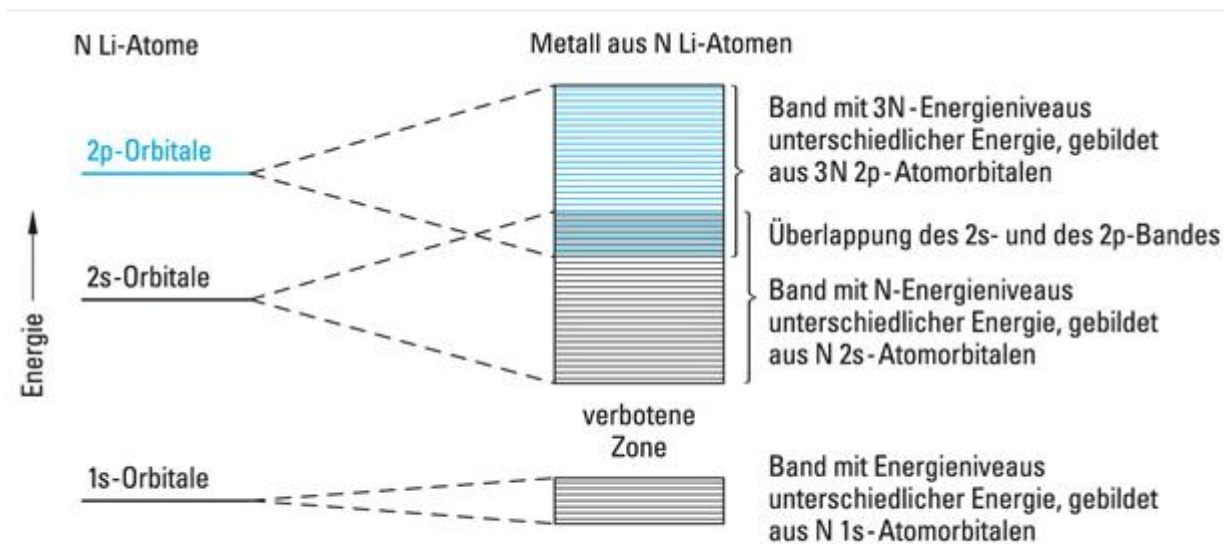
Beispiel: 1 g Li enthält 10^{23} Atome
 10^{23} äquivalente Atomorbitale in den
Atomen des Metaldampfes (a).
Im Energieband des Metalls entstehen
 10^{23} Energieniveaus (b) unterschiedlicher
Energie.



2.4 Der metallische Zustand

- Energiezustände des Energiebandes als Molekülorbitale auffassen.
- Anzahl der Molekülorbitale = Anzahl der Atomorbitale, aus denen sie gebildet werden.
- Elektronen, die diese Molekülorbitale besetzen sind delokalisiert
= Aufenthaltswahrscheinlichkeit erstreckt sich über den ganzen Kristall.

Beispiel: Zustandekommen der Energiebänder von metallischem Lithium



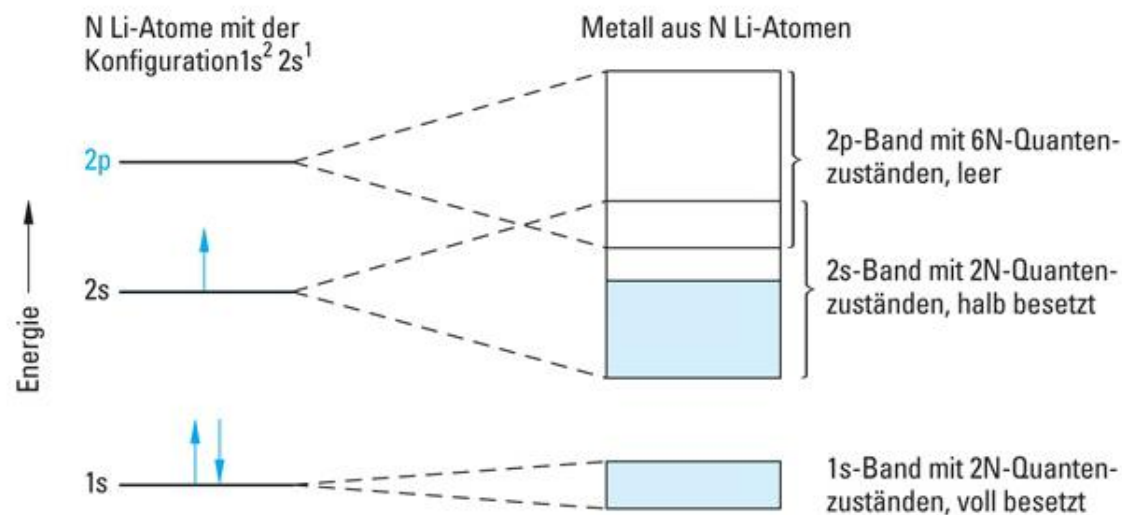
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

- Abstand der Energieniveaus innerhalb der Bänder sehr klein (Größenordnung $\sim 10^{-20}$ eV) → Energie ändert sich innerhalb der Bänder quasi kontinuierlich.
- Jedoch: Energiebänder bestehen aus begrenzter Zahl von Energiezuständen.
- Für die Besetzung der einzelnen Energiebänder gilt das Pauli-Prinzip → Maximal 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin pro Energieniveau.
- Verbotene Zone: Energien, die Elektronen nicht einnehmen können.
 - Die Breite hängt von der Energiedifferenz der Atomorbitale und der Stärke der Wechselwirkung ab.
 - Umso näher sich die Atome im Gitter kommen, desto stärker ist die WW, desto breiter werden die Energiebänder, desto kleiner wird die verbotene Zone bis schließlich die Bänder überlappen.
- Die inneren Elektronen bleiben lokalisiert und sind an bestimmte Atome gebunden.
- Die Energieniveaus der Valenzelektronen spalten stark auf → breite Energiebänder von ~ 1 eV.
- Ist ein solches Band nur teilweise von Elektronen besetzt, so können diese sich frei im Kristall bewegen → Elektrische Leitfähigkeit.

2.4 Der metallische Zustand

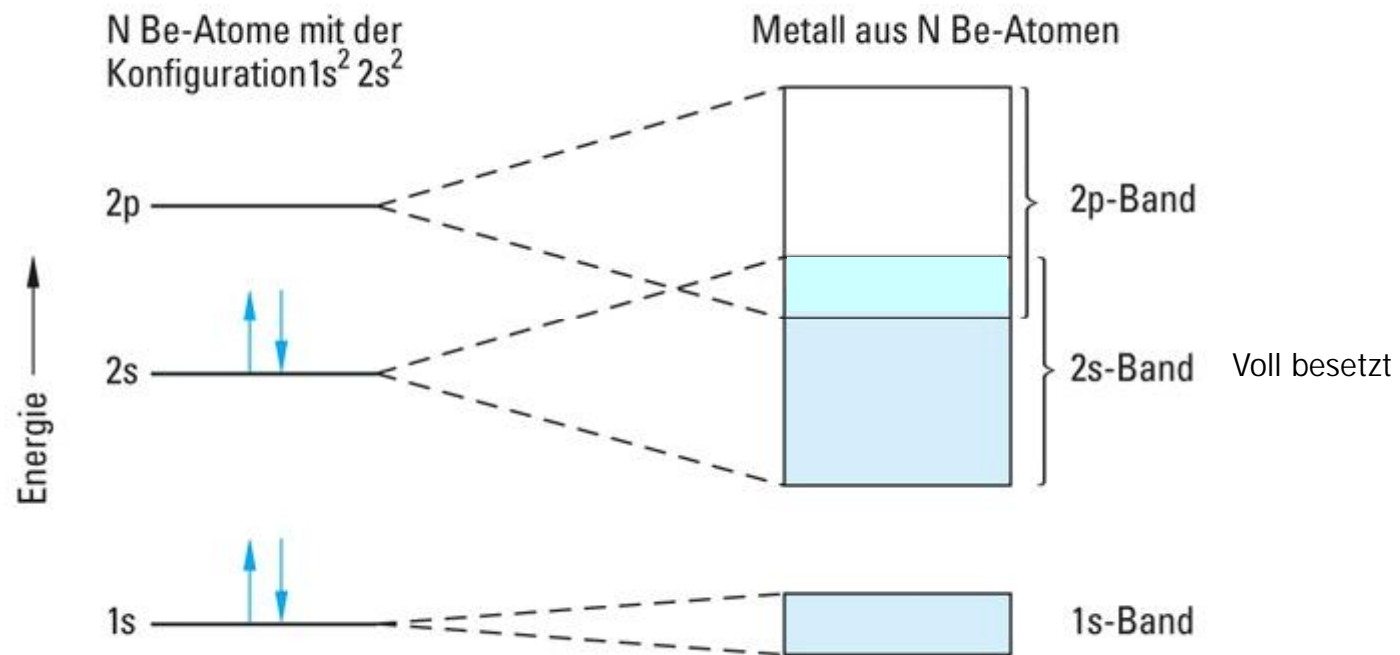
Beispiel: Besetzung der Energieniveaus des Metalls Lithium.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

Beispiel: Besetzung der Energieniveaus des Metalls Beryllium.

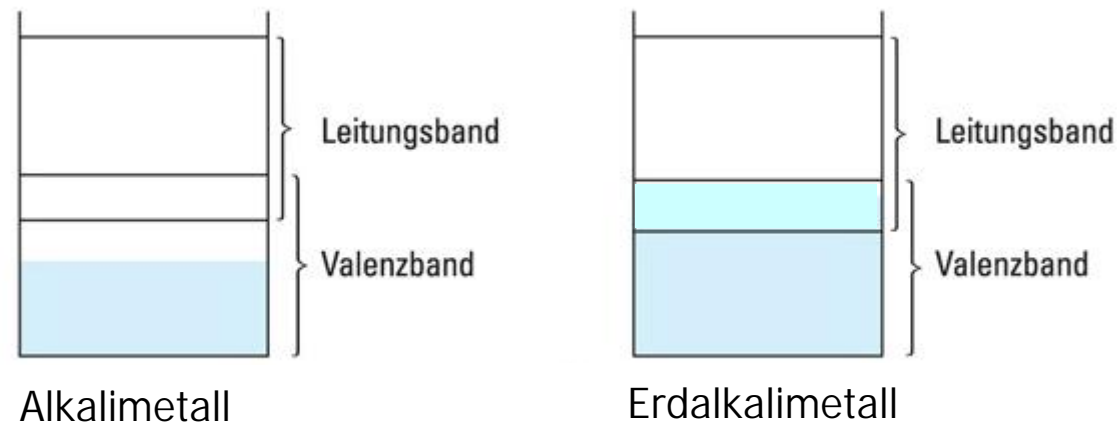


© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

Metalle – Isolatoren - Eigenhalbleiter

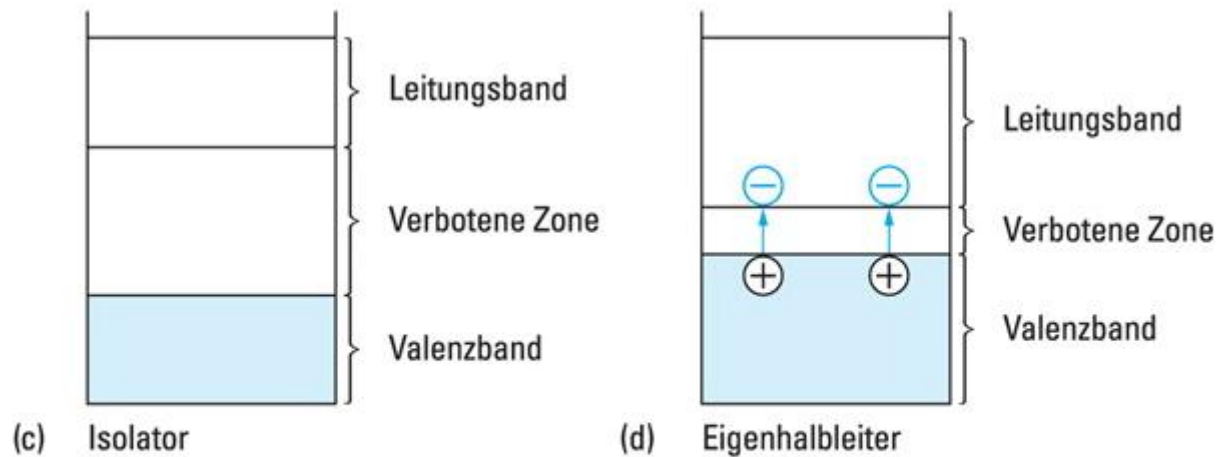
- Mit dem Energiebändermodell lässt sich erklären, welche Festkörper metallische Leiter, Isolatoren oder Halbleiter sind.
- Metalle: das von den Orbitalen der Valenzelektronen gebildete Valenzband überlappt mit dem nächst höheren Band, dem Leitungsband.
- Anlegen einer Spannung: Elektronenbewegung möglich, da ausreichend viele unbesetzte Energiezustände zur Verfügung stehen → gute elektrische Leiter.



Nur das oberste besetzte und unterste leere Band dargestellt

2.4 Der metallische Zustand

- Isolator: Das vollbesetzte Valenzband ist vom Leitungsband durch eine breite verbotene Zone getrennt. Elektronen können aus dem Valenzband nicht ins Leitungsband gelangen.
- Eigenhalbleiter: Die verbotene Zone ist schmal, thermische Anregung hebt Elektronen aus dem VB in das LB. Im VB entstehen Defektelektronen. Elektrische Leitung ist möglich.

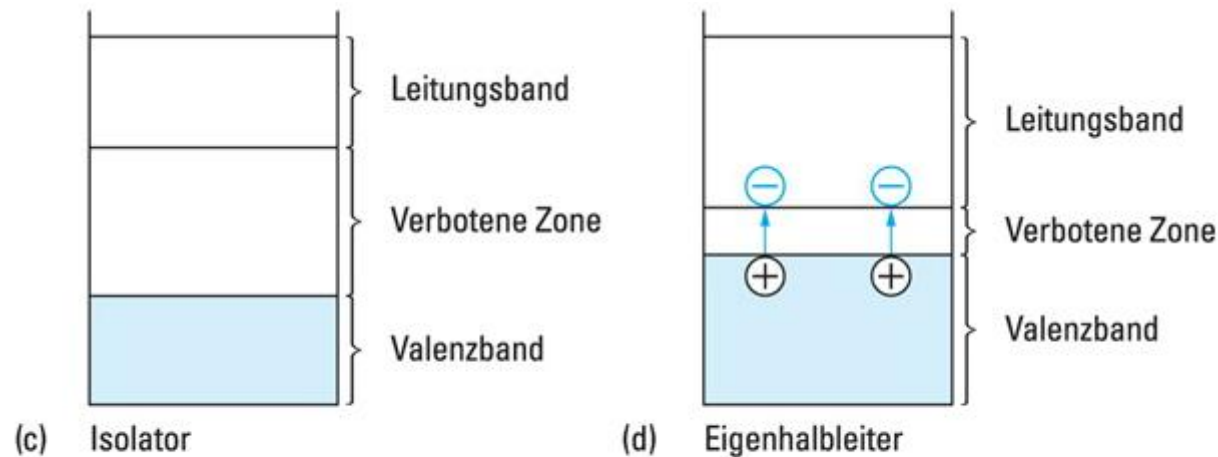


© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Nur das oberste besetzte und unterste leere Band dargestellt

2.4 Der metallische Zustand

- Isolator: Das vollbesetzte Valenzband ist vom Leitungsband durch eine breite verbotene Zone getrennt. Elektronen können aus dem Valenzband nicht ins Leitungsband gelangen. In einem voll besetzten Band keine Leitung, für Elektronenbewegung müssten freie Quantenzustände vorhanden sein.
- Eigenhalbleiter: Die verbotene Zone ist schmal, thermische (optische) Anregung hebt Elektronen aus dem VB in das LB. Im VB entstehen positiv geladenen Stellen. Elektronenbewegung wird im VB möglich → Wanderung der positiven Löcher in entgegen gesetzter Richtung. Leitung im VB so als ob positive Teilchen („Defektelektronen“) der Ladungsgröße eines Elektrons für die Leitung („Defektstromleitung“) verantwortlich seien.



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

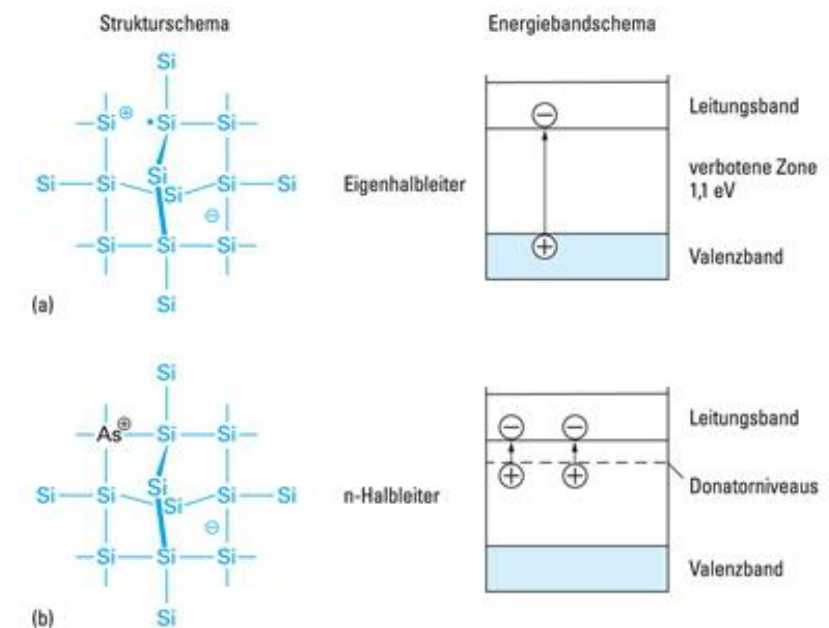
- Metall: Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Gitterschwingungen vermindern die Elektronenbeweglichkeit
- Halbleiter: Leitfähigkeit nimmt mit steigender T zu, weil die Anzahl der Ladungsträger stark zunimmt.
- Beispiel eines Isolators: Diamant. Verbotene Zone 5,3 eV.
- Graues nichtmetallisches Zinn: Verbotene Zone 0,08 eV sehr klein. Wenig Energie reicht aus um Elektronen aus den Orbitalen zu entfernen → bei 13°C Umwandlung in metallisches Zinn.

2.4 Der metallische Zustand

Dotierte Halbleiter

- Fremdatome ins Siliziumgitter einbauen.
- Donatoratome
- Z.B. Fremdatome der 15. Gruppe (As), besitzen 1 e^- mehr als Si.
- Überschüssige e^- des As nur schwach an den Rumpf gebunden. Kann viel leichter ins LB gelangen als die fest gebundenen e^- des Si.
- Dazu nur wenig Energie nötig. Energieniveaus der Donatoratome liegen in der verbotenen Zone in der Nähe des LB.

= n-Halbleiter

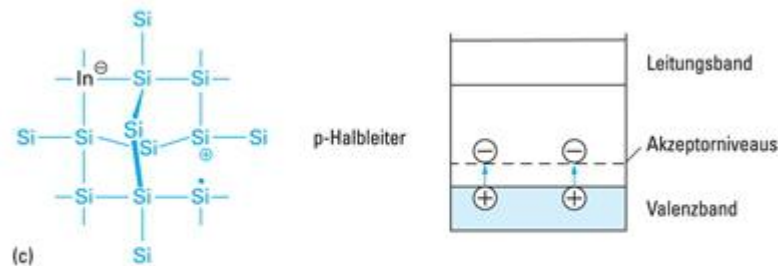


2.4 Der metallische Zustand

Dotierte Halbleiter

- Fremdatome der 13. Gruppe einbauen, besitzen 1 e⁻ weniger als Si.
- Z.B. Indium (In), In-Atome können nur 3 Atombindungen bilden, zur Ausbildung der 4. Bindung kann das In-Atom ein Elektron von einem Si-Nachbarn aufnehmen.
 - Am Si-Atom entsteht Defektstelle.
- Fremdatome = Akzeptoratome
- Es entsteht Defektstromleitung: Im Energiebändermodell liegen Energieniveaus der Akzeptoratome dicht oberhalb des VB, durch geringe Energiezufuhr können e⁻ des VB das Akzeptorniveau besetzen, im VB entstehen Defektelektronen.

= p-Halbleiter



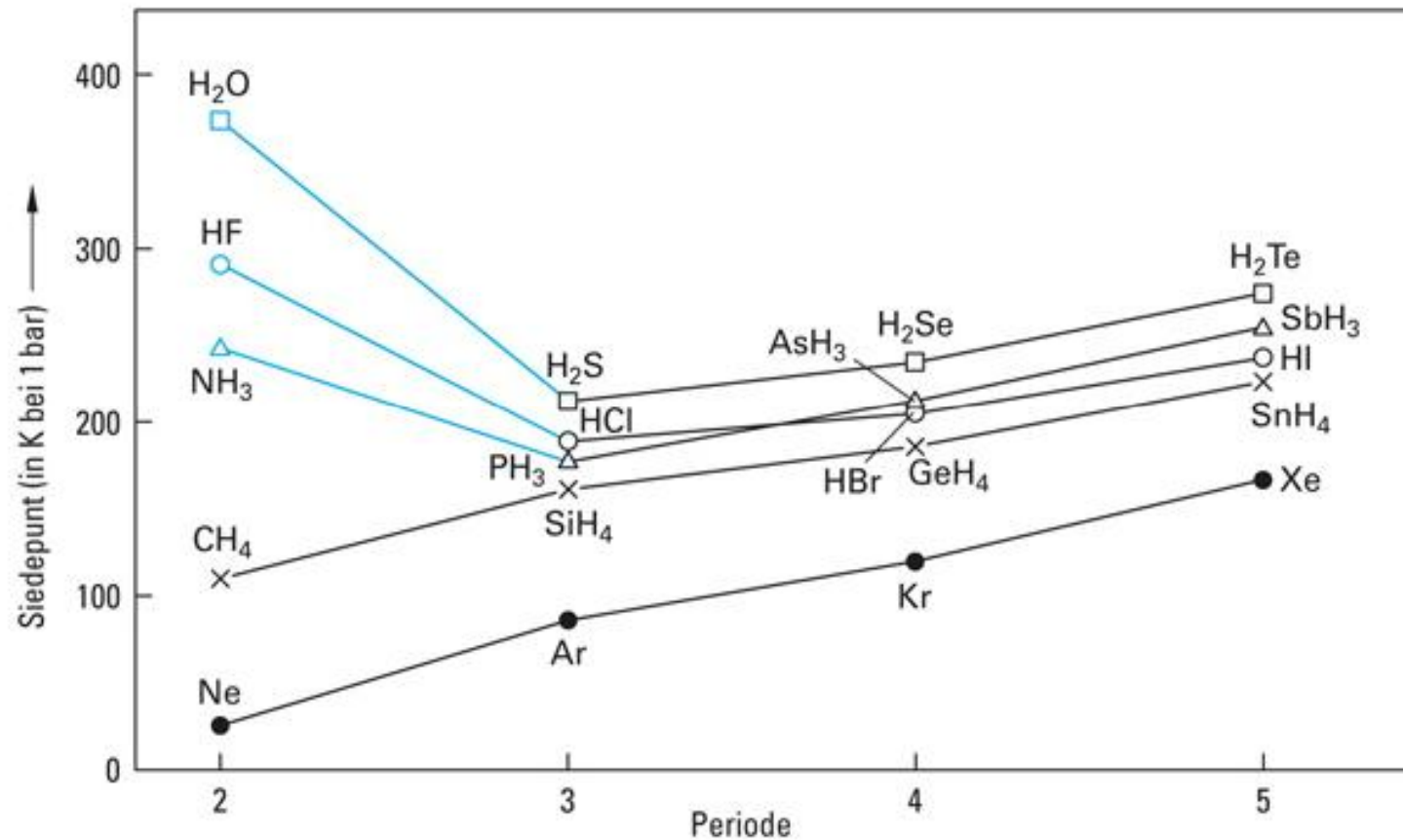
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.4 Der metallische Zustand

Dotierte Halbleiter

- Leitfähigkeit nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur zu.
- Dotierung nur in sehr geringer Konzentration.
- Hochreines Germanium und Silizium für die Herstellung von Halbleitern nötig.
- Diamant durch Dotierung mit B-Atomen zu p-Halbleiter.
- Konzentration der Störstellen $\sim 10^{21}$ bis $10^{26}/\text{m}^3$ bei 10^{28} Gitteratomen/ m^3 .

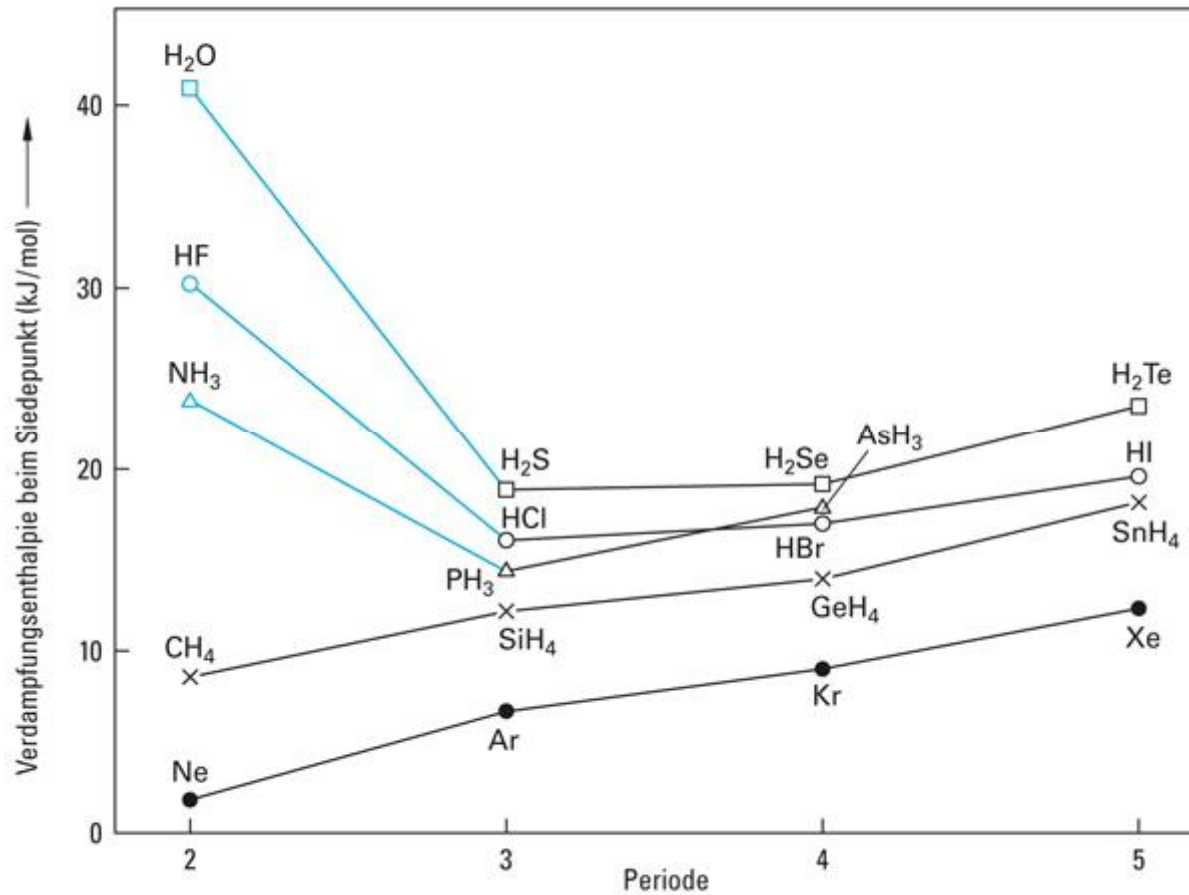
2.5 Wasserstoffbindung



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Siedepunkte von einfachen Hydriden der Hauptgruppenelemente und der Edelgase. Wasserstoffbindungen verursachen die anomalen Werte von H₂O, HF und NH₃.

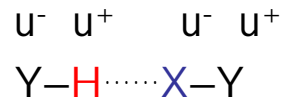
2.5 Wasserstoffbindung



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Verdampfungsenthalpie von einfachen Hydriden der Hauptgruppenelemente und der Edelgase.

2.5 Wasserstoffbindung



- Elektrostatische Anziehung zwischen dem positiven H-Atom und dem freien Elektronenpaar des X-Atoms = Wasserstoffbindung (Wasserstoffbrückenbindung)
- Dargestellt durch die gepunktete Linie.
- Größerer Abstand der Atome als in kovalenter Bindung → Bindung ist schwächer.

- Anziehung umso stärker, je größer die Elektronegativität des Y-Atoms und je kleiner das X-Atoms → X-Y Bindung wird polarer → H-Brücke wird stärker!

- Je polarer die Bindung des Protonen Donors, desto stärker die H-Brücke:
 - F, O und N: starke Wasserstoffbindungen
- Protonen Akzeptor muss relativ klein sein, Chlor schon zu groß (diffuse wenige kompakte Elektronenhülle);
- Cl, S, P und C: schwache Wasserstoffbindungen
- Auch zwischen Atomen unterschiedlicher elektronegativer Elemente , z.B. C-H...N im HCN

2.5 Wasserstoffbindung

- $X-H \cdots X$ ist linear (in Ausnahmefällen gewinkelt), denn die Anziehung $H \cdots X$ wird am größten und die Abstoßung zwischen den X-Atomen am kleinsten.
- $X-H \cdots X$ ist unsymmetrisch, ein langer und ein kurzer Abstand vom H zum Nachbarn.
- Meistens vom X-Atom nur 1 freies Elektronenpaar zur Ausbildung der H-Brücke befähigt. Ausnahme: kristallines Ammoniak, von jedem Elektronenpaar der N werden 3 H-Brücken ausgebildet

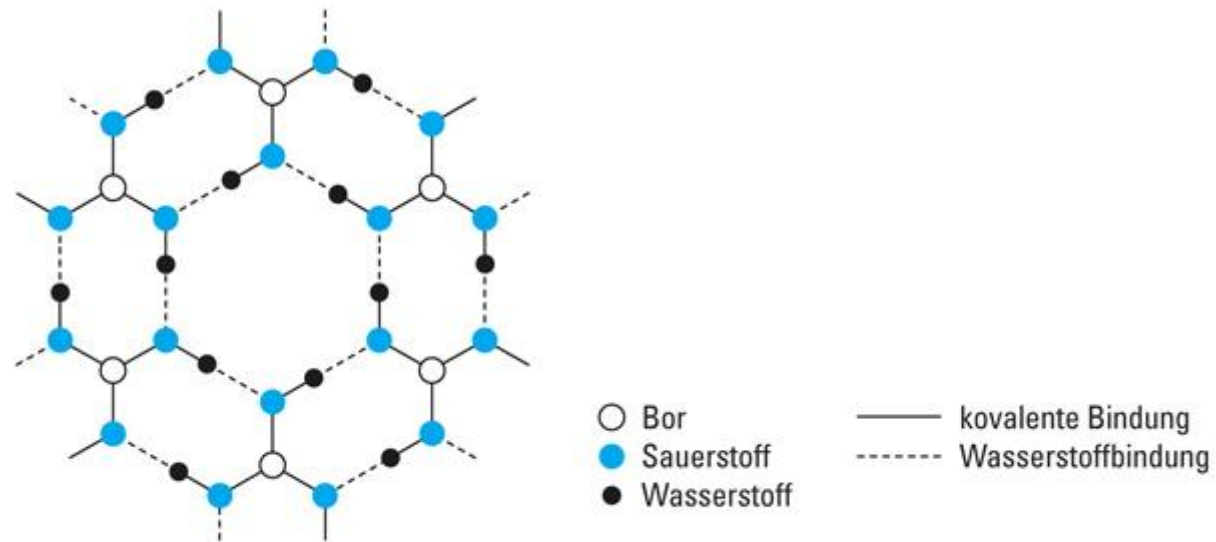
- Bindungsenergien der Wasserstoffbindung (~ 40 kJ/mol, Ausnahmen F-H \cdots F Bindung 113 kJ/mol) zwischen der Van-der-Waals Bindung und der kovalenten Bindung

- Wasserstoffbrücken beeinflussen die physikalischen Eigenschaften:
 - Erhöhen Schmelztemperatur, Siedetemperatur, Verdampfungsenthalpie, Dipolmoment, elektrische Feldkonstante und Viskosität.

- Im flüssigen und gasförmigen Zustand: Wasserstoffbrücken besitzen geringe Lebensdauer, dauernd gelöst und neu geknüpft.
- H-Brücken sind wichtig für die Struktur (3D-Molekülgestalt) von Biomolekülen (Proteinen, DNA), Öffnen und Knüpfen von H-Brücken wichtig bei Zellteilung und Proteinsynthese.

2.5 Wasserstoffbindung

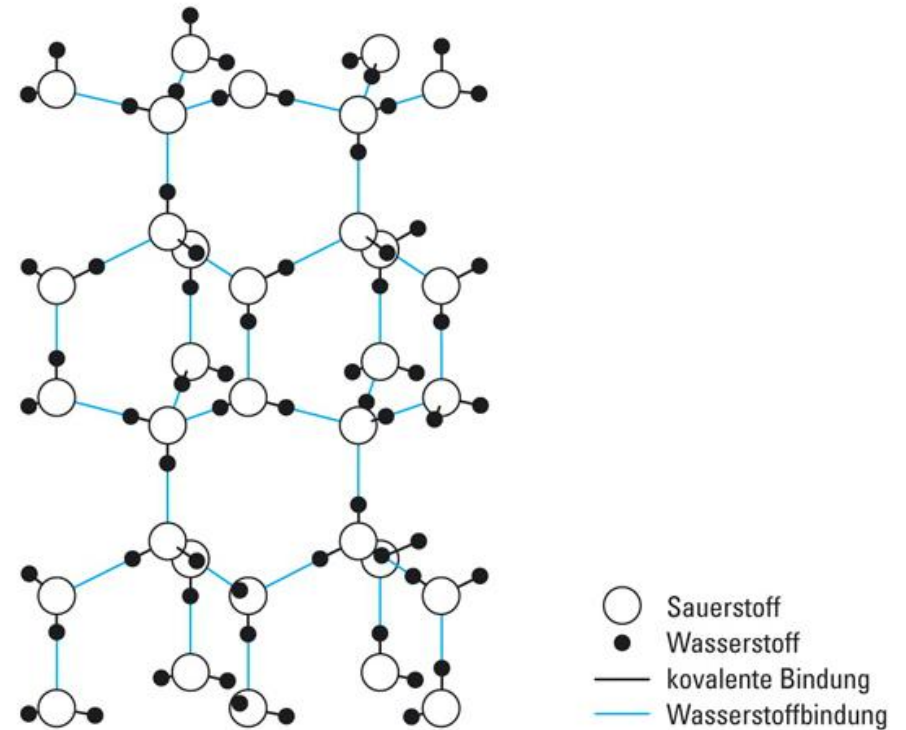
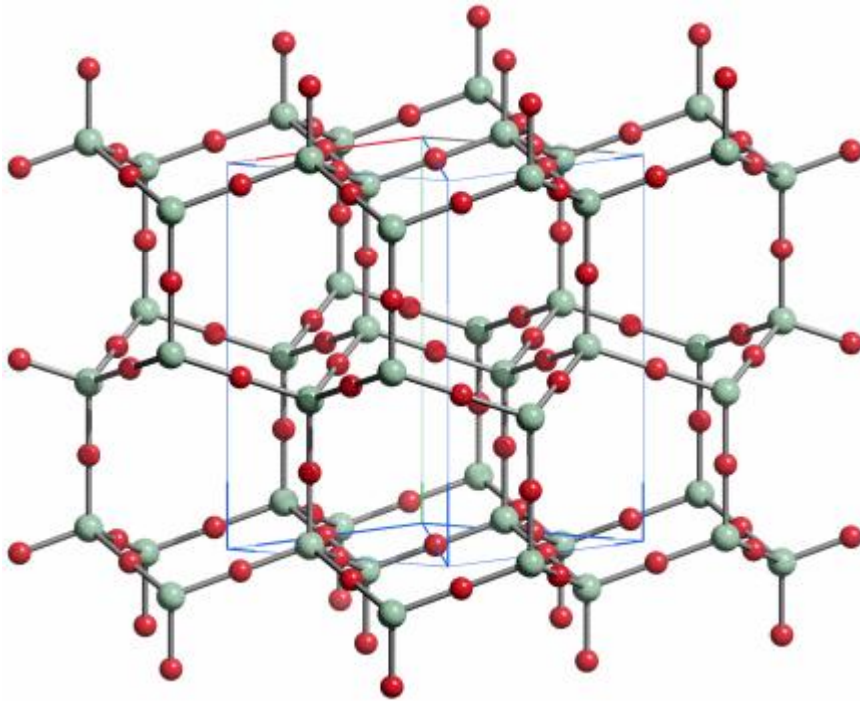
→ Wasserstoffbrücken führen zu typischen Ketten-, Schicht- und Raumnetzstrukturen.
Z.B. Borsäure, H_3BO_3



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.5 Wasserstoffbindung

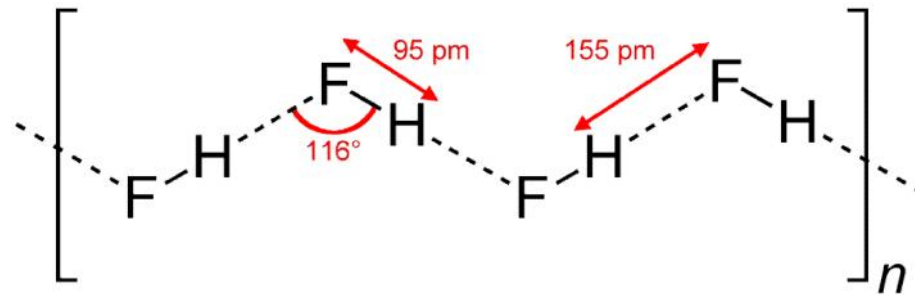
Z.B. Eis, H_2O : es erfolgt ständig ein Platzwechsel der Protonen zwischen zwei äquivalenten Positionen (Protomerie).



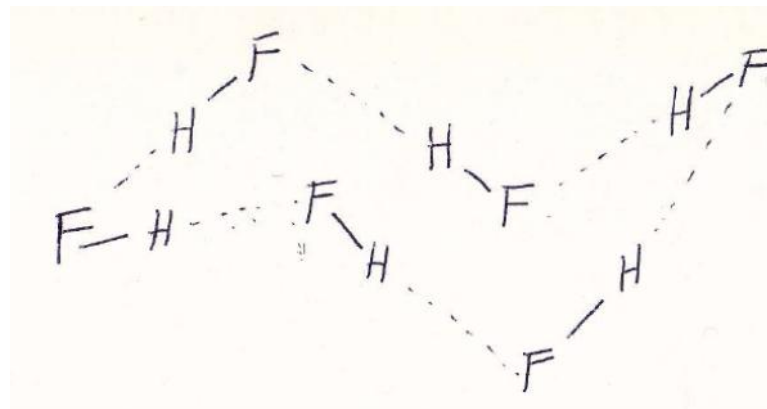
© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

2.5 Wasserstoffbindung

Z.B. kristallines HF: Zickzackketten



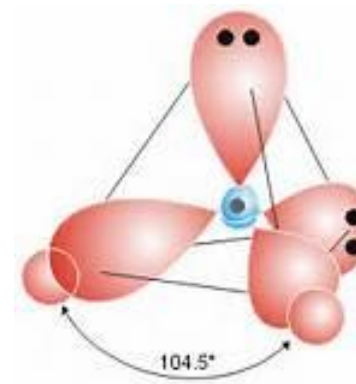
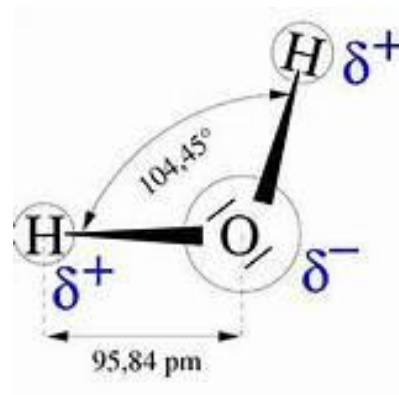
z.B. gasförmiges HF bei 20°C : gewellte $(\text{HF})_6$ -Ringe



2.5 Wasserstoffbindung

Anomalien des Wassers

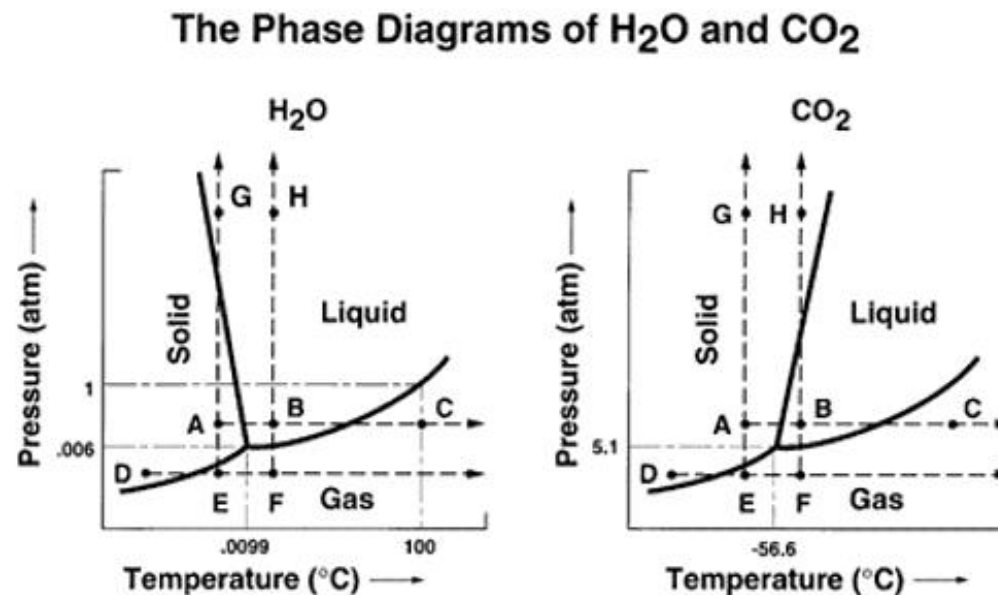
- Kommt auf der Erde in allen 3 Aggregatzuständen vor.
- sp^3 -Hybridorbitale, 2 freie Elektronenpaare, leicht verzerrter Tetraeder
- Stark polare Bindungen → Dipolmoment
- Zwischen Wassermolekülen Wasserstoffbindung
 - für die Eigenschaften des Wassers ausschlaggebend!



2.5 Wasserstoffbindung

Viele anomale Eigenschaften (im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten):

- Hoher Schmelzpunkt und hoher Siedepunkt.
- Dichtemaximum bei 4°C (1,0000 g/cm³). Eis hat Dichte von 0,92 g/cm³, bei Schmelzen bricht Gitterordnung zusammen → Moleküle können sich dichter anordnen → Wasser ist dichter als Eis → Leben in Gewässern & Gesteinsverwitterung
- Druckanomalie: Wasser geht unter Druck nicht in die Kristalline Form über: negative Steigung der Schmelzkurve.



2.5 Wasserstoffbindung

- Sehr hohe Wärmekapazität → Klima
- Fähigkeit des Wassers eine große Zahl tetraedrisch koordinierter Netzwerke auszubilden:
Vielfalt in den kristallinen Eisphasen
- Vielfalt in amorphen Eisphasen
- In Flüssigkeit: tetraedrisch koordiniert, jedoch viele Defekte, Lebensdauer einer H-Brücke im flüssigen Wasser: 10^{-12} s
- Bildet Gashydratverbindungen.



<http://www.schoolnet.ch/>

