

## 2 Die chemische Bindung

Die Bindungskräfte, die zur Bildung chemischer Verbindungen führen, sind unterschiedlicher Natur. Es werden daher verschiedene **Grenztypen der chemischen Bindung** unterschieden. Dies sind

- die Ionenbindung,
- die Atombindung,
- die metallische Bindung,
- die van der Waals-Bindung.

Wir werden aber sehen, dass zwischen diesen Idealtypen fließende Übergänge existieren.

Außerdem wird noch ein spezieller Bindungstyp besprochen, die Wasserstoffbindung.

### 2.1 Die Ionenbindung

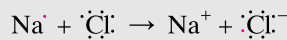
Für diesen Bindungstyp ist auch die Bezeichnung **heteropolare Bindung** üblich.

#### 2.1.1 Allgemeines, Ionenkristalle

**Ionenverbindungen entstehen durch Vereinigung von ausgeprägt metallischen Elementen mit ausgeprägt nichtmetallischen Elementen**, also aus Elementen, die im PSE links stehen (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle) mit Elementen, die im PSE rechts stehen (Halogene, Sauerstoff).

Als typisches Beispiel einer Ionenverbindung soll Natriumchlorid NaCl besprochen werden.

Bei der Reaktion von Natrium mit Chlor werden von den Na-Atomen, die die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  besitzen, die 3s-Elektronen abgegeben. Dadurch entstehen die einfach positiv geladenen Ionen  $\text{Na}^+$ . Diese Ionen haben die Elektronenkonfiguration des Edelgases Neon  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Man sagt, sie haben Neonkonfiguration. Die Cl-Atome nehmen die abgegebenen Elektronen unter Bildung der einfach negativ geladenen Ionen  $\text{Cl}^-$  auf. Aus einem Cl-Atom mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  entsteht durch Elektronenaufnahme ein  $\text{Cl}^-$ -Ion mit der Argonkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Stellt man die Elektronen der äußersten Schale als Punkte dar, lässt sich dieser Vorgang folgendermaßen formulieren:



Durch Elektronenübergang vom Metallatom zum Nichtmetallatom entstehen aus den neutralen Atomen elektrisch geladene Teilchen, Ionen. Die positiv geladenen Ionen bezeichnet man als **Kationen**, die negativ geladenen als **Anionen**.

Wegen der veränderten Elektronenkonfiguration zeigen die Ionen gegenüber den neutralen Atomen völlig veränderte Eigenschaften. Cl- und Na-Atome sind chemisch aggressive Teilchen. Die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  sind harmlose, reaktionsträge Teilchen. Die chemische Reaktionsfähigkeit wird durch die Elektronenkonfiguration bestimmt. Teilchen mit der abgeschlossenen Elektronenkonfiguration der Edelgase sind chemisch reaktionsträge. Dies gilt nicht nur für die Edelgasatome selbst, sondern auch für Ionen mit Edelgaskonfiguration.

Kationen und Anionen ziehen sich aufgrund ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladung an. Die Anziehungskraft wird durch das Coulomb'sche Gesetz (vgl. Abschn. 1.4.1) beschrieben. Es lautet für ein Ionenpaar

$$F = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{z_K e z_A e}{r^2} \quad (2.1)$$

Es bedeuten:  $z_K$  und  $z_A$  Ladungszahl des Kations bzw. Anions,  $e$  Elementarladung,  $\epsilon_0$  elektrische Feldkonstante,  $r$  Abstand der Ionen.

Die Anziehungskraft  $F$  ist proportional dem Produkt der Ionenladungen  $z_K e$  und  $z_A e$ . Sie ist umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes  $r$  der Ionen.

Die elektrostatische Anziehungskraft ist ungerichtet, das bedeutet, dass sie in allen Raumrichtungen wirksam ist. Daher umgeben sich die positiven  $\text{Na}^+$ -Ionen symmetrisch mit möglichst vielen negativen  $\text{Cl}^-$ -Ionen und die negativen  $\text{Cl}^-$ -Ionen mit positiven  $\text{Na}^+$ -Ionen (vgl. Abb. 2.1). Aus den Elementen Natrium und Chlor bildet



Abbildung 2.1 Da das elektrische Feld des  $\text{Na}^+$ -Ions in jeder Raumrichtung wirkt, ist zwischen dem positiven  $\text{Na}^+$ -Ion und allen  $\text{Cl}^-$ -Ionen eine Anziehungskraft wirksam. An das  $\text{Na}^+$ -Ion lagern sich daher so viele negative  $\text{Cl}^-$ -Ionen an wie gerade Platz haben.

sich daher nicht eine Verbindung, die aus  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ -Ionenpaaren besteht, sondern es entsteht ein **Ionenkristall**, in dem die Ionen eine regelmäßige dreidimensionale Anordnung, ein **Kristallgitter** bilden. Abb. 2.2 zeigt die Anordnung der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen im NaCl-Kristall. Jedes  $\text{Na}^+$ -Ion ist von 6  $\text{Cl}^-$ -Ionen und jedes  $\text{Cl}^-$ -Ion von 6  $\text{Na}^+$ -Ionen in oktaedrischer Anordnung umgeben. Charakteristisch für die ver-

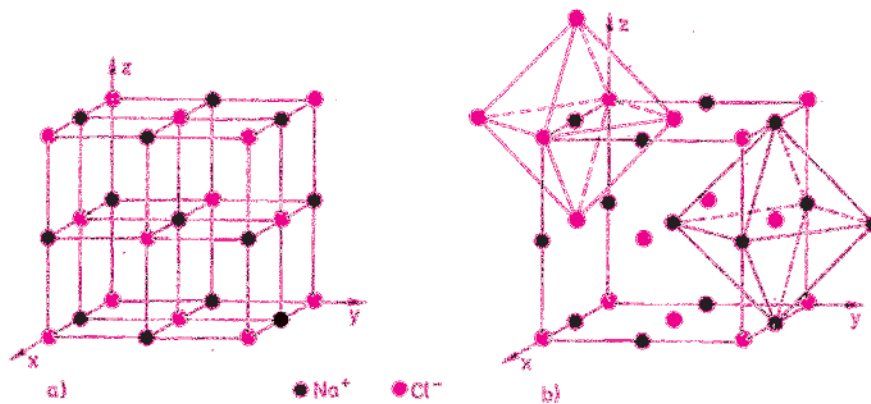


Abbildung 2.2 a) Kristallgitter des NaCl-Ionenkristalls (Natriumchlorid-Typ). In den drei Raumrichtungen existiert die gleiche periodische Folge von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Damit die Struktur des Gitters besser sichtbar wird, sind die Ionen nicht maßstabgetreu, sondern nur als kleine Kugeln dargestellt. b) Im NaCl-Gitter hat jedes  $\text{Na}^+$ -Ion 6  $\text{Cl}^-$ -Ionen als Nachbarn, die ein Oktaeder bilden. Jedes  $\text{Cl}^-$ -Ion ist von 6  $\text{Na}^+$ -Ionen in oktaedrischer Anordnung umgeben. Für beide Ionensorten ist also die Koordinationszahl  $\text{KZ} = 6$ . Jedes Ion ist daher gleich stark an sechs Nachbarn gebunden.

verschiedenen Kristallgitter-Typen ist die **Koordinationszahl**  $\text{KZ}$ . Sie gibt die Anzahl der nächsten gleich weit entfernten Nachbarn eines Gitterbausteins an. Im NaCl-Kristall haben beide Ionensorten die Koordinationszahl sechs.

Kationen und Anionen nähern sich einander im Ionenkristall nur bis zu einer bestimmten Entfernung. Zwischen den Ionen müssen daher auch Abstoßungskräfte existieren. Diese Abstoßungskräfte kommen durch die gegenseitige Abstoßung der Elektronenhüllen der Ionen zustande. Bei größerer Entfernung der Ionen wirken im

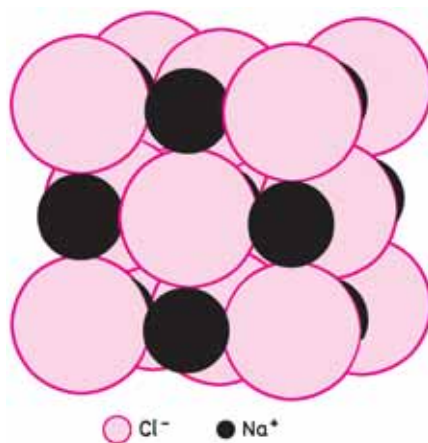


Abbildung 2.3 Darstellung des NaCl-Kristalls mit den  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen als Kugeln, maßstäblich richtig. Die  $\text{Na}^+$ -Ionen haben einen Radius von 102 pm, die  $\text{Cl}^-$ -Ionen von 181 pm.

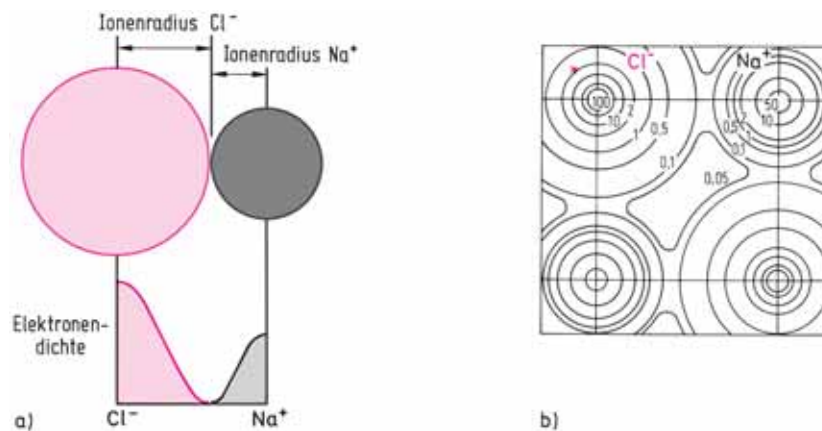


Abbildung 2.4 a) Schematischer Verlauf der Elektronendichte bei der Ionenbindung. Die  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen im NaCl-Gitter berühren sich, die Elektronenhüllen durchdringen sich nicht. Die Elektronendichte sinkt daher an der Berührungsstelle der Ionen auf annähernd null. b) Röntgenografisch bestimmte Elektronendichten in einem NaCl-Kristall. Die Linien verbinden Stellen gleicher Elektronendichte (die Zahlen bedeuten Elektronen/ $10^{-30} \text{ m}^3$ ). Sie nimmt mit der Entfernung vom Atomkern rasch ab. Auf der Verbindungslinie zwischen  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen nimmt sie auf nahezu null ab. Integriert man die Elektronendichte in den dadurch abgegrenzten kugelförmigen Ionenvolumina, erhält man für  $\text{Na}^+$  10,05, für  $\text{Cl}^-$  17,70 Elektronen. Dies beweist den Aufbau des Gitters aus Ionen. Die fehlenden 0,25 Elektronen befinden sich in Zwischenräumen außerhalb der Kugeln.

Wesentlichen nur die Anziehungskräfte. Bei dichter Annäherung der Ionen beginnen Abstoßungskräfte wirksam zu werden, die mit weiterer Annäherung der Ionen wesentlich stärker werden als die Anziehungskräfte. Die Ionen nähern sich deshalb im Kristall bis zu einem Gleichgewichtsabstand, bei dem die Coulomb'schen Anziehungskräfte gerade gleich den Abstoßungskräften der Elektronenhüllen sind (vgl. Abb. 2.21). Die Ionen verhalten sich in einem Ionenkristall daher in erster Näherung wie starre Kugeln mit einem charakteristischen Radius (vgl. Abb. 2.3). Die Elektronenhüllen der Ionen durchdringen sich nicht, die Elektronendichte sinkt zwischen den Ionen fast auf Null (vgl. Abb. 2.4).

**Ionenverbindungen bestehen also nicht aus einzelnen Molekülen, sondern sind aus Ionen aufgebaute Kristalle, in denen zwischen einem Ion und allen seinen entgegengesetzt geladenen Nachbarionen starke Bindungskräfte vorhanden sind.** Ein Ionenkristall kann nur insgesamt als „Riesenmolekül“ aufgefasst werden. **Ionenverbindungen sind daher Festkörper mit hohen Schmelzpunkten** (vgl. Tabelle 2.8).

Da in Ionenkristallen die Ionen nur wenig beweglich sind, sind Ionenverbindungen meist schlechte Ionenleiter. Schmelzen von Ionenkristallen leiten dagegen den elektrischen Strom, da auch in der Schmelze Ionen vorhanden sind, die gut beweglich sind. Wenn sich Ionenkristalle in polaren Lösemitteln wie Wasser lösen, bleiben die Ionen erhalten. Da die Ionen frei beweglich sind, leiten solche Lösungen den elektrischen Strom (vgl. Abschn. 3.7.2).

In Ionenkristallen haben die meisten Ionen, die von den Elementen der Hauptgruppen gebildet werden, Edelgaskonfiguration. Ausnahmen sind  $\text{Sn}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$ . Für die edelgasartigen Ionen besteht zwischen der Ionenladungszahl und der Stellung im Periodensystem ein einfacher Zusammenhang, der in der Tab. 2.1 dargestellt ist.

Tabelle 2.1 Ionen mit Edelgaskonfiguration

Hauptgruppe	Ionenladungszahl	Beispiele
I Alkalimetalle	+1	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$
II Erdalkalimetalle	+2	$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$
III Erdmetalle	+3	$\text{Al}^{3+}$
VI Chalkogene	-2	$\text{O}^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$
VII Halogene	-1	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$

Die Bildung von Ionen mit Edelgaskonfiguration ist aufgrund der Ionisierungsenergien (vgl. Tab. 1.11) und Elektronenaffinitäten (vgl. Tab. 1.12) plausibel. Die Metallatome geben ihre Valenzelektronen relativ leicht ab, ein weiteres Elektron lässt sich aus Kationen mit Edelgaskonfiguration aber nur unter Aufbringung einer extrem hohen Ionisierungsenergie entfernen. Es gibt daher keine Ionenverbindungen mit  $\text{Na}^{2+}$ - oder  $\text{Mg}^{3+}$ -Ionen. Bei der Anlagerung eines Elektrons an ein Halogenatom wird Energie frei. Die Anlagerung von Elektronen an edelgasartige Anionen ist nur unter erheblichem Energieaufwand möglich, daher treten in Ionenverbindungen keine  $\text{Cl}^{2-}$ - oder  $\text{O}^{3-}$ -Ionen auf.

Es wird nun auch klar, warum Ionenverbindungen durch Reaktion von Metallen mit ausgeprägten Nichtmetallen entstehen. **Der Elektronenübergang von einem Reaktionspartner zum anderen ist begünstigt, wenn der eine eine kleine Ionisierungsenergie, der andere eine große Elektronenaffinität besitzt.** Die Alkalimetallhalogenide sind dementsprechend auch die typischsten Ionenverbindungen.

### 2.1.2 Ionenradien

Man kann die Ionen in Ionenkristallen in erster Näherung als starre Kugeln betrachten. Ein bestimmtes Ion hat in verschiedenen Ionenverbindungen auch bei gleicher Koordinationszahl zwar nicht eine genau konstante Größe, aber die Größen stimmen doch so weit überein, dass man jeder Ionensorte einen individuellen Radius zuordnen kann. Die Ionenradien können aus den Abständen, die zwischen den Ionen in Kristallgittern auftreten, ermittelt werden. Man erhält zunächst, wie in Abb. 2.5 dargestellt ist, aus den Kationen-Anionen-Abständen für verschiedene Ionenkombinationen die Radiensummen von Kation und Anion  $r_A + r_K$ . Zur Ermittlung der Radien selbst muss der Radius wenigstens eines Ions unabhängig bestimmt werden. Pauling hat den Radius des  $\text{O}^{2-}$ -Ions theoretisch zu 140 pm berechnet. Die in der Tabelle 2.2

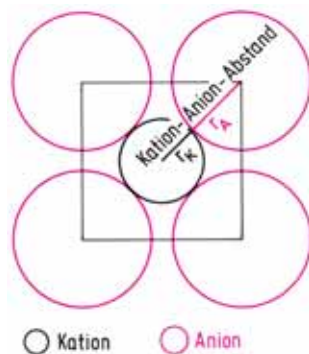


Abbildung 2.5 Das Kation ist oktaedrisch von Anionen umgeben. Dargestellt sind die vier Nachbarn in einer Ebene. Kation und Anionen berühren sich. Aus dem Abstand Kation-Anion im Gitter erhält man die Radiensumme von Kation und Anion  $r_K + r_A$ .

angegebenen Ionenradien basieren auf diesem Wert. Die Radien gelten für die Koordinationszahl 6. Ein weniger gebräuchlicher Radiensatz basiert auf einem  $O^{2-}$ -Radius von 126 pm, der aus röntgenographisch bestimmten Elektronendichteverteilungen abgeleitet wurde. Es ist also schwierig, absolute Radien zu bestimmen.

Für andere Koordinationszahlen ändern sich die Ionenradien. Mit wachsender Zahl benachbarter Ionen vergrößern sich die Abstoßungskräfte zwischen den Elektronenhüllen der Ionen, der Gleichgewichtsabstand wächst. Aus den bei verschiedenen Koordinationszahlen experimentell bestimmten Ionenradien ergibt sich, dass die relativen Änderungen für die einzelnen Ionen individuelle Größen sind und sich nur in erster Näherung eine mittlere Änderung angeben lässt (vgl. Fußnote der Tabelle 2.2). Dafür erhält man die folgende Abhängigkeit.

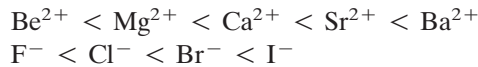
KZ	8	6	4
$r$	1,1	1,0	0,8

Bei den Koordinationszahlen 8, 6 und 4 verhalten sich die Radien für ein und dasselbe Ion annähernd wie 1,1 : 1 : 0,8. Das heißt also, dass das Bild von den starren Kugeln für isoliert betrachtete Ionen nicht gilt, sondern **dass sich die Ionenradien aus dem Gleichgewichtsabstand in einem bestimmten Kristall ergeben. In verschiedenen Verbindungen verhält sich ein bestimmtes Ion nur dann wie eine starre Kugel mit annähernd konstantem Radius, wenn die Anzahl seiner nächsten Nachbarn, die Koordinationszahl, gleich ist.**

Für die Ionenradien gelten folgende Regeln:

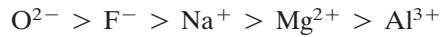
**Kationen sind kleiner als Anionen.** Ausnahmen sind die großen Kationen  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ba^{2+}$ . Sie sind größer als das kleinste Anion  $F^-$ .

**In den Hauptgruppen des PSE nimmt der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl zu:**



Der Grund dafür ist der Aufbau neuer Schalen.

Bei Ionen mit gleicher Elektronenkonfiguration (isoelektronische Ionen) nimmt der Radius mit zunehmender Ordnungszahl ab:



Für die Änderung der Radien sind zwei Ursachen zu berücksichtigen. Mit wachsender Kernladung wird die Elektronenhülle stärker angezogen. Mit wachsender Ionenladung verringert sich der Gleichgewichtsabstand im Gitter, da die Anziehungskraft nach dem Coulomb'schen Gesetz mit steigender Ionenladung zunimmt. Die Radien nehmen daher bei den isoelektronischen positiven Ionen viel stärker ab als bei den isoelektronischen negativen Ionen.

Gibt es von einem Element mehrere positive Ionen, nimmt der Radius mit zunehmender Ladung ab:



Tabelle 2.2 Ionenradien in pm  
(Ionenradien werden häufig auch in der Einheit Ångström angegeben;  
 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$ ).

H <sup>-</sup>	154	Be <sup>2+</sup>	45	Al <sup>3+</sup>	54	Si <sup>4+</sup>	40
F <sup>-</sup>	133	Mg <sup>2+</sup>	72	Ga <sup>3+</sup>	62	Sn <sup>4+</sup>	69
Cl <sup>-</sup>	181	Ca <sup>2+</sup>	100	Tl <sup>3+</sup>	89	Pb <sup>4+</sup>	78
Br <sup>-</sup>	196	Sr <sup>2+</sup>	118	Bi <sup>3+</sup>	103	Ti <sup>4+</sup>	61
I <sup>-</sup>	220	Ba <sup>2+</sup>	135	Sc <sup>3+</sup>	75	V <sup>4+</sup>	58
O <sup>2-</sup>	140	Sn <sup>2+</sup>	93	Ti <sup>3+</sup>	67	Mn <sup>4+</sup>	53
S <sup>2-</sup>	184	Pb <sup>2+</sup>	119	V <sup>3+</sup>	64	Zr <sup>4+</sup>	72
N <sup>3-</sup>	171	Ti <sup>2+</sup>	86	Cr <sup>3+</sup>	62	Pd <sup>4+</sup>	62
Li <sup>+</sup>	76	V <sup>2+</sup>	79	Mn <sup>3+</sup>	65	Hf <sup>4+</sup>	71
Na <sup>+</sup>	102	Cr <sup>2+</sup>	80	Fe <sup>3+</sup>	65	W <sup>4+</sup>	66
K <sup>+</sup>	138	Mn <sup>2+</sup>	83	Co <sup>3+</sup>	61	Pt <sup>4+</sup>	63
Rb <sup>+</sup>	152	Fe <sup>2+</sup>	78	Ni <sup>3+</sup>	60	Ce <sup>4+</sup>	87
Cs <sup>+</sup>	167	Co <sup>2+</sup>	75	Rh <sup>3+</sup>	67	U <sup>4+</sup>	89
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	143	Ni <sup>2+</sup>	69	La <sup>3+</sup>	103	V <sup>5+</sup>	54
Tl <sup>+</sup>	150	Cu <sup>2+</sup>	73	Au <sup>3+*</sup>	85	Nb <sup>5+</sup>	64
Cu <sup>+</sup>	77	Zn <sup>2+</sup>	74	Ce <sup>3+</sup>	101	Ta <sup>5+</sup>	64
Ag <sup>+</sup>	115	Pd <sup>2+*</sup>	86	Gd <sup>3+</sup>	94	Cr <sup>6+</sup>	44
Au <sup>+</sup>	137	Cd <sup>2+</sup>	95	Lu <sup>3+</sup>	86	Mo <sup>6+</sup>	59
		Pt <sup>2+*</sup>	80	V <sup>3+</sup>	64	W <sup>6+</sup>	60
		Hg <sup>2+</sup>	102			U <sup>6+</sup>	73

Die Radien gelten für die Koordinationszahl 6. Nur die mit \* bezeichneten Radien sind für die quadratisch-planare Koordination angegeben.

Die Radien der Kationen sind empirische Radien, die aus Oxiden und Fluoriden ermittelt wurden. Sie entstammen dem Radiensatz von Shannon und Prewitt (Acta Crystallogr. (1976) A32, 751) Dort sind auch die Radien für andere Koordinationszahlen angegeben. Daraus wurde die oben angegebene mittlere Änderung der Radien mit der KZ ermittelt. Der Einfluss des Spinzustandes auf die Ionengröße wird im Abschn. 5.4.6 „Ligandenfeldtheorie“ behandelt.

## 2.1.3 Wichtige ionische Strukturen, Radienquotientenregel

In Ionenkristallen treten die Koordinationszahlen 2, 3, 4, 6, 8 und 12 auf. Da zwischen den Ionen ungerichtete elektrostatische Kräfte wirken, bilden die Ionen jeweils Anordnungen höchster Symmetrie (vgl. dazu Abb. 2.6 und Abb. 2.7).

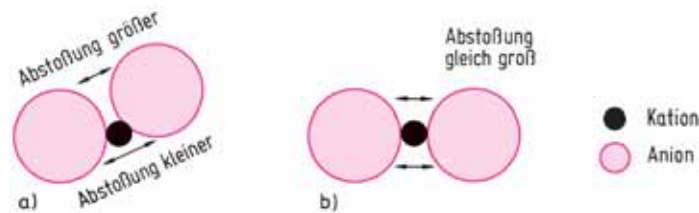


Abbildung 2.6 Die in a) dargestellte Anordnung der Ionen ist nicht stabil. Wegen der gegenseitigen Abstoßung der negativ geladenen Anionen geht a) in b) über. Die Anordnung a) ist nur bei gerichteter Bindung möglich. Entsprechend entstehen in Ionenkristallen auch bei anderen Koordinationszahlen Anordnungen höchster Symmetrie.

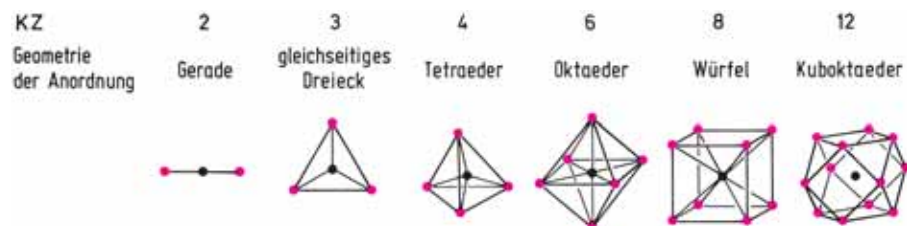


Abbildung 2.7 Koordinationszahlen und Geometrie der Anordnungen der Ionen in Ionenkristallen.

Zunächst sollen Strukturen besprochen werden, die bei Verbindungen der Zusammensetzungen AB und AB<sub>2</sub> auftreten. In den Abbildungen sind die Kristallstrukturen durch Elementarzellen dargestellt; diese genügen zur vollständigen Beschreibung des Kristallgitters (Elementarzelle s. Abschn. 2.7.1.2).



Abbildung 2.8 Caesiumchlorid-Typ (CsCl), KZ 8. Jedes Cs<sup>+</sup>-Ion ist von 8 Cl<sup>-</sup>-Ionen und jedes Cl<sup>-</sup>-Ion von 8 Cs<sup>+</sup>-Ionen in Form eines Würfels umgeben.



**AB-Strukturen.** Die wichtigsten AB-Gittertypen sind die Caesiumchlorid-Struktur, die Natriumchlorid-Struktur und die Zinkblende-Struktur. Sie sind in den Abb. 2.8, 2.2 und 2.9 dargestellt. Da bei den AB-Strukturen die Anzahl der Anionen und Kationen gleich ist, haben beide Ionensorten jeweils dieselbe Koordinationszahl. Beispiele für Ionenkristalle, die in den genannten Strukturen auftreten, enthält die Tabelle 2.4.

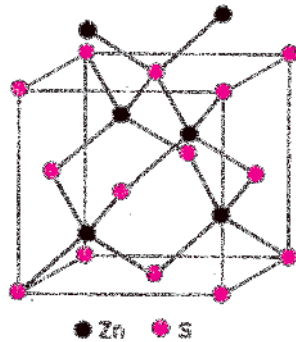


Abbildung 2.9 Zinkblende-Typ (ZnS), KZ 4. Die Zn-Atome sind von 4 S-Atomen und die S-Atome von 4 Zn-Atomen in Form eines Tetraeders umgeben.

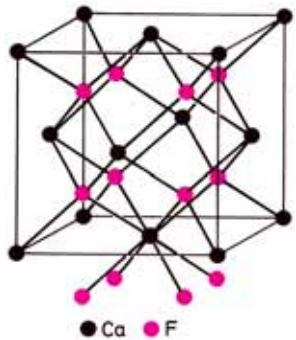


Abbildung 2.10 Fluorit-Typ ( $\text{CaF}_2$ ), KZ 8:4. Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sind würfelförmig von 8  $\text{F}^-$ -Ionen umgeben, die  $\text{F}^-$ -Ionen sind von 4  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen tetraedrisch koordiniert. Als Antifluorit-Typ bezeichnet man den  $\text{AB}_2$ -Gittertyp, bei dem die negativen Ionen würfelförmig und die positiven Ionen tetraedrisch koordiniert sind. Beispiel  $\text{Li}_2\text{O}$ .

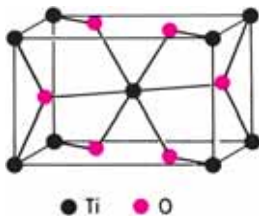


Abbildung 2.11 Rutil-Typ ( $\text{TiO}_2$ ), KZ 6:3. Jedes  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion ist von 6  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in Form eines etwas verzerrten Oktaeders umgeben, jedes  $\text{O}^{2-}$ -Ion von 3  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen in Form eines nahezu gleichseitigen Dreiecks.

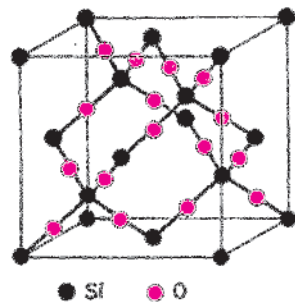


Abbildung 2.12 Cristobalit-Typ ( $\text{SiO}_2$ ), KZ 4:2. Die Si-Atome sind tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben, die Sauerstoffatome sind von 2 Si-Atomen linear koordiniert.

**AB<sub>2</sub>-Strukturen.** Die wichtigsten AB<sub>2</sub>-Gittertypen sind die Fluorit-Struktur, die Rutil-Struktur und die Cristobalit-Struktur. Sie sind in den Abb. 2.10, 2.11 und 2.12 dargestellt. In den AB<sub>2</sub>-Strukturen ist das Verhältnis Anzahl der Anionen durch Anzahl der Kationen gleich zwei. Die Koordinationszahl der Anionen muss daher gerade halb so groß sein wie die der Kationen. Beispiele für die AB<sub>2</sub>-Strukturen sind in der Tabelle 2.5 angegeben.

Die besprochenen Strukturen sind keineswegs auf Ionenkristalle beschränkt. Wie wir später noch sehen werden, kommen diese Strukturen auch bei vielen Verbindungen vor, in denen andere Bindungskräfte vorhanden sind.

Wir wollen uns nun der Frage zuwenden, warum verschiedene AB- bzw. AB<sub>2</sub>-Verbindungen in unterschiedlichen Strukturen vorkommen. Da die Coulomb'schen Anziehungskräfte in allen Raumrichtungen wirksam sind, werden sich um ein Ion im Gitter möglichst viele Ionen entgegengesetzter Ladung so dicht wie möglich anlagern. In der Regel sind die Kationen kleiner als die Anionen, daher sind die Koordinationsverhältnisse im Gitter meist durch die Koordinationszahl des Kations bestimmt (vgl. Abb. 2.13). Die Anzahl der Anionen, mit denen sich ein Kation umgeben kann, hängt vom Größenverhältnis der Ionen ab, nicht von ihrer Absolutgröße (vergleiche Abb. 2.14). **Die Koordinationszahl eines Kations hängt vom Radienquotienten  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$  ab.** Sind Kationen und Anionen gleich groß, können 12 Anionen um das Kation gepackt werden. Mit abnehmendem Verhältnis  $r_{\text{K}}/r_{\text{A}}$  wird die maximal mögliche Zahl der Anionen, die mit dem Kation in Berührung stehen, kleiner.



Abbildung 2.13 Sind die Kationen kleiner als die Anionen, was meistens der Fall ist, werden die Koordinationsverhältnisse im Gitter durch die Koordinationszahl des Kations bestimmt. Bei den in der Zeichnung dargestellten Größenverhältnissen der Ionen ist die Koordinationszahl des Kations drei. An das Anion können sehr viel mehr Kationen angelagert werden, aber dann ließe sich kein symmetrisches Gitter aufbauen.



Abbildung 2.14 Die Koordinationszahl eines Kations hängt vom Größenverhältnis Kation/Anion ab, nicht von der Absolutgröße der Ionen. Ist der Radienquotient  $r_K/r_A = 1$ , lassen sich in einer Ebene gerade sechs Anionen um ein Kation packen.

Aus der Gittergeometrie lässt sich der Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl und dem Radienquotienten berechnen. Am Beispiel des Caesiumchloridgitters soll gezeigt werden, bei welchem Radienverhältnis der Übergang von der KZ 8 zur KZ 6 erfolgt. Ist das Verhältnis  $r_K/r_A = 1$ , berühren sich, wie Abb. 2.15a zeigt, Anionen und Kationen, aber nicht die Anionen untereinander. Sinkt  $r_K/r_A$  auf 0,732, haben sich die Anionen einander soweit genähert, dass sowohl Berührung der Anionen und Kationen als auch der Anionen untereinander erfolgt (Abb. 2.15b). Wird das Verhältnis  $r_K/r_A < 0,732$ , können sich nun, wie Abb. 2.15c zeigt, die Anionen den Kationen nicht mehr weiter nähern. Dies ist erst dann wieder möglich, wenn die Anionen von der würfelförmigen Anordnung mit der KZ 8 in die oktaedrische Koordination mit der KZ 6 übergehen.

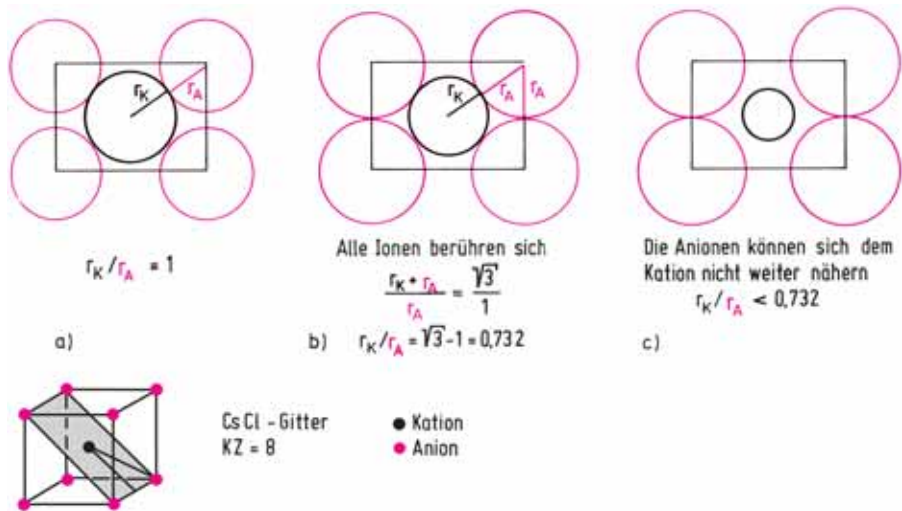


Abbildung 2.15 Stabilität der Caesiumchlorid-Struktur in Abhängigkeit vom Radienquotienten  $r_K/r_A$ .

In der Tabelle 2.3 sind die Bereiche der Radienverhältnisse für die verschiedenen Koordinationszahlen angegeben. Beispiele zum Zusammenhang zwischen Gittertyp

Tabelle 2.3 Radienquotienten und Koordinationszahl

Koordinationszahl KZ	Koordinationspolyeder	Radienquotient $r_K/r_A$	Gittertyp
4	Tetraeder	0,225–0,414	Zinkblende, Cristobalit
6	Oktaeder	0,414–0,732	Natriumchlorid, Rutil
8	Würfel	0,732–1	Caesiumchlorid, Fluorit

Tabelle 2.4 Radienquotienten  $r_K/r_A$  einiger AB-Ionenkristalle

Caesiumchlorid-Struktur		Natriumchlorid-Struktur				Zinkblende-Struktur	
$r_K/r_A > 0,73$		$r_K/r_A = (0,41–0,73)$				$r_K/r_A = (0,22–0,41)$	
CsCl	0,94	BaO	0,97	LiF	0,56	BeO <sup>3)</sup>	0,25
CsBr	0,87	KF <sup>2)</sup>	0,96	CaS	0,54	BeS	0,19
NH <sub>4</sub> Cl <sup>1)</sup>	0,83	CsF <sup>2)</sup>	0,78	CoO	0,53		
TiCl	0,83	NaF	0,77	NaBr	0,52		
CsI	0,79	KCl	0,76	MgO	0,51		
NH <sub>4</sub> Br <sup>1)</sup>	0,77	CaO	0,71	NiO	0,49		
TlBr	0,77	KBr	0,71	NaI	0,47		
		KI	0,64	LiCl	0,41		
		NaH	0,66	MgS	0,39		
		SrS	0,61	LiBr	0,38		
		MnO	0,59	LiI	0,34		
		NaCl	0,56				
		VO	0,56				

<sup>1)</sup> Die Hochtemperaturmodifikationen kristallisieren in der NaCl-Struktur.

<sup>2)</sup> Da das Anion kleiner ist als das Kation, ist der Wert für  $r_A/r_K$  angegeben.

<sup>3)</sup> BeO kristallisiert im Wurtzit-Typ, der dem Zinkblende-Typ eng verwandt ist. Die beiden Ionensorten sind ebenfalls tetraedrisch koordiniert (vgl. Abb. 2.55).

und Radienverhältnis sind für AB-Verbindungen in der Tabelle 2.4 und für AB<sub>2</sub>-Verbindungen in der Tabelle 2.5 zusammengestellt (siehe auch Abb. 2.22). In einigen Fällen treten Abweichungen auf. So kristallisieren z. B. einige Alkalimetallhalogenide in der Natriumchlorid-Struktur, obwohl der Radienquotient Caesiumchlorid-Struktur erwarten ließe. Die Abhängigkeit der Koordinationszahl vom Radienquotienten gilt also nicht streng. Die Ursachen werden im Abschn. 2.1.4 diskutiert.

Auf die Vielzahl weiterer Strukturen kann nur kurz eingegangen werden.

Eine wichtige **AB<sub>3</sub>-Struktur** ist die Aluminiumfluorid-Struktur. Sie ist in der Abb. 2.16 dargestellt. Diese Struktur (bzw. eine leicht deformierte Variante) wird bei den Fluoriden AlF<sub>3</sub>, ScF<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, CoF<sub>3</sub>, RhF<sub>3</sub>, PdF<sub>3</sub> sowie den Oxiden CrO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> und ReO<sub>3</sub> gefunden.

Tabelle 2.5 Radienquotienten  $r_K/r_A$  einiger  $AB_2$ -Ionenkristalle

Fluorit-Struktur		Rutil-Struktur		Cristobalit-Struktur			
$r_K/r_A > 0,73$		$r_K/r_A = (0,41 - 0,73)$		$r_K/r_A = (0,22 - 0,41)$			
BaF <sub>2</sub>	1,02	MnF <sub>2</sub>	0,62	CaBr <sub>2</sub>	0,51	SiO <sub>2</sub>	0,29
PbF <sub>2</sub>	0,89	FeF <sub>2</sub>	0,59	SnO <sub>2</sub>	0,49	BeF <sub>2</sub>	0,26
SrF <sub>2</sub>	0,85	PbO <sub>2</sub>	0,56	MgH <sub>2</sub>	0,47		
BaCl <sub>2</sub>	0,75	ZnF <sub>2</sub>	0,56	WO <sub>2</sub>	0,46		
CaF <sub>2</sub>	0,75	CoF <sub>2</sub>	0,56	TiO <sub>2</sub>	0,44		
CdF <sub>2</sub>	0,71	CaCl <sub>2</sub>	0,55	VO <sub>2</sub>	0,42		
UO <sub>2</sub>	0,69	MgF <sub>2</sub>	0,54	CrO <sub>2</sub>	0,39		
SrCl <sub>2</sub>	0,62	NiF <sub>2</sub>	0,52	MnO <sub>2</sub>	0,38		
				GeO <sub>2</sub>	0,38		

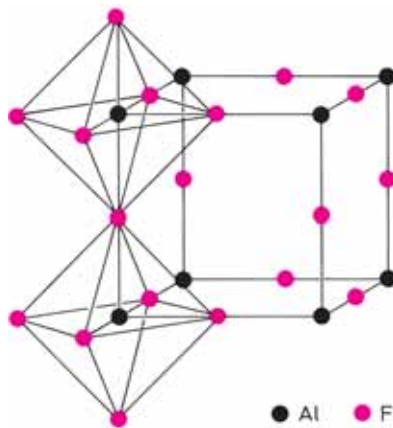
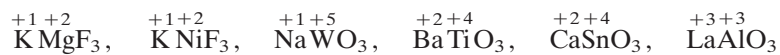


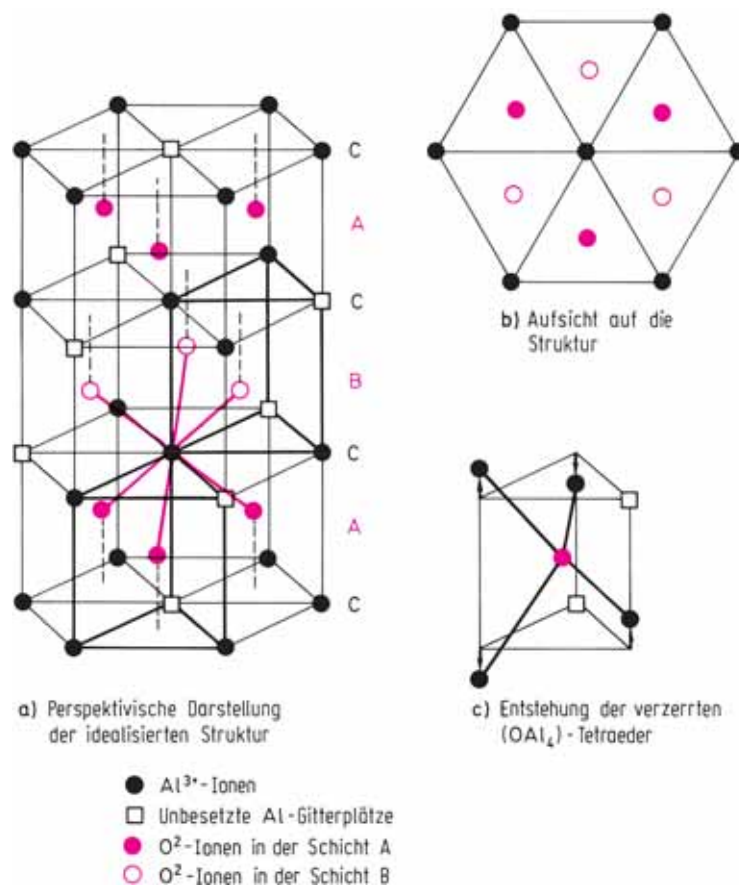
Abbildung 2.16 Idealisierter Aluminiumfluorid-Typ ( $AlF_3$ ). Jedes  $Al^{3+}$ -Ion ist von 6  $F^-$ -Ionen oktaedrisch umgeben. Die  $AlF_6$ -Oktaeder sind über gemeinsame Ecken dreidimensional verknüpft. Die  $F^-$ -Ionen sind linear von zwei  $Al^{3+}$ -Ionen koordiniert.

Die wichtigste  **$A_2B_3$ -Struktur** ist die Korund ( $\alpha-Al_2O_3$ )-Struktur (Abb. 2.17). In ihr kristallisieren die Oxide  $Cr_2O_3$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $\alpha-Ga_2O_3$  und  $Rh_2O_3$ .

Zwei häufig auftretende Strukturen sind die **Perowskit-Struktur** und die **Spinnell-Struktur**. In beiden Strukturen treten Kationen in zwei verschiedenen Koordinationszahlen auf. Verbindungen mit Perowskit-Struktur (Abb. 2.18) haben die Zusammensetzung  $ABX_3$ . Typische Vertreter des Perowskit-Typs sind die Verbindungen



Die Kationen können Ladungszahlen von +1 bis +5 haben, die Summe der Ladungen der A- und B-Ionen muss aber immer gleich der Summe der Ladungen der Anionen sein. Das kleinere der beiden Kationen hat die Koordinationszahl 6, das größere die Koordinationszahl 12. Ein Perowskit mit gemischtem Anionengitter ist  ${}^{+2+3}BaScO_2F$ .

Abbildung 2.17 Korund-Typ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) KZ 6:4

Die Sauerstoffionen bilden Schichten dichtester Packung, die in zwei Lagen übereinander gestapelt sind: **ABAB ...** (hexagonal-dichteste Kugelpackung; vgl. Abschn. 2.4.2). Zwischen je zwei Sauerstoffschichten befindet sich eine Aluminiumschicht C, in der jeder dritte Platz unbesetzt ist. Die Al<sup>3+</sup>-Ionen einer Schicht bilden Sechsringe, deren Mittelpunkte unbesetzt sind. In den aufeinander folgenden Schichten sind für die Leerstellen □ die drei Lagemöglichkeiten realisiert. Die Al<sup>3+</sup>-Ionen sind oktaedrisch von O<sup>2-</sup>-Ionen koordiniert. In der idealen Struktur hätten die O<sup>2-</sup>-Ionen eine prismatische Umgebung mit zwei unbesetzten Punktlagen. Durch die in c) dargestellte Verschiebung der Al<sup>3+</sup>-Ionen wird die Koordination annähernd tetraedrisch. Die Al-Sechsringe sind dadurch gewellt.

Sind die A-Kationen nur wenig größer als die B-Kationen, dann tritt bei den Verbindungen ABX<sub>3</sub> die **Ilmenit-Struktur** auf, die mit der Korund-Struktur eng verwandt ist. Alle Kationen sind oktaedrisch koordiniert. Beispiele: FeTiO<sub>3</sub>, MgTiO<sub>3</sub>, NiMnO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>.

Die Spinell-Struktur (Abb. 2.19) tritt bei Verbindungen der Zusammensetzung AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> auf. In den Oxiden AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit Spinell-Struktur müssen durch die Kationen

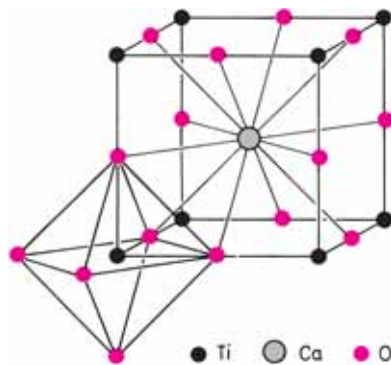


Abbildung 2.18 Perowskit-Typ  $ABX_3$ . Beispiel  $CaTiO_3$ . Die  $Ti^{4+}$ -Ionen sind von  $6 O^{2-}$ -Ionen oktaedrisch koordiniert, die  $Ca^{2+}$ -Ionen von  $12 O^{2-}$ -Ionen in Form eines Kuboktaeders. Aus der Perowskit-Struktur entsteht die Aluminiumfluorid-Struktur (Abbildung 2.16), wenn die  $Ca^{2+}$ -Plätze unbesetzt bleiben. Der Übergang zwischen beiden Strukturen ist in den Wolframbronzen realisiert (vgl. Abschn. 5.14.6.4).

In der idealen Struktur gilt für die Radien der Ionen die Beziehung  $r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$ . Abweichungen davon werden durch den Toleranzfaktor  $t$  erfasst:  $r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$ . Er liegt meist zwischen 0,9 und 1,1. In den „verzerrten“ Perowskiten ist die kubische Symmetrie (vgl. Abschn. 2.7.1.2) erniedrigt (tetragonal, rhombisch, rhomboedrisch).

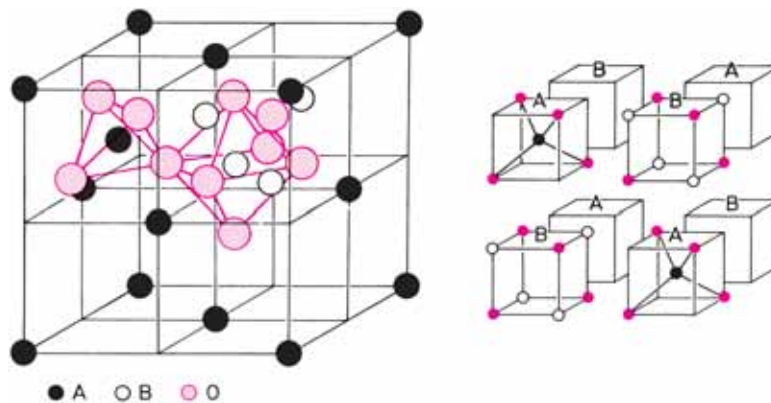
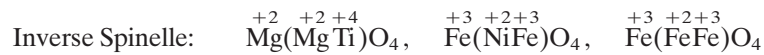
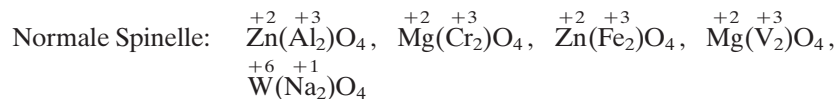


Abbildung 2.19 Spinell-Typ  $AB_2X_4$ . Beispiel  $MgAl_2O_4$ . Die  $Mg^{2+}$ -Ionen sind von  $4 O^{2-}$ -Ionen tetraedrisch, die  $Al^{3+}$ -Ionen von  $6 O^{2-}$ -Ionen oktaedrisch koordiniert. Die Sauerstoffionen sind in der kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet (vgl. Abschn. 2.4.2 und Abb. 2.115).

Es sei erwähnt, dass A und B nicht nur zur Bezeichnung der Ionensorten, sondern auch zur Bezeichnung der Plätze im Gitter verwendet werden. Man nennt häufig die tetraedrisch koordinierten Plätze A-Plätze und die oktaedrisch koordinierten Plätze B-Plätze.

acht negative Anionenladungen neutralisiert werden, was durch folgende drei Kombinationen von Kationen erreicht wird: ( $A^{2+} + 2B^{3+}$ ), ( $A^{4+} + 2B^{2+}$ ) und ( $A^{6+} + 2B^{+}$ ). Man bezeichnet diese Verbindungen als (2,3)-, (4,2)- und (6,1)-Spinelle. Am häufigsten sind (2,3)-Spinelle.  $\frac{2}{3}$  der Kationen sind oktaedrisch,  $\frac{1}{3}$  tetraedrisch koordiniert. Normale Spinelle haben die Ionenverteilung  $A(BB)O_4$ ; die Ionen, die die Oktaederplätze besetzen, sind in Klammern gesetzt. Spinelle mit der Ionenverteilung  $B(AB)O_4$  nennt man inverse Spinelle. Beispiele:



Auch Spinelle, bei denen die Ionenverteilung zwischen diesen Grenztypen liegt, sind bekannt. Ob bei einer Verbindung  $AB_2O_4$  die normale oder die inverse Struktur auftritt, hängt im Wesentlichen von den folgenden Faktoren ab: Relative Größen der A- und B-Ionen, Ligandenfeldstabilisierungsenergien der Ionen (vgl. Abschn. 5.4.6), kovalente Bindungsanteile. Einige Ionen besetzen bevorzugt bestimmte Gitterplätze. Zu den Ionen, die bevorzugt die Tetraederplätze besetzen, gehören  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ , die oktaedrische Koordination ist besonders bei  $Cr^{3+}$  und  $Ni^{2+}$  begünstigt.

$Fe_2O_3$  existiert außer in der im Korund-Typ kristallisierenden  $\alpha$ -Modifikation in einer  $\gamma$ -Modifikation.  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  besitzt eine fehlgeordnete Spinellstruktur, die sich vom  $Fe_3O_4$  ableiten lässt. Man ersetzt die  $Fe^{2+}$ -Ionen der Oktaederplätze zu  $\frac{2}{3}$  durch  $Fe^{3+}$ -Ionen,  $\frac{1}{3}$  der Eisenplätze bleiben unbesetzt (unbesetzte Gitterplätze nennt man Leerstellen, Symbol  $\square$ ), dies führt zur Formel  $Fe^{3+}(Fe_{\frac{2}{3}}^{3+}\square_{\frac{1}{3}})O_4$ . Die analoge Struktur besitzt  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Beispiele für Spinelle mit Schwefel-, Selen-, Tellur- und Fluoranionen sind:  $ZnAl_2S_4$ ,  $FeCr_2S_4$ ,  $Co_3S_4$ ,  $CuTi_2S_4$ ,  $CdCr_2S_4$ ,  $CuCr_2Se_4$ ,  $CuCr_2Te_4$ ,  $NiLi_2F_4$ .

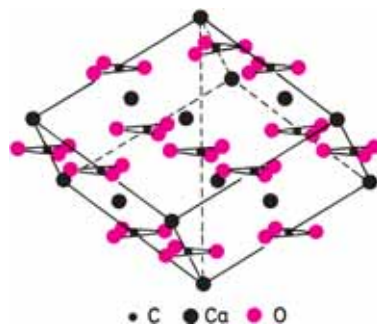


Abbildung 2.20 Calcit-Typ ( $CaCO_3$ ). Die Calcit-Struktur lässt sich aus der Natriumchlorid-Struktur ableiten. Die  $Ca^{2+}$ -Ionen besetzen die  $Na^+$ -Positionen, die planaren  $CO_3^{2-}$ -Gruppen die  $Cl^-$ -Positionen. Die Raumdiagonale, die senkrecht zu den Ebenen der  $CO_3^{2-}$ -Ionen liegt, ist gestaucht, da in dieser Richtung die  $CO_3^{2-}$ -Gruppen weniger Platz benötigen.



Bei den bisher besprochenen Strukturen gibt es keine isolierten Baugruppen im Gitter. In vielen Ionenkristallen treten räumlich abgegrenzte Baugruppen auf, z. B. die Ionen

$\text{CO}_3^{2-}$	Carbonat-Ion
$\text{NO}_3^-$	Nitrat-Ion
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfat-Ion
$\text{PO}_4^{3-}$	Phosphat-Ion

Innerhalb dieser Gruppen liegt keine Ionenbindung, sondern Atombindung vor. In der Abb. 2.20 ist als Beispiel eine der beiden Kristallstrukturen von  $\text{CaCO}_3$ , der Calcit-Typ, dargestellt. Obwohl  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaTiO}_3$  die analogen Formeln besitzen, sind die Kristallgitter ganz verschieden.

#### 2.1.4 Gitterenergie von Ionenkristallen<sup>1</sup>

Die Gitterenergie von Ionenkristallen ist die Energie, die frei wird, wenn sich Ionen aus unendlicher Entfernung einander nähern und zu einem Ionenkristall ordnen. Man kann die Gitterenergie von Ionenkristallen berechnen. Der einfachste Ansatz berücksichtigt nur die Coulomb'schen Wechselwirkungskräfte zwischen den Ionen und die Abstoßungskräfte zwischen den Elektronenhüllen.

Ein Ionenpaar, dessen Ladungen als Punktladungen  $z_K e$  und  $z_A e$  im Abstand  $r$  betrachtet werden, hat die elektrostatische potenzielle Energie (Coulomb-Energie)

$$E_c = \frac{z_K z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (2.2)$$

(s. Gl. 1.12). Da  $z_A$  negativ ist, ist auch die Coulomb-Energie (bezogen auf unendliche Entfernung der Ionen) negativ (vgl. Abb. 2.21).

Befindet sich das Ion der Ladung  $z_K e$  in einem Kristall, dann kann die Coulomb-Energie dieses Ions nur durch Berücksichtigung der Wechselwirkung mit allen benachbarten Ionen berechnet werden. Als Beispiel sei das NaCl-Gitter betrachtet (Abb. 2.2). Ein  $\text{Na}^+$ -Ion hat in der 1. Koordinationssphäre im Abstand  $r$  6  $\text{Cl}^-$ -Nachbarn, es folgen 12  $\text{Na}^+$  im Abstand  $r\sqrt{2}$ , 8  $\text{Cl}^-$  im Abstand  $r\sqrt{3}$ , 6  $\text{Na}^+$  im Abstand  $r\sqrt{4}$ , 24  $\text{Cl}^-$  im Abstand  $r\sqrt{5}$  usw. Die Coulomb-Energie eines  $\text{Na}^+$ -Ions im NaCl-Kristall beträgt also

$$E_C = \frac{z_K z_A e^2 6}{4\pi \epsilon_0 r} + \frac{z_K z_K e^2 12}{4\pi \epsilon_0 r\sqrt{2}} + \frac{z_K z_A e^2 8}{4\pi \epsilon_0 r\sqrt{3}} + \frac{z_K z_K e^2 6}{4\pi \epsilon_0 r\sqrt{4}} + \frac{z_K z_A e^2 24}{4\pi \epsilon_0 r\sqrt{5}} \dots$$

Für das NaCl-Gitter ist  $z_K = -z_A$ , demnach  $z_K z_A = -z_K^2$  und

<sup>1</sup> In diesem Abschnitt werden Kenntnisse über die Begriffe Stoffmenge und Reaktionsenthalpie vorausgesetzt. Sie werden in den Abschn. 3.1 und 3.4 behandelt.

$$E_c = -\frac{z_K^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Der Klammerausdruck hängt nur von der Gittergeometrie ab, sein Konvergenzwert wird **Madelung-Konstante  $A$**  genannt.  $A$  hat für das NaCl-Gitter den Wert 1,7476. Madelung-Konstanten für andere Gittertypen sind in der Tabelle 2.6 angegeben.

Beachtet man die Wechselwirkungen aller Ionen, so erhält man für 1 mol NaCl die Coulomb-Energie

$$E_C = -\frac{z_K^2 e^2 A N_A}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (2.3)$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ist die Teilchenanzahl, die ein Mol eines jeden Stoffes enthält (Avogadro-Konstante).

Die Abstoßungsenergie kann nach Born mit der Beziehung

$$E_r = \frac{B}{r^n}$$

Tabelle 2.6 Madelung-Konstanten  $A$

Strukturtyp		$A$
Caesiumchlorid	$A^+ B^-$	1,7627
Natriumchlorid	$A^+ B^-$	1,7476
Wurtzit	$A^+ B^-$	1,6413
Zinkblende	$A^+ B^-$	1,6381
Fluorit	$A^{2+} B_2^-$	5,0388
Rutil	$A^{2+} B_2^-$	4,816
Cadmiumiodid	$A^{2+} B_2^-$	4,71
Korund	$A_2^{3+} B_3^{2-}$	25,0312

Mit den angegebenen Madelung-Konstanten und  $z_K = 1$  erhält man aus Gl. (2.4) die Gitterenergie für 1 mol Formeleinheiten  $A^+ B^-$ ,  $A^{2+} B_2^-$  bzw.  $A_2^{3+} B_3^{2-}$ . Für Ionenkristalle  $A^{2+} B_2^-$  und  $A^{4+} B_2^-$  mit doppelt so großen Ionenladungen ist  $z_K = 2$  einzusetzen.

Tabelle 2.7 Werte des Exponenten  $n$  in der Born-Gleichung für verschiedene Elektronenkonfigurationen

Elektronenkonfiguration des Ions	$n$
[He]	5
[Ne]	7
[Ar], [Cu <sup>+</sup> ]	9
[Kr], [Ag <sup>+</sup> ]	10
[Xe], [Au <sup>+</sup> ]	11

beschrieben werden.  $B$  und  $n$  sind Konstanten, die empirisch bestimmt werden müssen.  $n$  hängt vom Ionentyp ab, lässt sich aus der Kompressibilität von Salzen ableiten und hat meist Werte zwischen 6 und 10. Für die meisten Rechnungen können aber für Ionen gleicher Elektronenkonfiguration die in der Tabelle 2.7 angegebenen  $n$ -Werte verwendet werden. Bei Ionenkristallen, die aus Ionen mit unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen aufgebaut sind, wird der Mittelwert verwendet. Ein großer  $n$ -Wert bedeutet, dass die Abstoßungskräfte mit wachsendem  $r$  sehr viel schneller abnehmen als die Coulomb-Anziehungskräfte, aber mit abnehmendem  $r$  schneller zunehmen (vgl. Abb. 2.21).

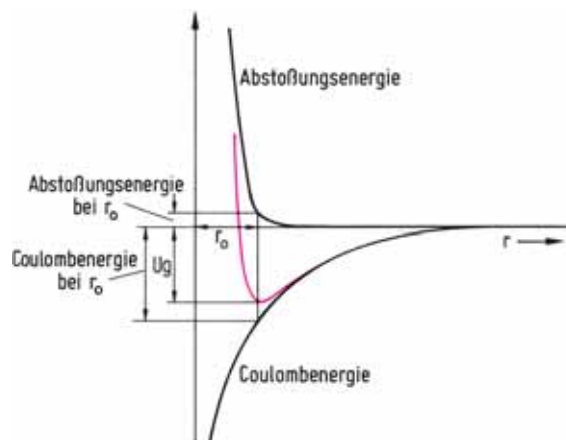


Abbildung 2.21 Energiebeträge bei der Bildung eines Ionenkristalls als Funktion des Ionenabstands. Schon bei großen Ionenabständen wird Coulomb-Energie frei. Sie wächst bei abnehmendem Abstand mit  $\frac{1}{r}$ . Die Abstoßungsenergie ist bei größeren Ionenabständen viel kleiner als die Coulomb-Energie, wächst aber mit abnehmendem Abstand rascher an. Die resultierende Gitterenergie (rot gezeichnete Kurve) durchläuft daher ein Minimum. Die Lage des Minimums bestimmt den Gleichgewichtsabstand der Ionen  $r_0$  im Gitter. Bei  $r_0$  hat die frei werdende Gitterenergie den größtmöglichen Wert, der Ionenkristall erreicht einen Zustand tiefster Energie.

Für die Gitterenergie in Abhängigkeit von  $r$  erhält man also

$$U_g = -\frac{z_K^2 e^2 N_A A}{4\pi \epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

Beim Gleichgewichtsabstand  $r = r_0$  muss  $U_g$  ein Minimum aufweisen (Abb. 2.21). Für das Minimum gilt

$$\left(\frac{dU_g}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 = \frac{z_K^2 e^2 N_A A}{4\pi \epsilon_0 r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}}$$

Daraus erhält man für die Konstante B

$$B = \frac{z_K^2 e^2 N_A A}{n 4\pi \epsilon_0} r_0^{n-1}$$

und für  $U_g$  bei  $r = r_0$

$$U_g = - \frac{z_K^2 e^2 N_A A}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.4)$$

Im ersten Term ist die Coulomb-Energie, im zweiten Term die Abstoßungsenergie enthalten. Da  $n$ -Werte von 8 bis 10 häufig sind, **ist die Gitterenergie im Wesentlichen durch den Beitrag der Coulomb-Energie bestimmt** (Abb. 2.21). Eine Änderung von  $n$  hat nur einen geringen Einfluss auf den Wert von  $U_g$ . Den Einfluss von Ionengröße und Ionenladungszahl  $z$  auf die Gitterenergie zeigt Tabelle 2.8. **Die Gitterenergie von Ionenkristallen einer bestimmten Struktur nimmt mit abnehmender Ionengröße und zunehmender Ionenladung zu.**

Tabelle 2.8 Zusammenhang zwischen Ionengröße, Gitterenergie<sup>1)</sup>, Schmelzpunkt und Härte

Verbindung	Summe der Ionenradien in pm	Gitterenergie in kJ/mol	Schmelzpunkt in °C	Ritzhärte nach Mohs
NaF	235	913	992	3,2
NaCl	283	778	800	2–2,5
NaBr	297	737	747	2
NaI	318	695	662	–
KF	271	808	857	–
KCl	319	703	770	2,2
KBr	333	674	742	1,8
KI	354	636	682	1,3
MgO	212	3920	2642	6
CaO	240	3513	2570	4,5
SrO	253	3283	2430	3,5
BaO	276	3114	1925	3,3

<sup>1)</sup> Bisher wurden Energiegrößen wie z. B. die Ionisierungsenergie für einzelne Teilchen angegeben. Die Gitterenergie wird für 1 mol angegeben, das sind  $6 \cdot 10^{23}$  Formeleinheiten (vgl. Abschn. 3.1).

Beispiel: Gitterenergie von NaCl

$$A = 1,7476$$

$$z_K = 1$$

$$r_0 = 2,83 \cdot 10^{-10} \text{ m (Summe der Ionenradien von Na}^+ \text{ und Cl}^-)$$

$$n = 8 \text{ (Mittelwert aus den } n\text{-Werten der Ne- und Ar-Konfiguration)}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte und Konstanten in Gl. (2.4) erhält man

$$U_g = - \frac{1,602^2 \cdot 10^{-38} \text{ A}^2 \text{ s}^2 \cdot 1,7476 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4\pi \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \cdot 2,83 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

$$U_g = (-858 + 107) \text{ kJ mol}^{-1} = -751 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Gitterenergie beträgt  $U_g = -751 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sie enthält den Betrag der freiwerdenden Coulomb-Energie von  $E_C = -858 \text{ kJ mol}^{-1}$  und den der aufzuwendenden Abstoßungsenergie von  $E_r = +107 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Für 1 mol einzelne NaCl-Ionenpaare erhält man aus Gl. (2.2) die Coulomb-Energie  $E_C = -491 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das Ionengitter ist also sehr viel stabiler.

Die Größe der Gitterenergie ist ein Ausdruck für die Stärke der Bindungen zwischen den Ionen im Kristall. Daher hängen einige physikalische Eigenschaften der Ionenverbindungen von der Größe der Gitterenergie ab. Vergleicht man Ionenkristalle gleicher Struktur, dann nehmen mit wachsender Gitterenergie Schmelzpunkt, Siedepunkt und Härte zu, der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Kompressibilität ab. Daten für einige in der Natriumchlorid-Struktur kristallisierende Ionenverbindungen sind in der Tabelle 2.8 angegeben. Als weiteres Beispiel sei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angeführt, das aufgrund seiner extrem hohen Gitterenergie von  $13\,000 \text{ kJ mol}^{-1}$  sehr hart ist und daher als Schleifmittel verwendet wird.

Die Gitterenergie ist auch von Bedeutung für die Löslichkeit von Salzen. Bei der Auflösung eines Salzes muss die Gitterenergie durch einen Energie liefernden Prozess aufgebracht werden. Dieser Prozess ist bei der Lösung in Wasser die Hydratation der Ionen (vgl. Abschn. 3.7.1). Obwohl die Löslichkeit eines Salzes ein kompliziertes Problem ist und eine Voraussage über die Löslichkeit von Salzen schwierig ist, verstehen wir, dass Ionenverbindungen mit hohen Gitterenergien wie  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser unlöslich sind.

Die Berechnung der Gitterenergie kann noch verbessert werden, wenn außer der Coulomb-Energie und der Abstoßungsenergie weitere Energiebeträge, z. B. die van der Waals-Energie (vgl. S. 166) und die Nullpunktsenergie berücksichtigt werden (Tabelle 2.9). Unter der Nullpunktsenergie versteht man die Schwingungsenergie der Ionen, die der Kristall auch bei 0 K aufweist. Sie vermindert den Gesamtbetrag der

Tabelle 2.9 Komponenten der Gitterenergie (Zahlenwerte in  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

	NaF	NaCl	CsI	AgCl	TlCl
Coulomb-Energie	-1048	-861	-619	-875	-732
Abstoßungsenergie	+ 150	+104	+ 69	+146	+142
Van der Waals-Energie	- 20	- 24	- 52	-121	-116
Nullpunktsenergie	+ 4	+ 3	+ 1	+ 4	+ 4

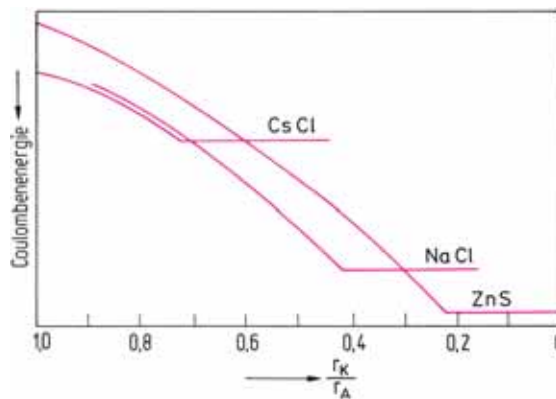


Abbildung 2.22 Die Coulomb-Energie von AB-Strukturen in Abhängigkeit vom Radienquotienten.

Bei  $\frac{r_K}{r_A} = 1$  hat die CsCl-Struktur die größte negative Coulomb-Energie. Mit abnehmendem Radienquotienten wächst die Coulomb-Energie bis  $\frac{r_K}{r_A} = 0,732$ . Dieser Wert kann für  $KZ = 8$  nicht unterschritten werden (vgl. Abbildung 2.15), eine weitere Zunahme der Coulomb-Energie ist nur möglich, wenn ein Wechsel zu  $KZ = 6$  erfolgt. Dies wiederholt sich für die NaCl-Struktur bei  $\frac{r_K}{r_A} = 0,414$ . Bei kleinen Radienquotienten ist die ZnS-Struktur mit  $KZ = 4$  am stabilsten.

Gitterenergie nur wenig. Die van der Waals-Anziehung ist zwischen allen Teilchen wirksam. Sie kommt durch Wechselwirkung von Dipolmomenten zustande, die durch Polarisierung der Elektronenhüllen induziert werden. Je größer die Ionen sind, umso stärker sind sie polarisierbar (vgl. S. 164) und umso größer wird die van der Waals-Anziehungskraft. Näher wird dieser Bindungstyp im Abschn. 2.3 behandelt. Außerdem gibt es auch für die Abstoßungsenergie genauere Berechnungen.

In der Radienquotientenregel kommt zum Ausdruck, dass eine Ionenverbindung in derjenigen Struktur kristallisiert, für die die Coulomb-Energie am größten ist (Abb. 2.22). Sie ist als Faustregel nützlich und führt, wie die Tabellen 2.4 und 2.5 zeigen, zu richtigen Voraussagen, wenn die Radienquotienten nicht nahe bei Werten liegen, bei denen ein Strukturwechsel zu erwarten ist. Oft ist aber eine Voraussage allein auf Grund der Coulomb-Energie nicht möglich. Ein Beispiel ist das Auftreten der Caesiumchlorid-Struktur. Auf Grund der Madelung-Konstante kommt es beim Übergang von der NaCl-Struktur zur CsCl-Struktur nur zu einem sehr geringem Anstieg der Coulomb-Energie von ca. 1%. Die Zunahme der Ionenradien beim Übergang von der  $KZ = 6$  zur  $KZ = 8$  führt zu einem wesentlich höheren Verlust an Coulomb-Energie.

Beispiel: Gitterenergie von BaO

$$z_K = 2$$

$$n = 9$$

$$A(\text{NaCl}) = 1,7476$$

$$r^{\text{VI}}(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$$

$$r^{\text{VI}}(\text{Ba}^{2+}) = 136 \text{ pm}$$

$$\frac{r(\text{Ba}^{2+})}{r(\text{O}^{2-})} = 0,97$$

$$A(\text{CsCl}) = 1,7627$$

$$r^{\text{VIII}}(\text{O}^{2-}) = 142 \text{ pm}$$

$$r^{\text{VIII}}(\text{Ba}^{2+}) = 142 \text{ pm}$$

Damit erhält man aus der Gl. (2.4)

$$U_g(\text{NaCl}) = (-3518 + 391) \text{ kJ mol}^{-1} = -3127 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_g(\text{CsCl}) = (-3449 + 383) \text{ kJ mol}^{-1} = -3066 \text{ kJ mol}^{-1}$$

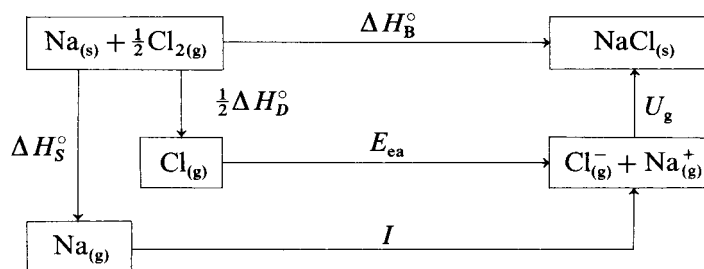
Entgegen dem Radienquotienten liefert die NaCl-Struktur mehr Gitterenergie, und tatsächlich kristallisiert BaO im NaCl-Typ.

Mit der elektrostatischen Theorie ist nicht zu verstehen, warum überhaupt Verbindungen in der CsCl-Struktur kristallisieren. Da die van der Waals-Energie mit wachsender Anzahl der Nachbarionen zunimmt, ist offenbar diese Energie für das Auftreten der CsCl-Struktur entscheidend, aber nur dann ausreichend, wenn die Polarisierbarkeit beider Ionen groß ist (vgl. S. 165 u. Tab. 2.9). Dies ist bei CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr und TlI der Fall, nicht aber z. B. bei CsF und KF (s. Tabelle 2.4).

In ionischen Verbindungen mit CsCl-Struktur sind neben den ionischen Wechselwirkungen auch van der Waals-Wechselwirkungen strukturbestimmend.

### 2.1.5 Born-Haber-Kreisprozess

Bei der Bildung eines Ionenkristalls aus den Elementen unter Standardbedingungen (vgl. Abschn. 3.4) wird die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_B^\circ$  frei. Sie kann direkt gemessen werden. Der Ionenkristall kann aber auch in einigen hypothetischen Reaktionsschritten entstehen:



Reaktionsschritte	Erforderliche Energie
Sublimation von Natrium; Überführung des Metalls in ein Gas aus Na-Atomen: $\text{Na}_{(s)} \longrightarrow \text{Na}_{(g)}$	$\Delta H_S^\circ$ Sublimationsenthalpie von Natrium
Dissoziation des $\text{Cl}_2$ -Moleküls in Atome: $\text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{Cl}_{(g)}$	$\Delta H_D^\circ$ Dissoziationsenthalpie von Chlor
Ionisierung der Natriumatome: $\text{Na}_{(g)} \longrightarrow \text{Na}_{(g)}^+ + e^-$	$I$ Ionisierungsenergie von Natrium
Anlagerung von Elektronen an die Cl-Atome: $\text{Cl}_{(g)} + e^- \longrightarrow \text{Cl}_{(g)}^-$	$E_{ea}$ Elektronenaffinität von Chlor
Bildung des Ionenkristalls aus $\text{Na}^+$ - und $\text{Cl}^-$ -Ionen: $\text{Na}_{(g)}^+ + \text{Cl}_{(g)}^- \longrightarrow \text{NaCl}_{(s)}$	$U_g$ Gitterenergie von NaCl

Nach dem Satz von Heß (vgl. Abschn. 3.4) ist die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen unabhängig vom Weg, auf dem man vom Anfangszustand zum Endzustand gelangt. Für die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_B^\circ$  gilt daher

$$\Delta H_B^\circ = \Delta H_S^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_D^\circ + I + E_{ea} + U_g$$

Für NaCl sind die einzelnen Beiträge in  $\text{kJ mol}^{-1}$

$$-411 = +108 + 121 + 496 - 349 + U_g$$

Mit dem Born-Haber-Kreisprozess erhält man für die Gitterenergie  $U_g = -787 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Anwendung des Kreisprozesses

Indirekte Bestimmung von Gitterenergien (siehe oben).

Bei Alkalimetallhalogeniden ist die Differenz zwischen den berechneten und den aus dem Born-Haber-Kreisprozess bestimmten Gitterenergien nicht größer als etwa 5%.

**Bestimmung von Elektronenaffinitäten.** Stabilität hypothetischer Ionenverbindungen (Zahlenwerte in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Beispiel: NeCl

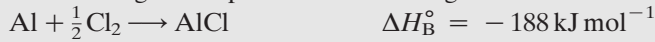
$$\begin{aligned} \Delta H_B^\circ &= \Delta H_S^\circ + \Delta H_D^\circ + I + E_{ea} + U_g \\ \Delta H_B^\circ &= 0 + 121 + 2084 - 349 + U_g = 1856 + U_g \end{aligned}$$

$\Delta H_B^\circ$  wird positiv, da die große Ionisierungsenergie der Ne-Atome durch die Gitterenergie nicht kompensiert werden kann.  $\text{Ne}^+\text{Cl}^-$  ist nicht stabil. Das gleiche Ergebnis erhält man auch für  $\text{NaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_3$ .

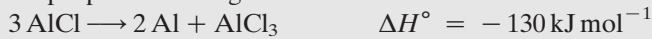


Beispiel: AlCl

Die Bildungsenthalpie von AlCl ist negativ

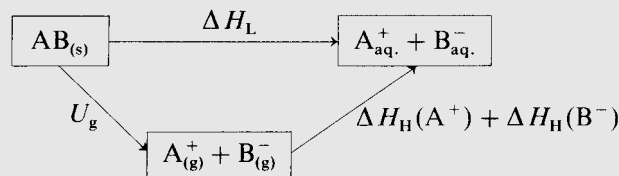


Bezogen auf die Elemente ist die ionogene Verbindung stabil, bezogen auf eine Disproportionierung aber instabil



Bestimmung von Hydratationsenthalpien  $\Delta H_{\text{H}}$  (vgl. Abschn. 3.7.1).

Hydratationsenthalpien von Salzen können bestimmt werden, wenn die Lösungsenthalpien  $\Delta H_{\text{L}}$  und die Gitterenergien bekannt sind.



## 2.2 Die Atombindung

Für diesen Bindungstyp sind außerdem die Bezeichnungen **kovalente Bindung** und **homopolare Bindung** üblich.

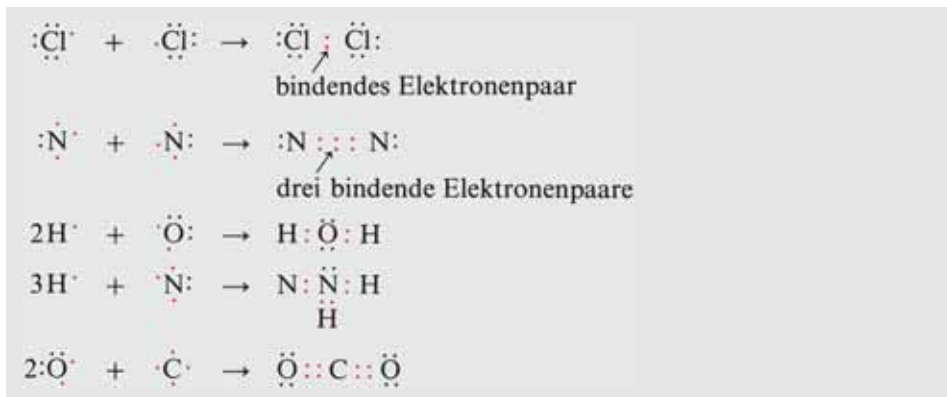
### 2.2.1 Allgemeines, Lewis-Formeln

Die Atombindung tritt dann auf, wenn Nichtmetallatome miteinander eine chemische Bindung eingehen. Dabei bilden sich häufig kleine Moleküle wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ . Die Stoffe, die aus diesen Molekülen bestehen, sind im Normzustand ( $p_n = 1,013 \text{ bar}$ ,  $t_n = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) oft Gase oder Flüssigkeiten. Durch Atombindungen zwischen Nichtmetallatomen können aber auch harte, hochschmelzende, kristalline Festkörper entstehen. Dies ist z. B. bei der Kohlenstoffmodifikation Diamant der Fall.

Nach den schon 1916 von Lewis entwickelten Vorstellungen erfolgt bei einer Atombindung der Zusammenhalt zwischen zwei Atomen durch ein Elektronenpaar, das beiden Atomen gemeinsam angehört. Dies kommt in den Lewis-Formeln zum Ausdruck, in denen Elektronen durch Punkte, Elektronenpaare durch Striche dargestellt werden.

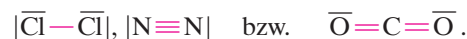
Beispiele für Lewis-Formeln:





Die gemeinsamen, bindenden Elektronenpaare sind durch rote Punkte symbolisiert. Nicht an der Bindung beteiligte Elektronenpaare werden als „einsame“ oder „nicht-bindende“ Elektronenpaare bezeichnet. Sie sind durch schwarze Punkte dargestellt.

Einfacher ist die Schreibweise



Bei allen durch obige Formeln beschriebenen Molekülen entstehen die bindenden Elektronenpaare aus Elektronen, die sich auf der äußersten Schale der Atome befinden. Elektronen innerer Schalen sind an der Bindung nicht beteiligt. Bei den Lewis-Formeln brauchen daher nur die Elektronen der äußersten Schale berücksichtigt werden. Bei Übergangsmetallen können allerdings auch die d-Elektronen der zweit-äußersten Schale an Bindungen beteiligt sein.

Während es bei der Ionenbindung durch Elektronenübergang vom Metallatom zum Nichtmetallatom zur Ausbildung stabiler Edelgaskonfigurationen kommt, erreichen in Molekülen mit Atombindungen die Atome durch gemeinsame bindende Elektronenpaare eine abgeschlossene stabile Edelgaskonfiguration.

Beispiele:



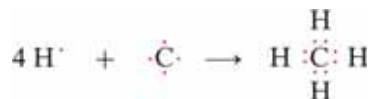
Die Anzahl der Atombindungen, die ein Element ausbilden kann, hängt von seiner Elektronenkonfiguration ab. Wasserstoffatome und Chloratome erreichen durch eine Elektronenpaarbindung die Helium- bzw. Argonkonfiguration. Sauerstoffatome müssen zwei, Stickstoffatome drei Bindungen ausbilden, um ein Elektronenoktett zu erreichen.

## 2.2.2 Bindigkeit, angeregter Zustand

Mit dem Prinzip der Elektronenpaarbindung kann man verstehen, wie viele kovalente Bindungen ein bestimmtes Nichtmetallatom ausbilden kann. Betrachten wir einige Wasserstoffverbindungen von Elementen der 14. bis 18. Gruppe.

Gruppe	14	15	16	17	18
2. Periode	C	N	O	F	Ne
3. Periode	Si	P	S	Cl	Ar
Elektronenkonfiguration der Valenzschale	$s \uparrow \downarrow \quad p \uparrow \uparrow \square$	$s \uparrow \downarrow \quad p \uparrow \uparrow \uparrow$	$s \uparrow \downarrow \quad p \uparrow \uparrow \uparrow$	$s \uparrow \downarrow \quad p \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$s \uparrow \downarrow \quad p \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
Zahl möglicher Elektronenpaarbindungen	2	3	2	1	0
Experimentell nachgewiesene einfache Wasserstoffverbindungen	CH <sub>4</sub> SiH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> S	HF HCl	keine
Lewis-Formeln	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}:\text{O}:\text{H}$	$\text{H}:\text{F} $	-

Bei den Elementen der 14.–18. Gruppe stimmt die Anzahl ungepaarter Elektronen mit der Anzahl der Bindungen überein. Kohlenstoff und Silicium bilden aber nicht, wie die Anzahl ungepaarter Elektronen erwarten lässt, die Moleküle CH<sub>2</sub> und SiH<sub>2</sub>, sondern die Verbindungen CH<sub>4</sub> und SiH<sub>4</sub> mit vier kovalenten Bindungen. Dazu sind vier ungepaarte Elektronen erforderlich.



Eine Elektronenkonfiguration des C-Atoms mit vier ungepaarten Elektronen entsteht durch den Übergang eines Elektrons aus dem 2s-Orbital in das 2p-Orbital (Abb. 2.23). Man nennt diesen Vorgang Anregung oder „Promotion“ eines Elektrons. Dazu ist beim C-Atom eine Energie von 406 kJ/mol aufzuwenden. Ein angeregter Zustand wird durch einen Stern am Elementsymbol dargestellt. Trotz der aufzuwendenden Promotionsenergie wird durch die beiden zusätzlichen Bindungen soviel Bindungsenergie (vgl. Tabelle 2.14) geliefert, dass die Bildung von CH<sub>4</sub> energetisch begünstigt ist.

Die Anzahl der Atombindungen, die ein bestimmtes Atom ausbilden kann, wird seine Bindigkeit genannt. In der Tabelle 2.10 ist der Zusammenhang zwischen Elektronenkonfiguration und Bindigkeit für die Elemente der 2. Periode zusammengestellt.

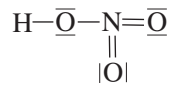


Abbildung 2.23 Valenzelektronenkonfiguration von Kohlenstoff im Grundzustand und im angeregten Zustand.

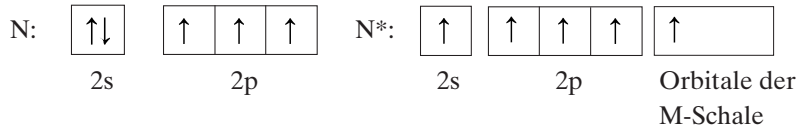
Tabelle 2.10 Elektronenkonfiguration und Bindigkeit der Elemente der 2. Periode

Atom oder Ion	Elektronenkonfiguration			Bindigkeit	Außen-elektronen im Bindungszustand	Beispiel
	K 1s	L 2s	L 2p			
Li	↑↓	↑		1	2	LiH
Be*	↑↓	↑	↑	2	4	BeCl <sub>2</sub>
B*	↑↓	↑	↑ ↑	3	6	BF <sub>3</sub>
B <sup>-</sup> , C*, N <sup>+</sup>	↑↓	↑	↑ ↑ ↑	4	8	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
N, O <sup>+</sup>	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑	3	8	NH <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
O, N <sup>-</sup>	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑	2	8	H <sub>2</sub> O, NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
O <sup>-</sup> , F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1	8	OH <sup>-</sup> , HF
O <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	0	-	-

Die Atome von Elementen der zweiten Periode können maximal vier kovalente Bindungen ausbilden, da nur vier Orbitale für Bindungen zur Verfügung stehen und auf der äußersten Schale maximal acht Elektronen untergebracht werden können. Die Tendenz der Atome, eine stabile Außenschale von acht Elektronen zu erreichen, wird **Oktett-Regel** genannt. Daraus ergibt sich z. B. sofort, dass für die Salpetersäure HNO<sub>3</sub> die Lewisformel



falsch sein muss. Nur ein angeregtes Stickstoffatom könnte fünfbindig sein. Dazu müsste jedoch ein Elektron aus der L-Schale in die nächsthöhere M-Schale angeregt werden.



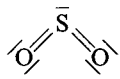
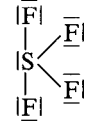
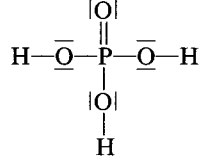
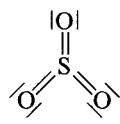
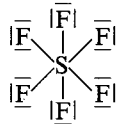
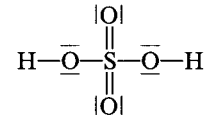
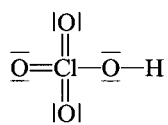
Wegen der großen Energiedifferenz zwischen den Orbitalen der L-Schale und der M-Schale wird keine chemische Verbindung mit einem angeregten N-Atom gebildet.

Werden bei den Elementen höherer Perioden nur s- und p-Orbitale zur Bindung benutzt, gilt die Oktettregel ebenfalls. Innerhalb einer Gruppe haben entsprechende Verbindungen analoge Formeln:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{PbCl}_4$ ;  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ;  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ .

Die Elemente der 3. Periode und höherer Perioden bilden jedoch viele Moleküle bei denen **formal** das Elektronenoktett des Zentralatoms überschritten wird. Diese Moleküle bezeichnet man als **hypervalente Moleküle**. Die Bindigkeit ist oft größer als vier und die Zentralatome haben hohe Oxidationsstufen. Die höchsten Oxidationsstufen werden aber nur mit sehr elektronegativen Bindungspartnern wie Fluor und Sauerstoff erreicht. Die Wasserstoffverbindungen  $\text{PH}_5$  oder  $\text{SH}_6$  existieren nicht.

Beispiele mit hypervalenten Molekülen enthält die Tabelle 2.11.

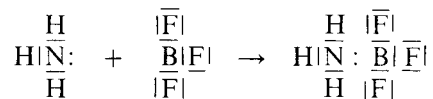
Tabelle 2.11 Hypervalente Moleküle

Molekül	Valenzelektronen am Zentralatom	Bindigkeit	Lewis-Formel
$^{+4}\text{SO}_2$	10	4	
$^{+4}\text{SF}_4$	10	4	
$^{+5}\text{H}_3\text{PO}_4$	10	5	
$^{+6}\text{SO}_3$	12	6	
$^{+6}\text{SF}_6$	12	6	
$^{+6}\text{H}_2\text{SO}_4$	12	6	
$^{+7}\text{HClO}_4$	14	7	

Hypervalente Verbindungen werden im Kap. 4 besprochen. An einigen Beispielen werden im Abschn. 2.2.9 unter Hyperkonjugation, nichtklassische  $\pi$ -Bindungen die Bindungen mit der MO-Theorie erklärt.

## 2.2.3 Dative Bindung, formale Ladung

Die beiden Elektronen einer kovalenten Bindung müssen nicht notwendigerweise von verschiedenen Atomen stammen. Betrachten wir die Reaktion von Ammoniak  $\text{NH}_3$  mit Bortrifluorid  $\text{BF}_3$



Die bindenden Elektronen der Stickstoff-Bor-Bindung werden beide vom N-Atom geliefert. Man schreibt daher auch  $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ .

Teilt man die bindenden Elektronen zwischen den an der Bindung beteiligten Atomen zu gleichen Teilen auf, dann gehören zu H ein, zu F sieben, zu N vier und zu B vier Elektronen. Verglichen mit den neutralen Atomen hat N ein Elektron weniger, B ein Elektron mehr. Dem Stickstoffatom wird daher die formale Ladung +1, dem Boratom die formale Ladung -1 zugeordnet.

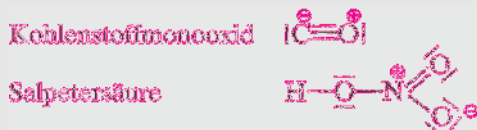


Für die beschriebene Bindung werden die Bezeichnungen **dative Bindung** und **koordinative Bindung** benutzt. Der einzige Unterschied zwischen einer derart bezeichneten Bindung und einer gewöhnlichen kovalenten Bindung besteht nur darin, dass im ersten Fall die Bindungselektronen von einem Atom stammen, im zweiten Fall von beiden Atomen. Es handelt sich also nicht um eine spezielle Bindungsart.

Weitere Beispiele:



Durch Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit einem Proton  $\text{H}^+$  (Wasserstoffatom ohne Elektron) entsteht das Ammoniumion  $\text{NH}_4^+$ . Das freie Elektronenpaar des N-Atoms bildet mit  $\text{H}^+$  eine kovalente Bindung.



Man muss zwischen der **formalen Ladung** und der **tatsächlichen Ladung** eines Atoms unterscheiden. Bei einer Bindung zwischen zwei verschiedenen Atomen gehört das bindende Elektronenpaar den beiden Atomen nicht zu genau gleichen Teilen an, wie bei der Zuordnung von Formalladungen vorausgesetzt wurde. So ist z. B. die tatsächliche Ladung des N-Atoms im  $\text{NH}_4^+$ -Ion viel kleiner als einer vollen Ladung entspricht, da die bindenden Elektronen vom N-Atom stärker angezogen werden als vom H-Atom (vgl. Abschn. 2.2.8). Die Festlegung einer formalen Ladung für ein

Atom ist sinnvoll, da ein einfacher Zusammenhang zwischen der formalen Ladung eines Atoms und seiner Bindigkeit existiert (vgl. Tabelle 2.10 und Tabelle 2.11).

### 2.2.4 Das Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell

Zur Deutung der Molekülgeometrie wurde von Gillespie und Nyholm das Modell der Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung entwickelt (VSEPR-Modell, nach valence shell electron pair repulsion). Es beruht auf vier Regeln.

In Molekülen des Typs  $AB_n$  ordnen sich die Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms so an, dass der Abstand möglichst groß wird.

Die Elektronenpaare verhalten sich so, als ob sie einander abstoßen. Dies hat zur Folge, dass sich die Elektronenpaare den kugelförmig um das Zentralatom gedachten

Tabelle 2.12 Molekülgeometrie nach dem VSEPR-Modell (X einfach gebundenes Atom)

Anzahl der Elektronenpaare	Geometrie der Elektronenpaare	Molekültyp	Molekülgestalt	Beispiele
2	linear	$AB_2$	linear	$HgX_2, CdX_2, ZnX_2, BeCl_2$
3	dreieckig	$AB_3$ $AB_2E$	dreieckig V-förmig	$BX_3, GaI_3$ $SnCl_2$
4	tetraedrisch	$AB_4$ $AB_3E$ $AB_2E_2$	tetraedrisch trigonalpyramidal V-förmig	$BeX_4^{2-}, BX_4^-, CX_4, NX_4^+$ , $SiX_4, GeX_4, AsX_4^+$ $NX_3, OH_3^+, PX_3, AsX_3$ , $SbX_3, P_4O_6$ $OX_2, SX_2, SeX_2, TeX_2$
5	trigonalbipyramidal	$AB_5$ $AB_4E$ $AB_3E_2$ $AB_2E_3$	trigonalbipyramidal tetraedrisch verzerrt T-förmig linear	$PCl_5, PF_5, PCl_3F_2, SbCl_5$ $SF_4, SeF_4, SCl_4$ $ClF_3, BrF_3$ $ICl_2, I_3, XeF_2$
5	quadratischpyramidal	$AB_5$	quadratischpyramidal	$SbF_5$
6	oktaedrisch	$AB_6$ $AB_5E$ $AB_4E_2$	oktaedrisch quadratischpyramidal quadratischplanar	$SF_6, SeF_6, TeF_6, PCl_6^-$ , $PF_6^-, SiF_6^{2-}, Te(OH)_6$ $ClF_5, BrF_5, IF_5$ $ICl_4^-, I_2Cl_6, BrF_4^-, XeF_4$
7	pentagonalbipyramidal	$AB_7$	pentagonalbipyramidal	$IF_7, TeF_7^-$

Raum gleichmäßig aufteilen. Wenn jedes Elektronenpaar durch einen Punkt symbolisiert und auf der Oberfläche einer Kugel angeordnet wird, deren Mittelpunkt das Zentralatom A darstellt, dann entstehen Anordnungen mit maximalen Abständen der Punkte. Für die Moleküle des Typs  $AB_n$  erhält man die in der Abb. 2.24 dargestellten geometrischen Strukturen. Beispiele dafür sind in der Tabelle 2.12 zu finden.

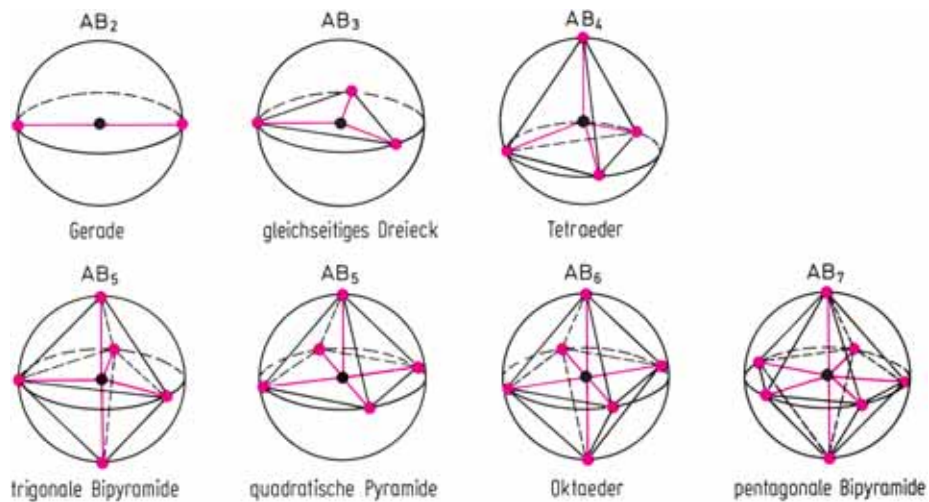
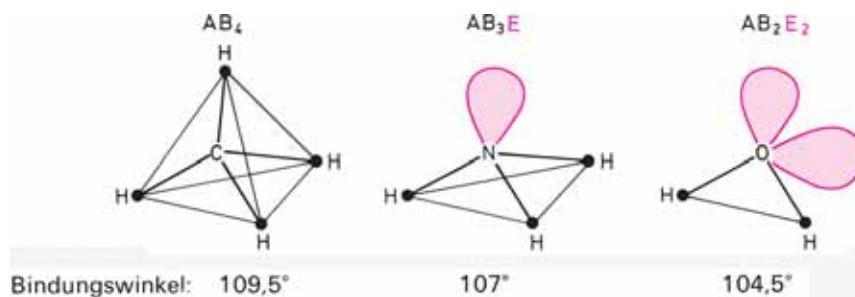


Abbildung 2.24 Anordnungen von Punkten (Elektronenpaare bzw. Liganden) auf einer Kugeloberfläche, bei denen die Punkte maximale Abstände besitzen. Bei fünf Liganden gibt es zwei Lösungen. Die meisten Moleküle  $AB_5$  bevorzugen die trigonale Bipyramide. Die drei äquatorialen Positionen sind den beiden axialen Positionen nicht äquivalent.

Mit dem VSEPR-Modell können auch solche Molekülstrukturen verstanden werden, bei denen im Molekül freie Elektronenpaare, unterschiedliche Substituenten oder Mehrfachbindungen vorhanden sind.

Die freien Elektronenpaare  $E$  in einem Molekül vom Typ  $AB_nE_m$  befinden sich im Gegensatz zu den bindenden Elektronenpaaren im Feld nur eines Atomkerns. Sie beanspruchen daher mehr Raum als die bindenden Elektronenpaare und verringern dadurch die Bindungswinkel.

Beispiele für die tetraedrischen Strukturen  $AB_4$ ,  $AB_3E$  und  $AB_2E_2$  sind  $CH_4$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$

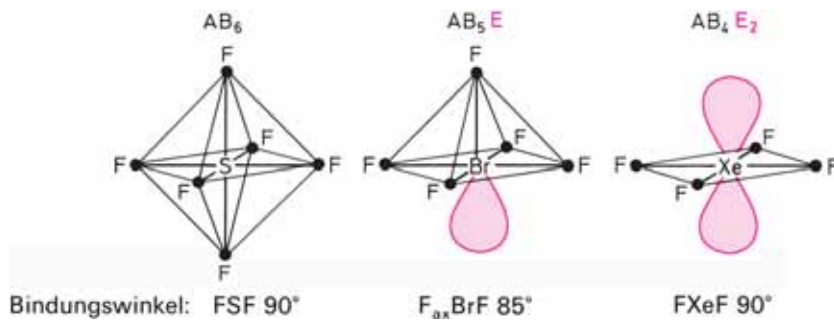




Gibt es für freie Elektronenpaare in einem Molekül mehrere mögliche Positionen, so werden solche Positionen eingenommen, bei denen die gegenseitige Abstoßung am kleinsten ist und die Wechselwirkung mit den bindenden Elektronenpaaren möglichst klein ist.

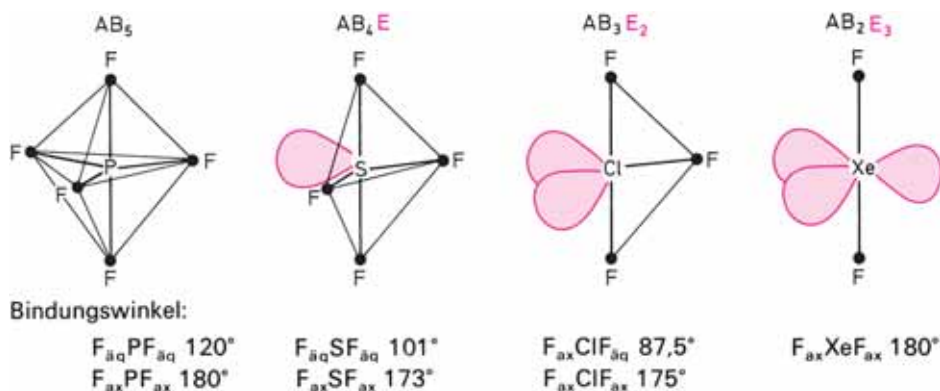
In den oktaedrischen Strukturen  $AB_4E_2$  besetzen die beiden Elektronenpaare daher trans-Positionen, es liegt ein planares Molekül vor.

Beispiele für die oktaedrischen Strukturen  $AB_6$ ,  $AB_5E$  und  $AB_4E_2$  sind  $SF_6$ ,  $BrF_5$  und  $XeF_4$ .



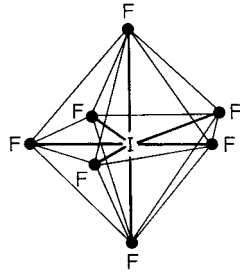
In trigonal-bipyramidalen Strukturen besetzen freie Elektronenpaare die äquatorialen Positionen. Ursache: Die Valenzwinkel in der äquatorialen Ebene betragen  $120^\circ$ , die Winkel zu den Pyramidenspitzen nur  $90^\circ$ . Der Abstand zu einem Nachbaratom in der Äquatorebene ist daher größer als zu einem Nachbaratom in der Pyramidenspitze.

Beispiele für die trigonal-bipyramidalen Strukturen  $AB_5$ ,  $AB_4E$ ,  $AB_3E_2$ ,  $AB_2E_3$  sind  $PF_5$ ,  $SF_4$ ,  $ClF_3$  und  $XeF_2$ .



Der größere Raumbedarf der freien Elektronenpaare verringert die idealen Bindungswinkel  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$  der trigonalen Bipyramide. In den trigonal-bipyramidalen Molekülen sind die äquatorialen Abstände um 5 bis 15 % kleiner als die axialen Abstände. In der Ebene sind die Atome also fester gebunden.

Ein Beispiel für die pentagonal-bipyramidale Struktur  $AB_7$  ist  $IF_7$



Elektronegative Substituenten ziehen bindende Elektronenpaare stärker an sich heran und vermindern damit deren Raumbedarf. Die Valenzwinkel nehmen daher mit wachsender Elektronegativität der Substituenten ab.

Beispiele:

$PI_3$	$102^\circ$	$AsI_3$	$101^\circ$
$PBr_3$	$101^\circ$	$AsBr_3$	$100^\circ$
$PCl_3$	$100^\circ$	$AsCl_3$	$98^\circ$
$PF_3$	$98^\circ$	$AsF_3$	$96^\circ$

$$x_F > x_{Cl} > x_{Br} > x_I$$

Bei gleichen Substituenten, aber abnehmender Elektronegativität des Zentralatoms, nehmen die freien Elektronenpaare mehr Raum ein, die Valenzwinkel verringern sich.

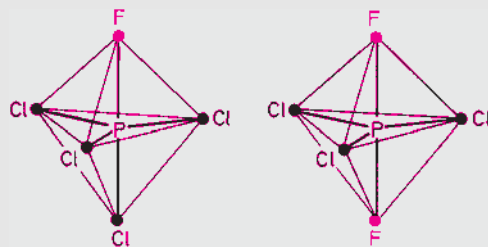
Beispiele:

$H_2O$	$104^\circ$	$NF_3$	$102^\circ$
$H_2S$	$92^\circ$	$PF_3$	$98^\circ$
$H_2Se$	$91^\circ$	$AsF_3$	$96^\circ$
$H_2Te$	$89^\circ$	$SbF_3$	$88^\circ$

$$x_O > x_S > x_{Se} > x_{Te} \quad x_N > x_P > x_{As} > x_{Sb}$$

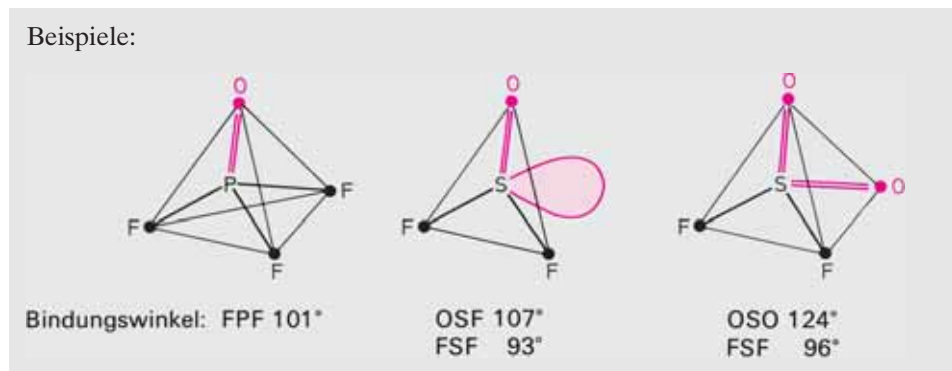
In der trigonalen Bipyramide besetzen die elektronegativeren Atome – da sie weniger Raum beanspruchen – die axialen Positionen.

Beispiele:

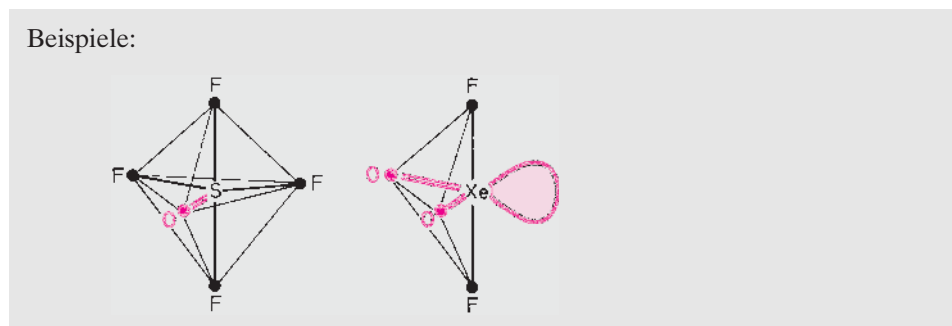


Mehrfachbindungen beanspruchen mehr Raum als Einfachbindungen und verringern die Bindungswinkel der Einfachbindungen.

Ist neben der Doppelbindung auch ein freies Elektronenpaar vorhanden, verstärkt sich die Abnahme des Bindungswinkels. Sind mehrere Doppelbindungen vorhanden, ist der Winkel zwischen diesen der größte des Moleküls.



In trigonal-bipyramidalen Molekülen liegen wegen ihrer größeren Raumbeanspruchung die Doppelbindungen in der Äquatorebene.



Das VSEPR-Modell setzt eine Äquivalenz der Elektronenpaare voraus. Es ignoriert die Unterschiedlichkeit der Energien und räumlichen Orientierungen der Atomorbitale. Mit wenigen an der Erfahrung orientierten Regeln liefert es aber eine anschauliche und leicht verständliche Systematik der Molekülstrukturen. Für Nebengruppenelemente ist es jedoch in der Regel nicht anwendbar.

### 2.2.5 Überlappung von Atomorbitalen, $\sigma$ -Bindung

Mit der Theorie von Lewis konnte formal das Auftreten bestimmter Moleküle erklärt werden. Sauerstoff und Wasserstoff können das Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  bilden, aber beispielsweise nicht ein Molekül der Zusammensetzung  $\text{H}_4\text{O}$ . Wieso aber ein gemeinsames Elektronenpaar zur Energieabgabe und damit zur Bindung führt (vgl. Abb. 2.25),

blieb unverständlich. Im Gegensatz zur Ionenbindung ist die Atombindung mit klassischen Gesetzen nicht zu erklären. Erst die Wellenmechanik führte zum Verständnis der Atombindung.

Es gibt zwei Näherungsverfahren, die zwar von verschiedenen Ansätzen ausgehen, aber im Wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führen: die **Valenzbindungstheorie (VB-Theorie)** und die **Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)**.

Ähnlich wie man für einzelne Atome ein Energieniveauschema von Atomorbitalen aufstellt, stellt man in der MO-Theorie für das Molekül als Ganzes ein Energieniveauschema von Molekülorbitalen auf. Unter Berücksichtigung des Pauli-Verbots und der Hund'schen Regel werden die Molekülorbitale mit den Elektronen des Moleküls besetzt (vgl. Abschn. 1.4.7).

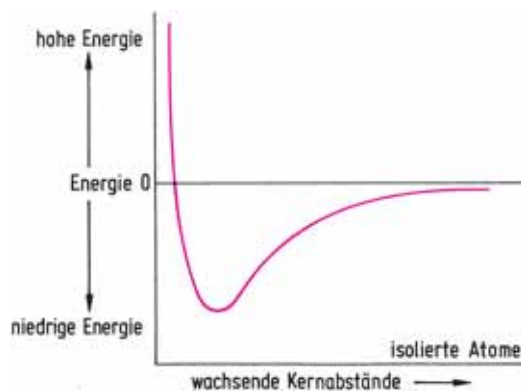


Abbildung 2.25 Energie von zwei Wasserstoffatomen als Funktion der Kernabstände. Bei Annäherung von zwei H-Atomen nimmt die Energie zunächst ab, die Anziehung überwiegt. Bei kleineren Abständen überwiegt die Abstoßung der Kerne, die Energie nimmt zu. Das Energieminimum beschreibt den stabilsten zwischenatomaren Abstand und den Energiegewinn, die Stabilität des Moleküls, bezogen auf zwei isolierte H-Atome.

In der VB-Theorie geht man von den einzelnen Atomen aus und betrachtet die Wechselwirkung der Atome bei ihrer Annäherung.

In diesem sowie den folgenden Abschn. 2.2.6–2.2.8 wird die Atombindung zunächst mit der VB-Methode behandelt. Sie ist anschaulicher als die MO-Methode und entspricht mehr der chemischen Vorstellung. Zunächst behandeln wir die Bindung im Wasserstoffmolekül  $H_2$ .

Betrachten wir die Bildung eines  $H_2$ -Moleküls aus den beiden Atomen  $H_A$  und  $H_B$ . Zu jedem Atom gehört ein bestimmtes Elektron, das Elektron 1 zu  $H_A$ , das Elektron 2 zu  $H_B$ . Die 1s-Wellenfunktionen bezeichnen wir mit  $\psi_A(1)$  und  $\psi_B(2)$ . Bei großem Abstand der Atome findet keine Wechselwirkung statt, für das Gesamtsystem beträgt die Energie  $E = E_A + E_B = 2 E_H$  und als Lösung der Zweielektronen-Wellengleichung erhält man die Wellenfunktion  $\psi = \psi_A(1) \psi_B(2)$ . Bei Annäherung der Atome erfolgt Wechselwirkung. Zunächst wird angenommen, dass die Wellenfunktion  $\psi = \psi_A(1) \psi_B(2)$  noch annähernd richtig ist. Die Wechselwirkung wird durch

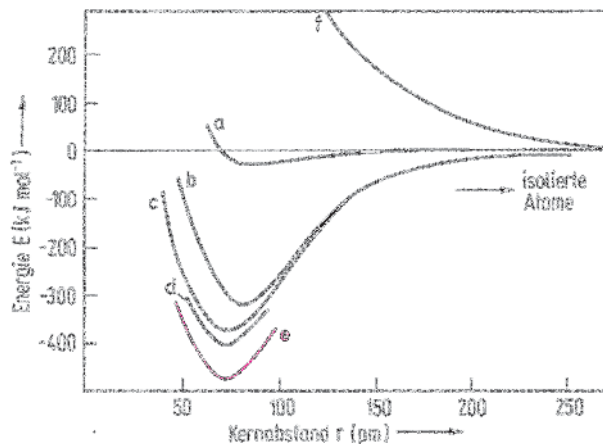


Abbildung 2.26 Bindungsenergie des Moleküls  $\text{H}_2$  als Funktion des Kernabstands  $r$ . e beschreibt die experimentellen Werte, a basiert auf einer Wellenfunktion, die den Aufenthalt jedes Elektrons auf den Bereich eines Kerns beschränkt. Bei b ist das Elektronenpaar mit antiparallelem Spin über den ganzen Bereich des Moleküls delokalisiert. c berücksichtigt zusätzlich die Kontraktion der 1s-Funktion, d außerdem ionische Strukturanteile. Der instabile Zustand f resultiert aus einem Elektronenpaar mit parallelem Spin.

6 Coulomb-Wechselwirkungsterme berücksichtigt, die die Wechselwirkung zwischen Kern A, Kern B, Elektron 1 und Elektron 2 erfassen. Für die Energie  $E$  als Funktion des Kernabstands  $r$  erhält man ein Energieminimum von  $-24 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei  $r = 90 \text{ pm}$  (Kurve a der Abb. 2.26). Die experimentelle Bindungsenergie ist aber  $-458 \text{ kJ mol}^{-1}$  und die beobachtete Bindungslänge  $74 \text{ pm}$ .

Einen entscheidenden Fortschritt gab es durch Heitler und London (1927). Nur bei großen Kernabständen ist es gerechtfertigt, jedes Elektron *einem* Kern zuzuordnen.

Im Molekül ist auf Grund der Heisenberg'schen Unbestimmtheitsbeziehung (vgl. Abschn. 1.4.3) der Aufenthaltsort eines Elektrons unbestimmt, die beiden Elektronen sind ununterscheidbar. Es muss daher die Wellenfunktion  $\psi_A(2) \psi_B(1)$  ebenso richtig sein wie die Wellenfunktion  $\psi_A(1) \psi_B(2)$ . Sind beide Funktionen Lösungen der Schrödinger-Gleichung, dann sind es auch ihre Linearkombinationen

$$\psi_+ = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \quad (2.5)$$

$$\psi_- = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) - \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \quad (2.6)$$

in denen die Ununterscheidbarkeit der beiden Elektronen 1 und 2 berücksichtigt ist. Zu den Wellenfunktionen (2.5) und (2.6) gehören die Kurven b und f der Abb. 2.26. Kurve b beschreibt einen stabilen Zustand des Moleküls mit einer Energieerniedrigung um  $303 \text{ kJ mol}^{-1}$  beim Abstand  $87 \text{ pm}$ . Dies ist bereits  $\frac{2}{3}$  der experimentellen Bindungsenergie. Die Energieerniedrigung wird dadurch bewirkt, dass nun jedes Elektron eine größere Bewegungsfreiheit hat und in die Nähe beider Kerne gelangen

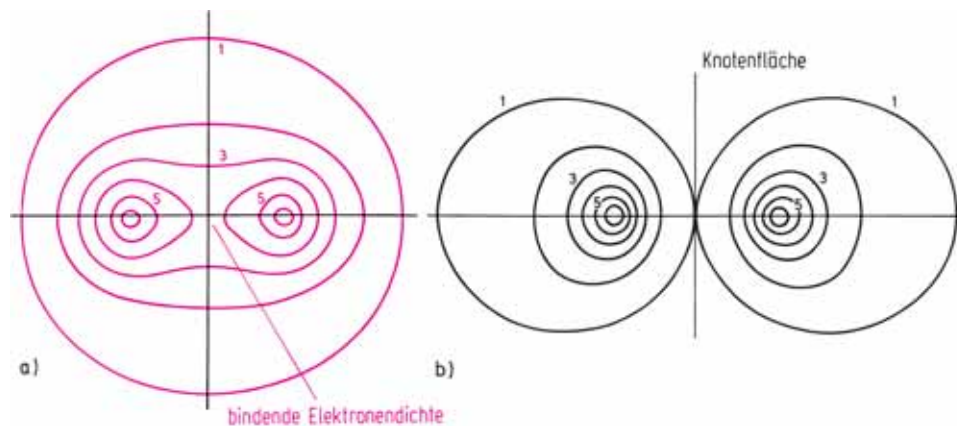


Abbildung 2.27 Elektronendichte im  $\text{H}_2$ -Molekül

a) Beim stabilen Zustand hat die Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse hohe Werte. Diese Elektronendichte wirkt bindend, da die auf sie wirkende Anziehung beider Kerne die Kernabstoßung überkompensiert.

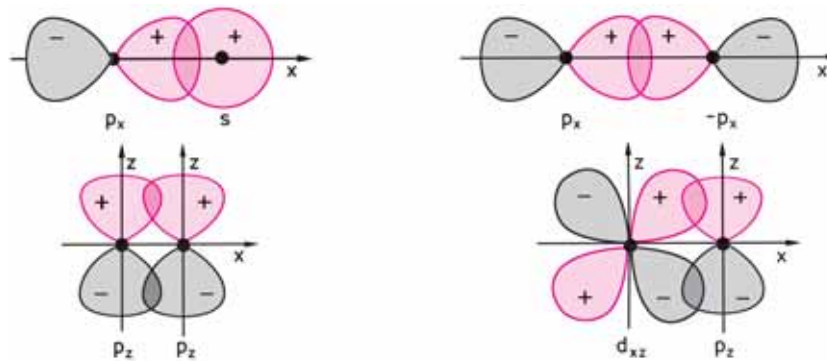
b) Beim instabilen Zustand existiert senkrecht zur Kernverbindungsachse eine Knotenfläche mit der Elektronendichte null – die Kernabstoßung überwiegt.

kann. Sie wird gewöhnlich als Austauschenergie bezeichnet. Das Pauli-Prinzip fordert, dass zum stabilen Molekülzustand, den die Wellenfunktion (2.5) beschreibt, zwei Elektronen mit antiparallelem Spin gehören. Kurve f beschreibt dagegen einen instabilen Molekülzustand mit zwei Elektronen parallelen Spins.

Die mit den Wellenfunktionen (2.5) und (2.6) berechneten Elektronendichteverteilungen sind in der Abb. 2.27 dargestellt. Charakteristisch für die kovalente Bindung ist, dass auf der Kernverbindungsachse hohe Elektronendichten auftreten.

Bei kleinen Abständen der H-Atome ist zu erwarten, dass die Wellenfunktionen sich von denen ungestörter 1s-Orbitale unterscheiden. Verbesserungen erhält man bei Berücksichtigung der Kontraktion der 1s-Orbitale und ihrer Abweichung von der Kugelsymmetrie (Kurve c der Abb. 2.26; 85% der Bindungsenergie bei einem Kernabstand von 75 pm). Es gibt eine – wenn auch geringe – Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich beide Elektronen gleichzeitig bei einem Kern aufhalten. Dies kann mit den Strukturformeln  $\text{H}_\text{A}^- \text{H}_\text{B}^+$  und  $\text{H}_\text{A}^+ \text{H}_\text{B}^-$  symbolisiert werden. Bei Berücksichtigung dieser ionischen Strukturen erhält man eine weitere Verbesserung (Kurve d der Abb. 2.26; 87% der Bindungsenergie). Die experimentelle Bindungsenergie (Kurve e der Abb. 2.26;  $-458 \text{ kJmol}^{-1}$ ) konnte mit aufwendigen Verbesserungen der Wellenfunktionen berechnet werden.

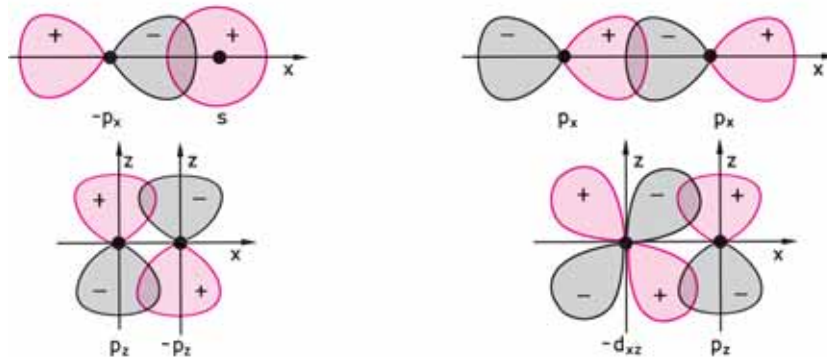
Die Bildung des  $\text{H}_2$ -Moleküls lässt sich nach der VB-Theorie wie folgt beschreiben (vgl. Abb. 2.32). **Bei der Annäherung zweier Wasserstoffatome kommt es zu einer Überlappung der 1s-Orbitale. Überlappung bedeutet, dass ein zu beiden Atomen gehörendes, gemeinsames Orbital entsteht, das aufgrund des Pauli-Verbots mit nur einem Elektronenpaar besetzbar ist und dessen beide Elektronen entgegengesetzten Spin haben müs-**



Positive Überlappung erfolgt, wenn Bereiche der Orbitale mit gleichen Vorzeichen der Wellenfunktion überlappen. Nur positive Überlappung führt zur Bindung.



Überlappung null. Die Bereiche positiver und negativer Überlappung kompensieren sich.



Negative Überlappung führt zur Abstoßung, da zwischen den Kernen Knotenflächen auftreten.

Abbildung 2.28 Überlappungen von Atomorbitalen unterschiedlicher Symmetrie.

sen. Die beiden Elektronen gehören nun nicht mehr nur zu den Atomen, von denen sie stammen, sondern sie sind ununterscheidbar, können gegenseitig die Plätze wechseln und sich im gesamten Raum der überlappenden Orbitale aufhalten. Das Elektronenpaar gehört also, wie schon Lewis postulierte, beiden Atomen gleichzeitig an. Die Bildung eines gemeinsamen Elektronenpaares führt zu einer Konzentration der Elektronendichte im Gebiet zwischen den Kernen, während außerhalb dieses Ge-

biets die Ladungsdichte im Molekül geringer ist als die Summe der Ladungsdichten, die von den einzelnen, ungebundenen Atomen herrühren. Die Bindung kommt durch die Anziehung zwischen den positiv geladenen Kernen und der negativ geladenen Elektronenwolke zustande. Die Anziehung ist umso größer, je größer die Elektronendichte zwischen den Kernen ist. Je stärker zwei Atomorbitale überlappen, umso stärker ist die Elektronenpaarbindung.

Bindung erfolgt aber nur, wenn die Überlappung positiv ist. Damit eine positive Überlappung zustande kommt, müssen die überlappenden Atomorbitale eine geeignete Symmetrie besitzen. Beispiele für positive Überlappung, negative Überlappung und Überlappung Null sind in der Abb. 2.28 dargestellt.

Die Lewisformeln geben keine Auskunft über den räumlichen Bau von Molekülen. Für die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  sind verschiedene räumliche Anordnungen der Atome denkbar.  $\text{H}_2\text{O}$  könnte ein lineares oder ein gewinkeltes Molekül sein.  $\text{NH}_3$  könnte die Form einer Pyramide haben oder ein ebenes Molekül sein.

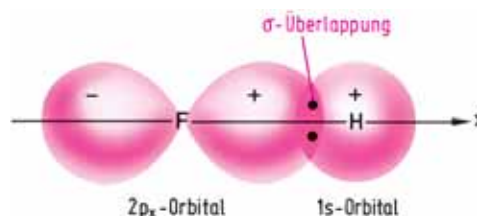


Abbildung 2.29 Überlappung des  $1s$ -Orbitals von Wasserstoff mit einem  $2p$ -Orbital von Fluor im Molekül  $\text{HF}$ . Das bindende Elektronenpaar gehört beiden Atomen gemeinsam. Jedes der beiden Elektronen kann sich sowohl im  $p$ - als auch im  $s$ -Orbital aufhalten. Durch die Überlappung kommt es zwischen den Atomen zu einer Erhöhung der Elektronendichte und zur Bindung der Atome aneinander.

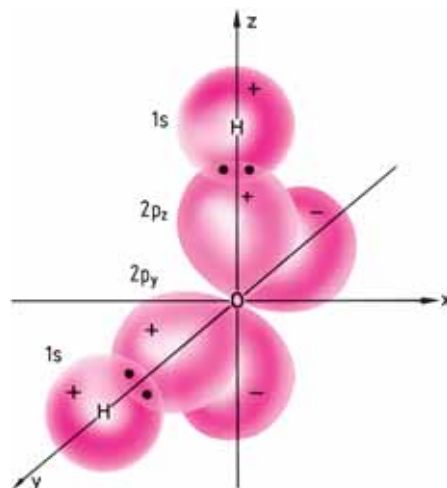


Abbildung 2.30 Modell des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls. Zwei  $2p$ -Orbitale des Sauerstoffatoms überlappen mit den  $1s$ -Orbitalen der beiden Wasserstoffatome. Da die beiden  $p$ -Orbitale senkrecht zueinander orientiert sind, ist das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül gewinkelt. Die Atombindungen sind gerichtet.



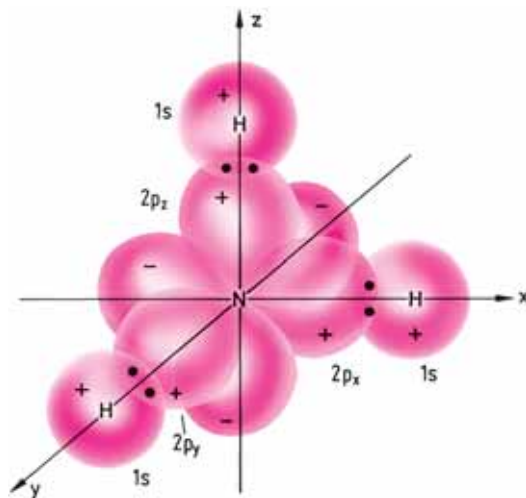


Abbildung 2.31 Modell des  $\text{NH}_3$ -Moleküls. Die drei p-Orbitale des Stickstoffatoms überlappen mit den 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome. Im  $\text{NH}_3$ -Molekül bildet N daher die Spitze einer dreieckigen Pyramide.

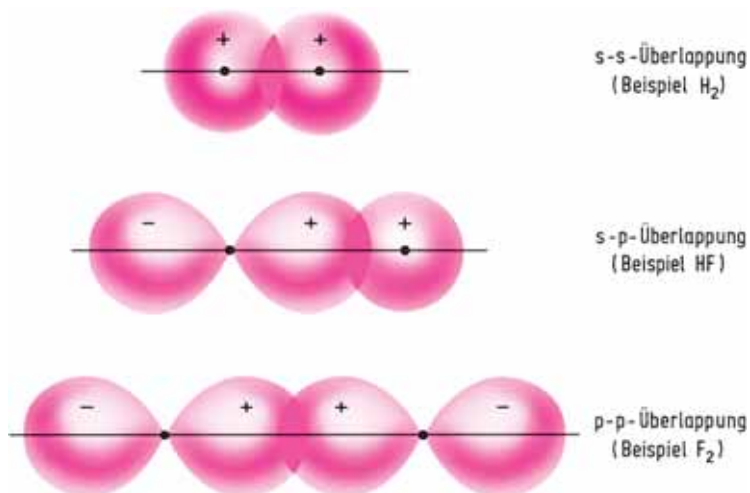


Abbildung 2.32  $\sigma$ -Bindungen, die durch Überlappung von s- mit p-Orbitalen gebildet werden können. Bei  $\sigma$ -Bindungen liegen die Orbitale rotationssymmetrisch zur Verbindungsachse der Kerne.

Über den räumlichen Aufbau der Moleküle erhält man Auskunft, wenn man feststellt, welche Atomorbitale bei der Ausbildung der Elektronenpaarbindungen überlappen. In den Abb. 2.29, 2.30 und 2.31 ist die Überlappung der Atomorbitale für die Moleküle HF,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  dargestellt.

$\text{H}_2\text{O}$  sollte danach ein gewinkelt Molekül mit einem H—O—H-Winkel von  $90^\circ$  sein. Experimente bestätigen, dass  $\text{H}_2\text{O}$  gewinkelt ist, der Winkel beträgt jedoch

104,5°. Beim Molekül  $\text{H}_2\text{S}$  wird ein  $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ -Winkel von  $92^\circ$  gefunden. Für  $\text{NH}_3$  ist eine Pyramidenform mit  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ -Winkeln von  $90^\circ$  zu erwarten. Die pyramidale Anordnung der Atome wird durch das Experiment bestätigt, die  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ -Winkel betragen allerdings  $107^\circ$ . Bei  $\text{PH}_3$  werden  $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ -Winkel von  $93^\circ$  gefunden.

Atombindungen, die wie bei  $\text{H}_2$  durch Überlappung von zwei s-Orbitalen oder wie bei  $\text{HF}$  durch Überlappung eines s- mit einem p-Orbital zustande kommen, nennt man  $\sigma$ -Bindungen. Die möglichen  $\sigma$ -Bindungen zwischen s- und p-Orbitalen sind in der Abb. 2.32 dargestellt.

### 2.2.6 Hybridisierung

Zur Erklärung des räumlichen Baus von Molekülen eignet sich das von Pauling entwickelte Konzept der Hybridisierung. Ein anderes Modell zur Deutung der Molekülgeometrie, das auf der Abstoßung der Elektronenpaare der Valenzschale basiert und das als Valence-Shell-Elektron-Pair-Repulsion-Modell (VSEPR) bekannt ist, wurde im Abschn. 2.2.4 besprochen.

**$sp^3$ -Hybridorbitale.** Im Methanmolekül,  $\text{CH}_4$ , werden von dem angeregten C-Atom vier  $\sigma$ -Bindungen gebildet. Da zur Bindung ein s-Orbital und drei p-Orbitale zur Verfügung stehen, sollte man erwarten, dass nicht alle C—H-Bindungen äquivalent sind und dass das Molekül einen räumlichen Aufbau besitzt, wie ihn Abb. 2.33a zeigt. Die experimentellen Befunde zeigen jedoch, dass  $\text{CH}_4$  ein völlig symmetrisches,

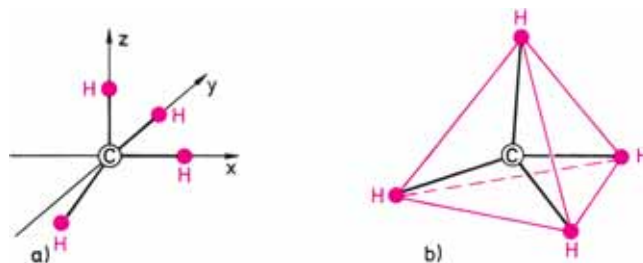


Abbildung 2.33 a) Geometrische Anordnung, die die Atome im Methanmolekül besitzen müssten, wenn das C-Atom die C—H-Bindungen mit den Orbitalen  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  ausbilden würde. Das an das  $2s$ -Orbital gebundene H-Atom hat wegen der Abstoßung der Elektronenhüllen zu den anderen H-Atomen die gleiche Entfernung.

b) Experimentell gefundene Anordnung der Atome im  $\text{CH}_4$ -Molekül. Alle C—H-Bindungen und alle  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Winkel sind gleich.  $\text{CH}_4$  ist ein symmetrisches, tetraedrisches Molekül.

tetraedrisches Molekül mit vier äquivalenten C—H-Bindungen ist (Abb. 2.33b). Wir müssen daraus schließen, dass das C-Atom im Bindungszustand vier äquivalente Orbitale besitzt, die auf die vier Ecken eines regulären Tetraeders ausgerichtet sind. Diese vier äquivalenten Orbitale entstehen durch Kombination aus dem s- und den drei p-Orbitalen. Man nennt diesen Vorgang Hybridisierung, die dabei entstehenden Orbitale werden Hybridorbitale genannt (Abb. 2.34).

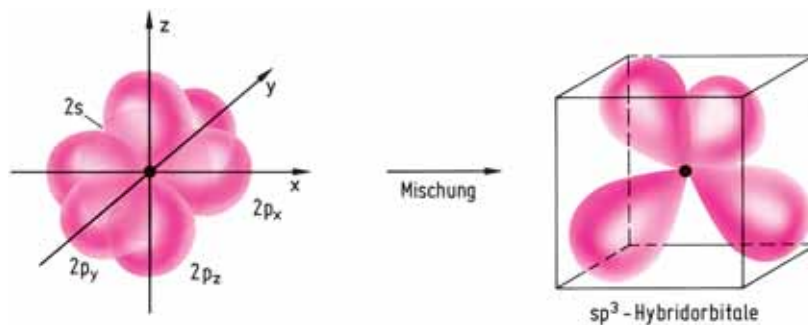


Abbildung 2.34 Bildung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen. Durch Hybridisierung der  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitale entstehen vier äquivalente  $sp^3$ -Hybridorbitale, die auf die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind. Die  $sp^3$ -Hybridorbitale sind aus zeichnerischen Gründen vereinfacht dargestellt.

Die vier „gemischten“ Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms besitzen  $\frac{1}{4}s$ - und  $\frac{3}{4}p$ -Charakter. Man bezeichnet sie als  $sp^3$ -Hybridorbitale, um ihre Zusammensetzung aus einem  $s$ - und drei  $p$ -Orbitalen anzudeuten. Jedes  $sp^3$ -Hybridorbital des C-Atoms ist mit einem ungepaarten Elektron besetzt. Durch Überlappung mit den  $1s$ -Orbitalen des Wasserstoffs entstehen im  $CH_4$ -Molekül vier  $\sigma$ -Bindungen, die tetraedrisch ausgerichtet sind. Dies zeigt Abb. 2.35.

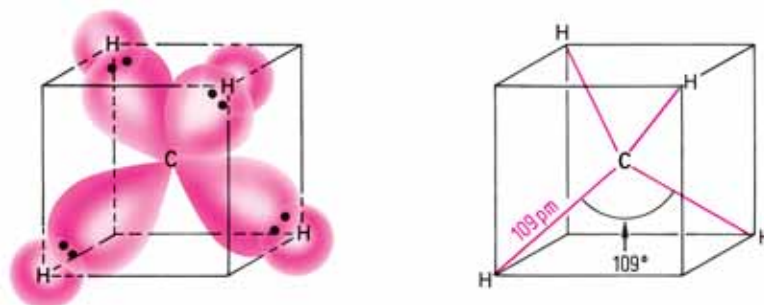


Abbildung 2.35 Bindung im  $CH_4$ -Molekül. Die vier tetraedrischen  $sp^3$ -Hybridorbitale des C-Atoms überlappen mit den  $1s$ -Orbitalen der H-Atome. Alle C—H-Bindungsabstände und alle H—C—H-Bindungswinkel sind übereinstimmend mit dem Experiment gleich.

In die Hybridisierung können auch Elektronenpaare einbezogen sein, die nicht an einer Bindung beteiligt sind. In den Molekülen  $NH_3$  und  $H_2O$  sind die Bindungswinkel dem Tetraederwinkel von  $109^\circ$  viel näher als dem rechten Winkel. Diese Moleküle lassen sich daher besser beschreiben, wenn man annimmt, dass die Bindungen statt von  $p$ -Orbitalen (vgl. Abb. 2.30 und Abb. 2.31) von  $sp^3$ -Hybridorbitalen gebildet werden. Beim  $NH_3$  ist ein nicht an der Bindung beteiligtes Elektronenpaar, beim  $H_2O$  sind zwei einsame Elektronenpaare in die Hybridisierung einbezogen. Dies ist in der Abb. 2.36 dargestellt.

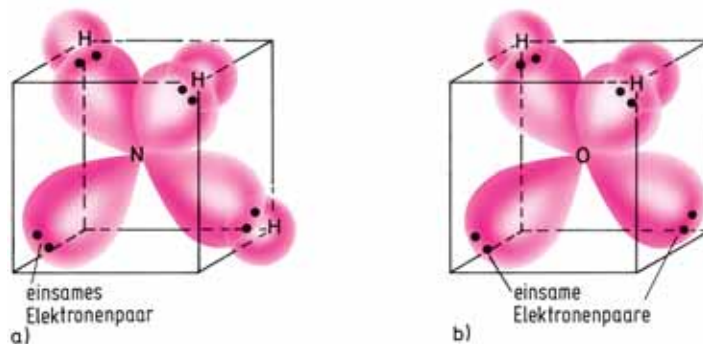


Abbildung 2.36 a) Modell des Moleküls  $\text{NH}_3$ . Drei der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale des N-Atoms bilden  $\sigma$ -Bindungen mit den  $1s$ -Orbitalen der H-Atome.   
 b) Modell des Moleküls  $\text{H}_2\text{O}$ . Zwei der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale des O-Atoms bilden  $\sigma$ -Bindungen mit den  $1s$ -Orbitalen der H-Atome.   
 $\sigma$ -Bindungen mit Hybridorbitalen beschreiben diese Moleküle besser als  $\sigma$ -Bindungen mit p-Orbitalen (vgl. Abbildung 2.30 und 2.31).

In den Abbildungen dieses Abschnitts sind aus zeichnerischen Gründen die Hybridorbitale vereinfacht dargestellt. Die tatsächliche Elektronendichteverteilung eines  $sp^3$ -Hybridorbitals des C-Atoms zeigt das Konturliniendiagramm der Abb. 2.37.

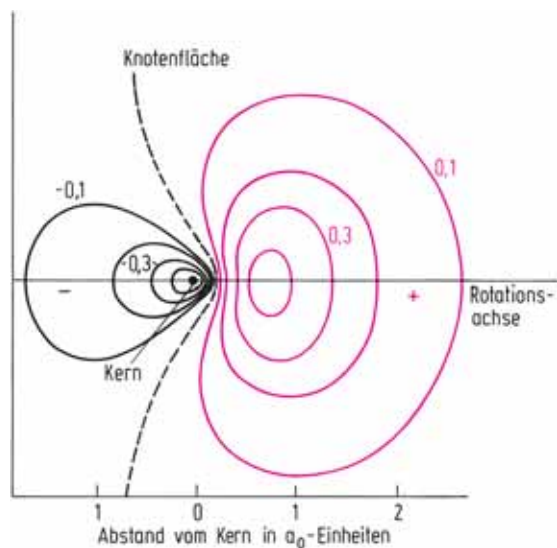


Abbildung 2.37 Konturliniendiagramm eines  $sp^3$ -Hybridorbitals des C-Atoms. Die Konturlinien sind Linien gleicher Elektronendichte. Die Knotenfläche geht nicht durch den Atomkern. Die Orbitallappen sind rotationssymmetrisch wie die p-Orbitale. Mit Bindungspartnern in Richtung der Rotationsachse können daher  $\sigma$ -Bindungen gebildet werden.

**sp-Hybridorbitale.** Aus *einem* p-Orbital und *einem* s-Orbital entstehen *zwei* äquivalente sp-Hybridorbitale, die miteinander einen Winkel von  $180^\circ$  bilden (Abb. 2.38).



Abbildung 2.38 Schematische Darstellung der Bildung von sp-Hybridorbitalen. Aus einem 2s- und einem  $2p_x$ -Orbital entstehen zwei sp-Hybridorbitale. Die sp-Hybridorbitale bilden miteinander einen Winkel von  $180^\circ$ .

sp-Hybridorbitale werden z. B. im Molekül  $\text{BeCl}_2$  zur Bindung benutzt.  $\text{BeCl}_2$  besteht im Dampfzustand aus linearen Molekülen mit gleichen  $\text{Be}-\text{Cl}$ -Bindungen. Das angeregte Be-Atom hat die Konfiguration  $1s^2 2s^1 2p^1$ . Durch Hybridisierung des 2s- und eines 2p-Orbitals entstehen zwei sp-Hybridorbitale, die mit je einem Elektron besetzt sind. Be kann daher zwei gleiche  $\sigma$ -Bindungen in linearer Anordnung bilden (Abb. 2.39).

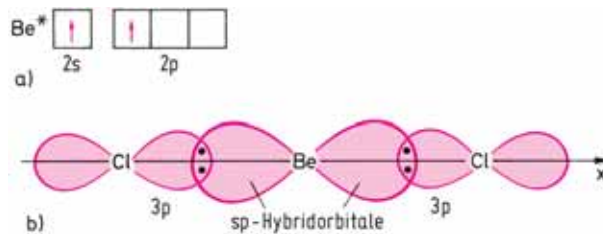


Abbildung 2.39 a) Elektronenkonfiguration des angeregten Be-Atoms.

b) Bildung von  $\text{BeCl}_2$ . Das 2s- und ein 2p-Orbital des Be-Atoms hybridisieren zu sp-Hybridorbitalen. Die beiden sp-Hybridorbitale von Be bilden mit den 3p-Orbitalen der Cl-Atome  $\sigma$ -Bindungen.

Die Bildung von Hybridorbitalen durch Mischen geeigneter Atomorbitale geschieht mathematisch durch Linearkombination von Atomorbitalen (Linearkombinationen der Atomorbitale sind ebenso Lösungen der Schrödinger-Gleichung wie die Atomorbitale selbst). Die beiden sp-Hybridorbitale erhält man also durch Linearkombination des 2s- und des  $2p_x$ -Orbitals

$$\psi_{\text{sp}(1)} = N(2s + 2p)$$

$$\psi_{\text{sp}(2)} = N(2s - 2p)$$

Der Normierungsfaktor ist  $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$

**sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale.** Hybridisieren ein s-Orbital und zwei p-Orbitale, entstehen drei äquivalente sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale (Abb. 2.40). Alle Moleküle, bei denen das Zent-

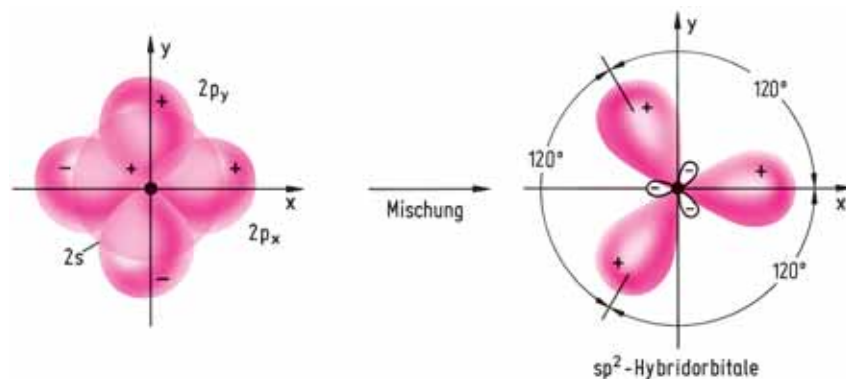


Abbildung 2.40 Schematische Darstellung der Bildung von  $sp^2$ -Hybridorbitalen. Aus den  $2s$ -,  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitalen entstehen drei äquivalente  $sp^2$ -Hybridorbitale. Die Orbitale liegen in der  $xy$ -Ebene und bilden Winkel von  $120^\circ$  miteinander.

ralatom zur Ausbildung von Bindungen  $sp^2$ -Hybridorbitale benutzt, haben trigonal ebene Gestalt. Ein Beispiel ist das Molekül  $\text{BCl}_3$ . Im angeregten Zustand hat Bor die Konfiguration  $1s^2 2s^1 2p^2$ . Durch Hybridisierung entstehen drei  $sp^2$ -Hybridorbitale, die mit je einem Elektron besetzt sind. Bor kann daher drei gleiche  $\sigma$ -Bindungen bilden, die in einer Ebene liegen und Winkel von  $120^\circ$  miteinander bilden (Abb. 2.41).

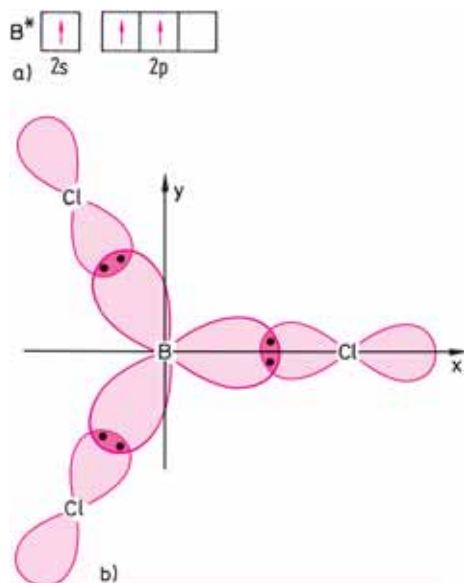
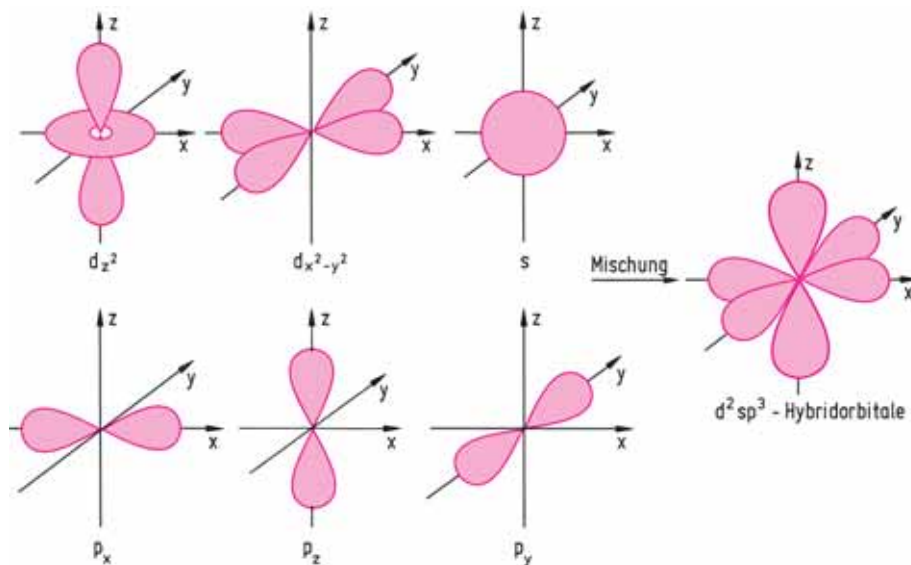


Abbildung 2.41 a) Elektronenkonfiguration der Valenzelektronen des angeregten B-Atoms. b) Schematische Darstellung der Bindungen im Molekül  $\text{BCl}_3$ . B bildet unter Benutzung von drei  $sp^2$ -Hybridorbitalen drei  $\sigma$ -Bindungen mit den  $3p$ -Orbitalen der Cl-Atome. Das Molekül ist eben. Die  $\text{Cl}-\text{B}-\text{Cl}$ -Bindungswinkel betragen  $120^\circ$ .

Tabelle 2.13 Häufig auftretende Hybridisierungen

Hybridorbitale Typ	Zahl	Orientierung	Beispiele
sp	2	linear	CO <sub>2</sub> , HCN, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>	3	trigonal	SO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
sp <sup>3</sup>	4	tetraedrisch	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Abbildung 2.42 Schematische Darstellung der Bildung der sechs  $d^2sp^3$ -Hybridorbitale aus den Atomorbitalen  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ .

Die Beispiele  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$  und  $\text{CH}_4$  zeigen, dass das VSEPR- und das Hybridisierungsmodell zum gleichen Ergebnis führen.

Weitere Beispiele für Hybridisierungen, bei denen  $s$ - und  $p$ -Orbitale beteiligt sind, enthält Tabelle 2.13.

Sind an der Hybridisierung auch  $d$ -Orbitale beteiligt, gibt es eine Reihe weiterer Hybridisierungsmöglichkeiten. Hier sollen nur drei besprochen werden.

**$d^2sp^3$ -Hybridorbitale.** Die sechs Hybridorbitale sind auf die Ecken eines Oktaeders ausgerichtet. Sie entstehen durch Kombination der Orbitale  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  (Abb. 2.42).

**$dsp^3$ -Hybridorbitale.** Die Kombination der Orbitale  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$  führt zu fünf Hybridorbitalen, die auf die Ecken einer trigonalen Bipyramide gerichtet sind.

**$dsp^2$ -Hybridorbitale.** Durch Kombination der Orbitale  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d_{x^2-y^2}$  entstehen vier Hybridorbitale, die in einer Ebene liegen und auf die Ecken eines Quadrats gerichtet sind.

**Beteiligung von d-Orbitalen an Bindungen.** Lange Zeit nahm man an, dass bei Nichtmetallen der 3. Periode und höherer Perioden d-Orbitale an der Hybridisierung beteiligt sind und diese Hybridorbitale (z. B.  $d^2sp^3$  oder  $dsp^3$ )-Bindungen bilden. Damit konnte man die räumliche Struktur von hypervalenten Verbindungen wie  $SF_6$  (siehe Abb. 2.43) und  $PF_5$  erklären. Theoretische Rechnungen zeigen aber, dass die d-Orbitale der Hauptgruppenelemente nur unwesentlich an den Bindungen beteiligt sind (siehe Abb. 4.2b).

**Die Bindungen in hypervalenten Molekülen können sowohl mit der VB-Theorie als auch mit der MO-Theorie (ohne d-Orbitale) befriedigend beschrieben werden.** Im letzten Teil des Abschnitts 2.2.12 Molekülorbitale werden die Bindungsverhältnisse an einigen Beispielen erläutert.

In Komplexverbindungen von Übergangsmetallen aber sind die d-Orbitale der Zentralatome ganz entscheidend an den Bindungen beteiligt und für die Erklärung der Eigenschaften dieser Verbindungen erforderlich. Dies wird im Abschnitt 5.7.5 Ligandenfeldtheorie behandelt.

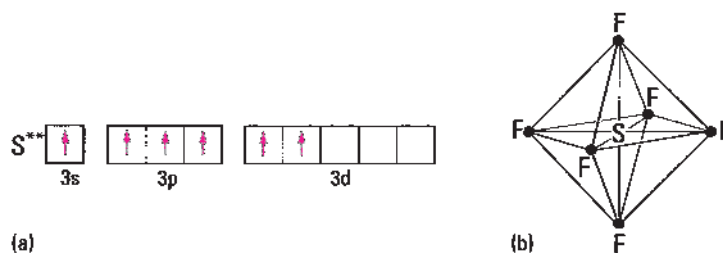


Abbildung 2.43 Beschreibung der Bindungen im hypervalenten Molekül  $SF_6$  mit dem VB-Modell.

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  $\sigma$ -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).

Es soll noch einmal zusammenfassend auf die wesentlichen Merkmale der Hybridisierung hingewiesen werden.

**Die Anzahl gebildeter Hybridorbitale ist gleich der Anzahl der Atomorbitale, die an der Hybridbildung beteiligt sind.**

**Es kombinieren nur solche Atomorbitale zu Hybridorbitalen, die ähnliche Energien haben, z. B.:  $2s-2p$ ;  $3s-3p$ ;  $4s-4p$ ;  $4s-3d$ .**

**Die Hybridbildung führt zu einer völlig neuen räumlichen Orientierung der Elektronenwolken.**

**Hybridorbitale besitzen größere Elektronenwolken als die nicht hybridisierten Orbitale. Eine Bindung mit Hybridorbitalen führt daher zu einer stärkeren Überlappung (Abb. 2.44) und damit zu einer stärkeren Bindung.** Der Gewinn an zusätzlicher Bindungsenergie ist der eigentliche Grund für die Hybridisierung.





Abbildung 2.44 Das 1s-Orbital von H überlappt mit einem sp-Hybridorbital von F stärker als mit einem 2p-Orbital von F, da die Elektronenwolke des sp-Orbitals in Richtung des H-Atoms größer ist als die des p-Orbitals. Hybridisierung führt zu einem Gewinn an Bindungsenergie.

Der hybridisierte Zustand ist aber nicht ein an einem isolierten Atom tatsächlich herstellbarer und beobachtbarer Zustand wie z. B. der angeregte Zustand. Das Konzept der Hybridisierung hat nur für gebundene Atome eine Berechtigung. Bei der Verbindungsbildung treten im ungebundenen Atom weder der angeregte Zustand noch der hybridisierte Zustand als echte Zwischenprodukte auf. Es ist aber zweckmäßig, die Verbindungsbildung gedanklich in einzelne Schritte zu zerlegen und für die Atome einen hypothetischen Valenzzustand zu formulieren.

Ein Beispiel ist in der Abb. 2.45 dargestellt.



Abbildung 2.45 Entstehung des hypothetischen Valenzzustandes aus dem Grundzustand am Beispiel des Siliciumatoms. Im Valenzzustand sind die Spins der Valenzelektronen statistisch verteilt. Dies wird durch „Pfeile ohne Spitze“ symbolisiert.

### 2.2.7 $\pi$ -Bindung

Im Molekül  $N_2$  sind die beiden Stickstoffatome durch eine Dreifachbindung aneinander gebunden. Dadurch erreichen beide Stickstoffatome ein Elektronenoktett.



Die drei Bindungen im  $N_2$ -Molekül sind nicht gleichartig. Dies geht aus der Lewis-Formel nicht hervor, wird aber sofort klar, wenn man die Überlappung der an der Bindung beteiligten Orbitale betrachtet. Jedem N-Atom stehen drei p-Elektronen für Bindungen zur Verfügung. In der Abb. 2.46 sind die p-Orbitale der beiden N-Atome und ihre gegenseitige Orientierung zueinander dargestellt. Durch Überlappung der  $p_x$ -Orbitale, die in Richtung der Molekülachse liegen, wird eine  $\sigma$ -Bindung gebildet. Wie auch die MO-Theorie zeigt (Abb. 2.66), ist jedoch anzunehmen, dass die  $\sigma$ -Bindung durch sp-Hybridorbitale gebildet wird, die zu einer stärkeren Überlappung

führen. Bei den senkrecht zur Molekülachse stehenden  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitalen kommt es zu einer anderen Art der Überlappung, die als  $\pi$ -Bindung bezeichnet wird. Die Dreifachbindung im  $N_2$ -Molekül besteht aus einer  $\sigma$ -Bindung und zwei äquivalenten  $\pi$ -Bindungen. Die beiden  $\pi$ -Bindungen sind senkrecht zueinander orientiert.

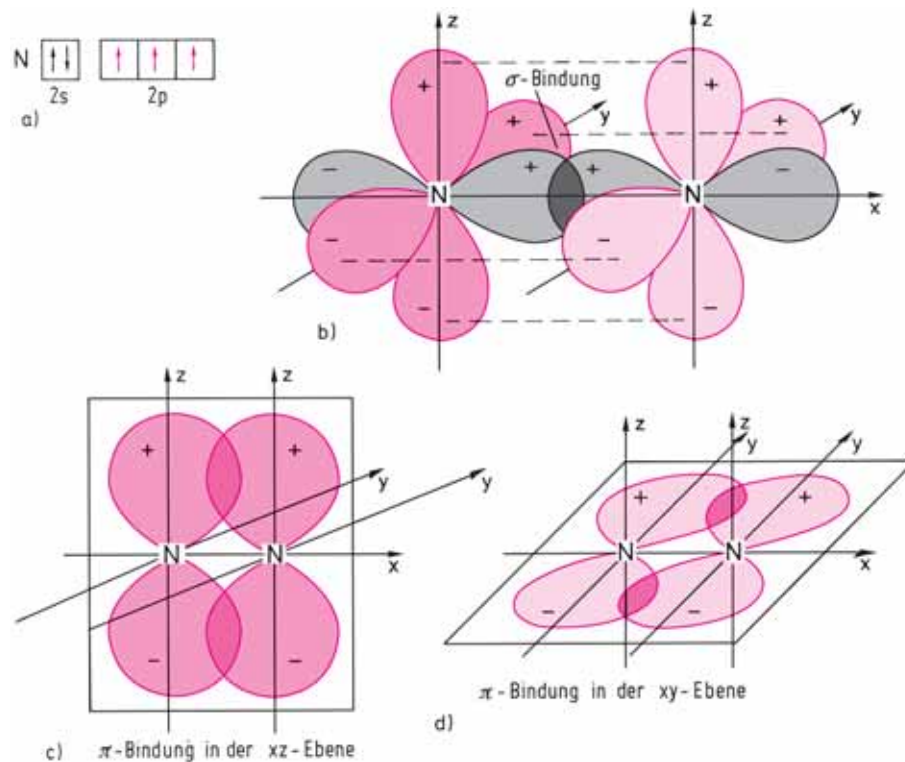
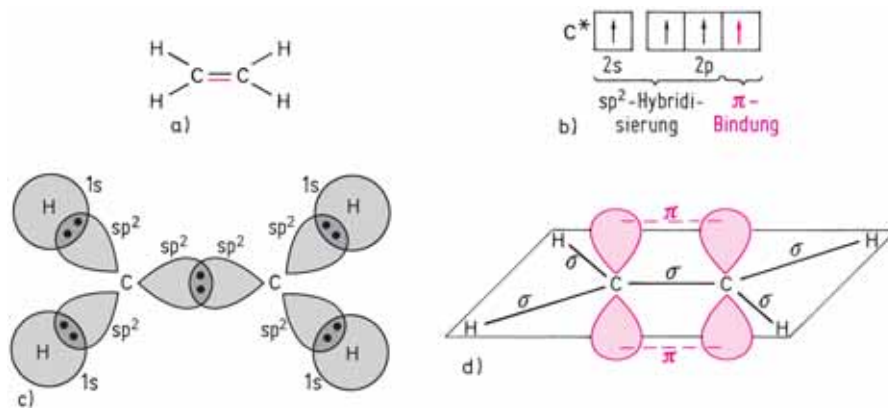


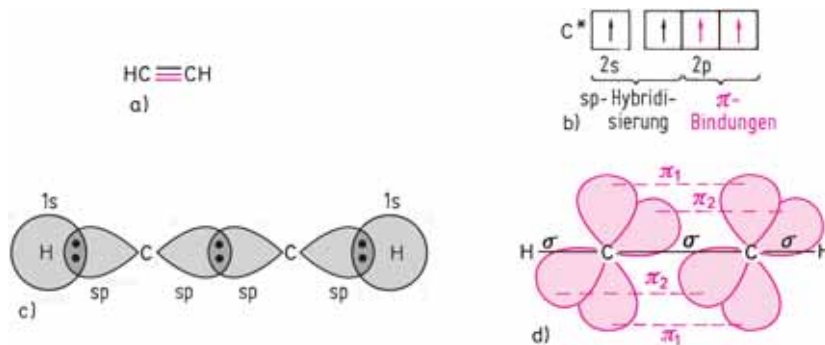
Abbildung 2.46 a) Valenzelektronenkonfiguration des Stickstoffatoms.  
 b) Die  $p_x$ -Orbitale der N-Atome bilden durch Überlappung eine  $\sigma$ -Bindung.  
 c), d) Durch Überlappung der beiden  $p_z$ -Orbitale und der beiden  $p_y$ -Orbitale werden zwei  $\pi$ -Bindungen gebildet, die senkrecht zueinander orientiert sind.  $p$ -Orbitale, die  $\pi$ -Bindungen bilden, liegen nicht rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse.

Große Bedeutung haben  $\pi$ -Bindungen bei Kohlenstoffverbindungen. In den Abb. 2.47 und 2.48 sind die Bindungsverhältnisse für die Moleküle Ethylen (Ethen)  $H_2C=CH_2$  und Acetylen (Ethin)  $HC\equiv CH$  dargestellt. Für das Auftreten von  $\pi$ -Bindungen gilt:

**Einfachbindungen sind  $\sigma$ -Bindungen. Doppelbindungen bestehen in der Regel aus einer  $\sigma$ -Bindung und einer  $\pi$ -Bindung, Dreifachbindungen aus einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen.** Eine Ausnahme liegt im Molekül  $C_2$  vor, bei dem die Doppelbindung  $|C=C|$  aus zwei  $\pi$ -Bindungen besteht (s. auch Abb. 2.66).  **$\pi$ -Bindungen, die**

Abbildung 2.47 Bindung in Ethen,  $C_2H_4$ .

- Lewisformel.
- Valenzelektronenkonfiguration des angeregten C-Atoms. Drei Valenzelektronen bilden  $sp^2$ -Hybridorbitale.
- Jedes C-Atom bildet mit seinen drei  $sp^2$ -Hybridorbitalen drei  $\sigma$ -Bindungen.
- Die p-Orbitale, die senkrecht zur Molekülebene stehen, bilden eine  $\pi$ -Bindung.

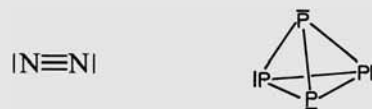
Abbildung 2.48 Bindung in Ethin,  $C_2H_2$ .

- Lewisformel.
- Valenzelektronenkonfiguration des angeregten C-Atoms. Zwei Valenzelektronen bilden  $sp$ -Hybridorbitale.
- Jedes C-Atom kann mit seinen zwei  $sp$ -Hybridorbitalen zwei  $\sigma$ -Bindungen bilden.
- Die senkrecht zur Molekülebene stehenden p-Orbitale überlappen unter Ausbildung von zwei  $\pi$ -Bindungen.

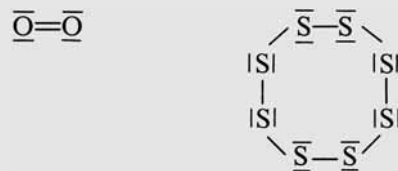
durch Überlappung von p-Orbitalen gebildet werden, treten bevorzugt zwischen den Atomen C, O und N auf, also bei Elementen der 2. Periode. (Doppelbindungsregel). Bei Atomen höherer Perioden ist die Neigung zu (p-p) $\pi$ -Bindungen geringer, sie bilden häufig Einfachbindungen.

Bei den Atomen O und N sind Mehrfachbindungen energetisch begünstigt, weil die Bindungsenergien der Einfachbindungen O—O und N—N aufgrund der Abstoßung der freien Elektronenpaare (s. S. 122) anomal klein sind (vgl. Tabelle 2.15).

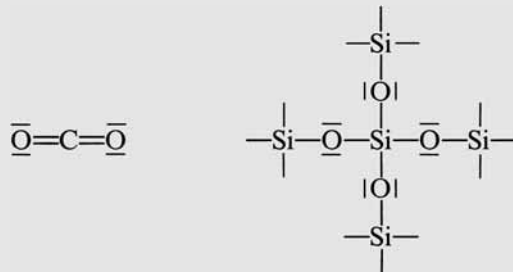
Beispiele zur Doppelbindungsregel:



Stickstoff besteht aus  $\text{N}_2$ -Molekülen, in denen die N-Atome durch eine  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen aneinander gebunden sind. Weißer Phosphor besteht aus  $\text{P}_4$ -Molekülen, in denen jedes P-Atom drei  $\sigma$ -Bindungen ausbildet.



Sauerstoff besteht aus  $\text{O}_2$ -Molekülen. Die O-Atome sind durch eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung aneinander gebunden (Zur Beschreibung des Moleküls  $\text{O}_2$  mit der MO-Theorie vgl. Abschn. 2.2.12). Im Schwefel sind ringförmige Moleküle vorhanden, in denen die S-Atome durch  $\sigma$ -Bindungen verknüpft sind.



Kohlenstoffdioxid besteht aus einzelnen  $\text{CO}_2$ -Molekülen. Das Kohlenstoffatom ist an die beiden Sauerstoffatome durch je eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung gebunden. Im Gegensatz dazu besteht Siliciumdioxid nicht aus einzelnen  $\text{SiO}_2$ -Molekülen, sondern aus einem hochpolymeren Kristallgitter, in dem die Atome durch Einfachbindungen verbunden sind.

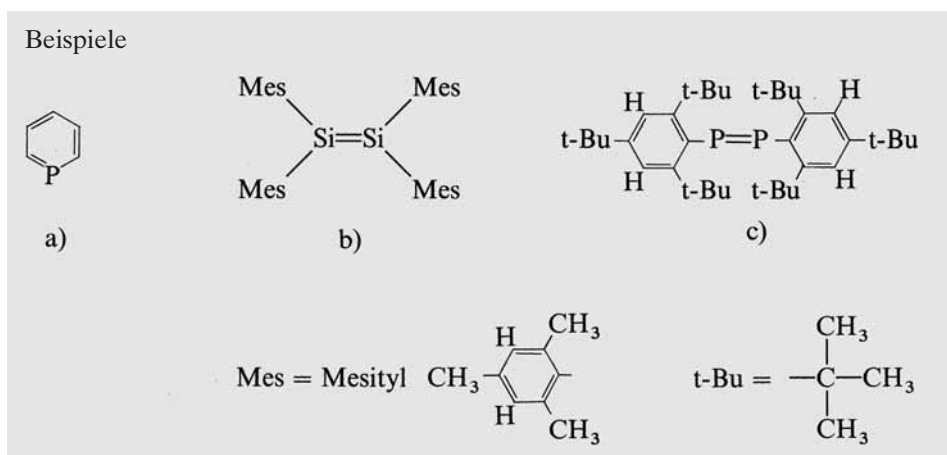
Zunächst meinte man, dass die Hauptgruppenelemente höherer Perioden ( $> 2$ ) mit sich selbst keine stabilen Verbindungen mit  $(p-p)\pi$ -Bindungen bilden. In den achtziger Jahren wurden jedoch viele Verbindungen synthetisiert, in denen diese Elemente an  $(p-p)\pi$ -Bindungen beteiligt sind. Die Fähigkeit,  $(p-p)\pi$ -Bindungen zu bilden, ist aber bei den Elementen der 2. Periode wesentlich größer als bei den Elementen hö-

herer Perioden, man erhält dafür die Reihe  $O > N \approx C \gg S > P > Si \approx Ge$ . Die Werte für die atomaren  $\pi$ -Bindungsenergien in kJ/mol betragen:

O	C	N	S	P	Si
157	136	125	96	71	52

Daraus lassen sich für die Bindungen  $C=C$ ,  $C=N$ ,  $N=N$  und  $N=O$   $p\pi$ -Bindungsenergien von 250–280 kJ/mol abschätzen. Verglichen damit, betragen die  $p\pi$ -Bindungsenergien für die Bindungen  $Si=Si$  105 kJ/mol und für  $P=P$  140 kJ/mol.

Verbindungen mit  $(p-p)\pi$ -Bindungen der schweren Hauptgruppenelemente untereinander können hauptsächlich durch zwei Kunstgriffe stabilisiert werden. Thermodynamische Stabilisierung durch Mesomerie (Delokalisierung von  $\pi$ -Bindungen s. Abschn. 2.2.8), Beispiel a). Kinetische Stabilisierung durch raumerfüllende Liganden („einbetonierte“ Doppelbindungen), Beispiel b) und c). Reicht die Stabilisierung nicht aus, dann oligomerisieren die Verbindungen zu ketten- oder ringförmigen Verbindungen mit  $\sigma$ -Bindungen.



Ursprünglich bedeutete die Doppelbindungsregel, dass nur Elemente der 2. Periode mit sich selbst  $(p-p)\pi$ -Bindungen bilden, in modifizierter Form, dass diese untereinander stabilere  $(p-p)\pi$ -Bindungen bilden als die Hauptgruppenelemente höherer Perioden.

Von den Elementen der dritten Periode und höherer Perioden können Doppelbindungen ( $\pi$ -Bindungen) mit anderen Nichtmetallen, insbesondere Sauerstoff und Stickstoff gebildet werden. Beispiele sind  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  und  $HClO_4$ . Die Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen werden in Abschn. 2.2.12 und bei der Besprechung der Nichtmetalle behandelt (Kap. 4). An dieser Stelle sollen aber bereits einige Zusammenhänge erläutert werden. Je ähnlicher die beteiligten Orbitale in ihrer Größe sind, umso stärker ist die  $\pi$ -Überlappung (vgl. Abb. 2.28). Innerhalb einer Periode nimmt mit wachsender Kernladung die Größe der Orbitale ab, und die Stärke der  $\pi$ -Bindung in den Sauerstoffverbindungen wächst daher in der Reihe Si, P, S, Cl. Si bildet polymere Strukturen, die durch  $Si-O-Si$ -Einheiten verknüpft sind.

Tabelle 2.14 Bindungslängen einiger kovalenter Bindungen in pm

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
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

Auch bei P gibt es zahlreiche polymere Strukturen mit P—O—P-Verknüpfungen, daneben aber solche mit P=O  $\pi$ -Bindungen. Bei den Sauerstoffsäuren des Schwefels ist die  $\pi$ -Bindung bereits dominant, und es gibt nur wenig Strukturen mit S—O—S-Verknüpfungen, beim Chlor ist sie so stark, dass sich keine polymeren Anionen bilden. Innerhalb einer Gruppe nimmt mit wachsender Größe der Orbitale die Stärke der  $\pi$ -Bindung ab. S z. B. bildet stärkere  $\pi$ -Bindungen als die homologen Elemente Se und Te.

Als **Bindungslänge** einer kovalenten Bindung wird der Abstand zwischen den Kernen der aneinander gebundenen Atome bezeichnet. Die Bindungslänge einer Einfachbindung zwischen zwei Atomen A und B ist in verschiedenen Verbindungen nahezu konstant und hat eine für diese Bindung charakteristische Größe. So wird z. B. für die C—C-Bindung in verschiedenen Verbindungen eine Bindungslänge von 154 pm gefunden. Die Bindungslängen hängen natürlich von der Größe der Atome ab: F—F < Cl—Cl < Br—Br < I—I; H—F < H—Cl < H—Br. Die Bindungslängen nehmen mit der Anzahl der Bindungen ab. Doppelbindungen sind kürzer als Einfachbindungen, Dreifachbindungen kürzer als Doppelbindungen. In der Tabelle 2.14 sind einige Werte angegeben.

Für die kovalenten Bindungen lassen sich charakteristische mittlere **Bindungsenergien** ermitteln (vgl. S. 269). Die Werte der Tabelle 2.15 zeigen die folgenden Bereiche

Einfachbindung	140– 595 kJ mol <sup>-1</sup>
Doppelbindung	420– 710 kJ mol <sup>-1</sup>
Dreifachbindung	810–1 080 kJ mol <sup>-1</sup>

Außer von der Bindungsordnung hängt die Bindungsenergie von der Bindungslänge und der Bindungspolarität ab. Die Reihe H—H, Cl—Cl, Br—Br, I—I ist ein Beispiel für die abnehmende Bindungsenergie mit zunehmender Bindungslänge. Die Zunahme der Bindungsenergie mit zunehmender Bindungspolarität wird im Abschn. 2.2.10 Elektronegativität genauer diskutiert.

Auffallend klein ist die Bindungsenergie von F—F. Trotz der kleineren Bindungslänge ist die Bindungsenergie von F—F kleiner als die der Homologen Cl—Cl, Br—Br

Tabelle 2.15 Mittlere Bindungsenergien bei 298 K in kJ mol<sup>-1</sup>

Einfachbindungen												
	H	B	C	Si	N	P	O	S	F	Cl	Br	I
H	436											
B	372	310										
C	416	352	345									
Si	323	–	306	302								
N	391	(500)	305	335	159							
P	327	–	264	–	290	205						
O	463	(540)	358	444	181	407	144					
S	361	(400)	289	226	–	(285)	–	268				
F	570	646	489	595	278	496	214	368	159			
Cl	432	444	327	398	193	328	206	272	256	243		
Br	366	369	272	329	159	264	(239)	–	280	218	193	
I	298	269	214	234	–	184	(201)	–	–	211	179	151

Mehrfachbindungen												
C=C	615	C=N	616	C=O	708	C=S	587	N=N	419			
O=O	498	S=O	420	S=S	423							
C≡C	811	C≡N	892	C≡O	1077	N≡N	945					

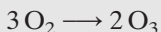
Die Bindungsenergie/-enthalpie  $D_{298}^{\circ}$  einer Bindung A–B ist hier als Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{298}^{\circ}$  (also bei 298 K) der Dissoziationsreaktion  $A-B(g) \rightarrow A(g) + B(g)$  definiert. Die Spezies A und B können Atome oder Molekülfragmente sein. Die Bindungsenergie entspricht damit der Dissoziationsenergie. Bei mehratomigen Molekülen sind auch bei gleichartigen Bindungen die Dissoziationsenergien der stufenweisen Dissoziationen verschieden. So beträgt für das H<sub>2</sub>O-Molekül die Dissoziationsenergie für die erste O–H-Bindung 497 kJ/mol, für die zweite O–H-Bindung 429 kJ/mol. Die Bindungsenergie der O–H-Bindung ist dann der Mittelwert 463 kJ/mol.

und fast gleich der von I–I. Hauptursache ist die gegenseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare, die wegen des kleinen Kernabstands wirksam wird. Aus demselben Grund sind auch die Bindungsenergien der Bindungen  $-O-O-$ ,  $>N-N<$ ,  $>N-O-$  und  $-O-F$  klein. Die Anomalie dieser Bindungsenergien ist eine wesentliche Ursache dafür, dass F<sub>2</sub> sehr reaktionsfähig ist und dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> thermodynamisch instabil sind.

Mit den Bindungsenergien kann die thermodynamische Stabilität von Verbindungen und die Stabilität alternativer Strukturen abgeschätzt werden.

Beispiel:

Bildung von Ozon O<sub>3</sub> aus Disauerstoff O<sub>2</sub>



Man erkennt sofort, dass von den beiden möglichen Strukturen des Ozonmoleküls

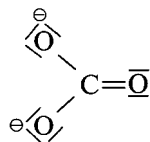


die ringförmige weniger stabil ist, da die Doppelbindung mehr Energie liefert als zwei Einfachbindungen. Für die Umwandlung von  $3\text{O}_2$  in  $2\text{O}_3$  muss Energie aufgewendet werden, da aus drei Doppelbindungen zwei Einfachbindungen und zwei Doppelbindungen entstehen.  $\text{O}_3$  ist daher thermodynamisch instabil.

### 2.2.8 Mesomerie

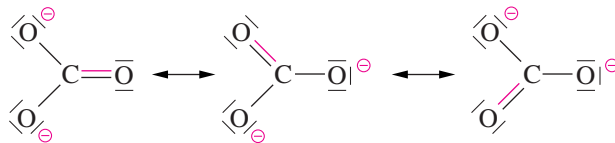
Statt Mesomerie ist auch der Begriff Resonanz gebräuchlich. Eine Reihe von Molekülen und Ionen werden durch eine einzige Lewis-Formel unzureichend beschrieben. Dies soll am Beispiel des Ions  $\text{CO}_3^{2-}$  diskutiert werden.

Lewis-Formel von  $\text{CO}_3^{2-}$ :



Ein s- und zwei p-Orbitale des angeregten C-Atoms hybridisieren zu drei  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitalen. Durch Überlappung mit den p-Orbitalen der drei Sauerstoffatome entstehen drei  $\sigma$ -Bindungen. In Übereinstimmung damit ergeben die Experimente, dass  $\text{CO}_3^{2-}$  ein planares Ion mit  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -Winkeln von  $120^\circ$  ist. Das dritte p-Elektron bildet mit einem Sauerstoffatom eine  $\pi$ -Bindung.

Die Experimente zeigen jedoch, dass alle C—O-Bindungen gleich sind, und dass alle O-Atome die gleiche negative Ladung besitzen. Zur Beschreibung des Ions reicht eine einzige Lewis-Formel nicht aus, man muss drei Lewis-Strukturen kombinieren, die man als **mesomere Formen (Grenzstrukturen, Resonanzstrukturen)** bezeichnet:



Das bedeutet nicht, dass das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion ein Gemisch aus drei durch die Formeln wiedergegebenen Ionensorten ist. **Real ist nur ein Zustand. Das Zeichen  $\leftrightarrow$  bedeutet, dass dieser eine wirkliche Zustand nicht durch eine der Formeln allein beschrieben werden kann, sondern einen Zwischenzustand darstellt, den man sich am besten durch die Überlagerung mehrerer Grenzstrukturen vorstellen kann.**

Das heißt im Fall des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ions, dass die tatsächliche Elektronenverteilung zwischen den Elektronenverteilungen der Grenzformeln liegt. Sowohl die Doppelbindung als auch die negativen Ladungen sind über das ganze Ion verteilt, sie sind



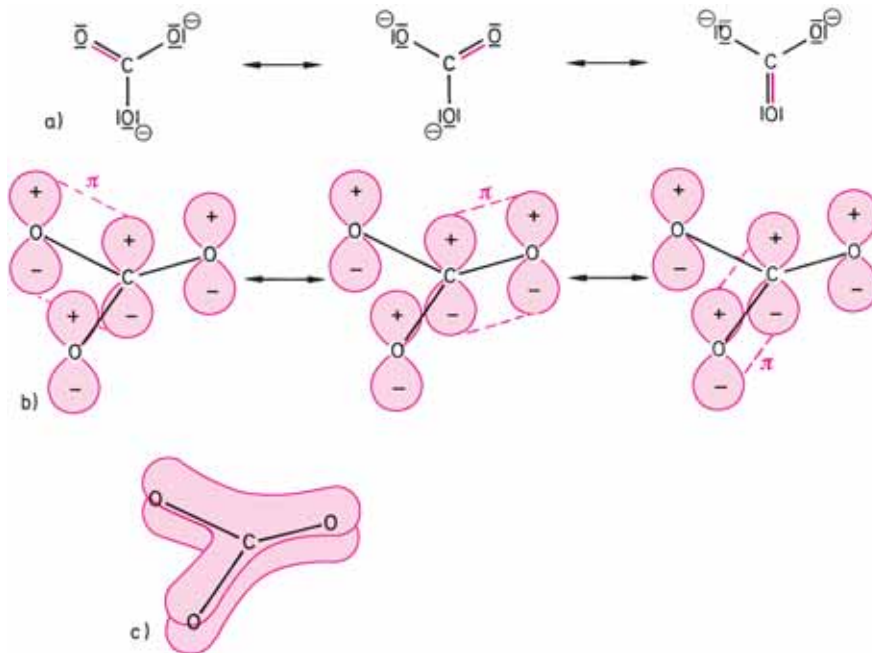


Abbildung 2.49 a) Grenzstrukturen des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ions.  
 b) Die Darstellung der zur  $\pi$ -Bindung geeigneten p-Orbitale zeigt, dass eine Überlappung des Kohlenstoff-p-Orbitals mit den p-Orbitalen aller drei Sauerstoffatome gleich wahrscheinlich ist.  
 c) Durch diese Überlappung entsteht ein über das gesamte Ion delocalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem.

delokalisiert (Abb. 2.49b, c). Die Bindungslängen der C—O-Einfachbindung und der C=O-Doppelbindung betragen 143 pm bzw. 120 pm. Die Bindungslänge im  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion liegt mit 131 pm dazwischen.

Weitere Beispiele für Mesomerie:

**Salpetersäure**  $\text{H}-\text{O}-\text{N}^+(\text{O})_2 \leftrightarrow \text{H}-\text{O}-\text{N}^+(\text{O})_2$

**Kohlenstoffdioxid**  $\text{O}=\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{O}^-\text{C}\equiv\text{O}^+ \leftrightarrow \text{O}^+\text{C}\equiv\text{O}^-$

**Benzol**

Allerdings gibt es viel mehr Resonanzstrukturen als bei den obigen Beispielen formuliert wurden. Zur Beschreibung einer Verbindung ermittelt man die Resonanzstrukturen mit den höchsten Gewichten, die also die reale Struktur am besten wiedergeben (siehe z. B. im Abschn. 2.2.13  $O_3$  und  $NO_2$ ).

Die Resonanzstrukturen eines Moleküls dürfen sich nur in den Elektronenverteilungen unterscheiden, die Anordnung der Atomkerne muss dieselbe sein. Durch Mesomerie erfolgt eine Stabilisierung des Moleküls. Der Energieinhalt des tatsächlichen Moleküls ist kleiner als der jeder Grenzstruktur. Die Stabilisierungsenergie relativ zur energieärmsten Grenzstruktur wird Resonanzenergie genannt. Sie beträgt z. B. für Benzol 151 kJ/mol.

Die Resonanzenergie ist umso größer, je ähnlicher die Energien der Grenzstrukturen sind. Die Resonanzenergie wird durch die Delokalisierung von Elektronen gewonnen, die dadurch in den Anziehungsbereich mehrerer Kerne gelangen können. Je energieähnlicher die Grenzstrukturen sind, umso stärker ist die Delokalisierung der Elektronen; sie ist vollständig zwischen energiegelichen Grenzstrukturen.

Die Beschreibung delokalierter  $\pi$ -Bindungen mit Molekülorbitalen wird in Abschn. 2.2.12 behandelt.

### 2.2.9 Polare Atombindung, Dipole

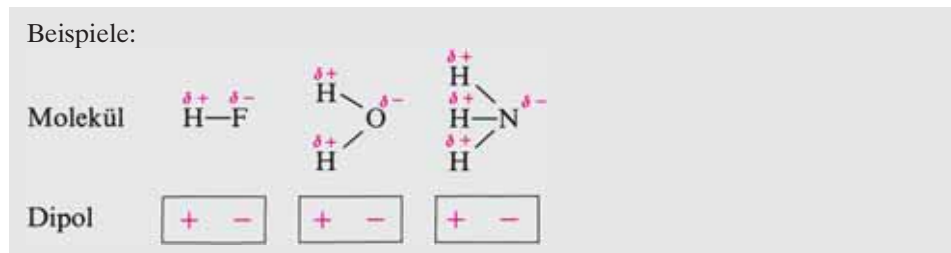
Die Atombindung und die Ionenbindung sind Grenztypen der chemischen Bindung. In den meisten Verbindungen sind Übergänge zwischen diesen beiden Bindungsarten vorhanden.

Eine unpolare kovalente Bindung tritt in Molekülen mit gleichen Atomen auf, z. B. bei  $F_2$  und  $H_2$ . Die Elektronenwolke des bindenden Elektronenpaares ist gleichmäßig zwischen den beiden Atomen verteilt, die Bindungselektronen gehören beiden Atomen zu gleichen Teilen.

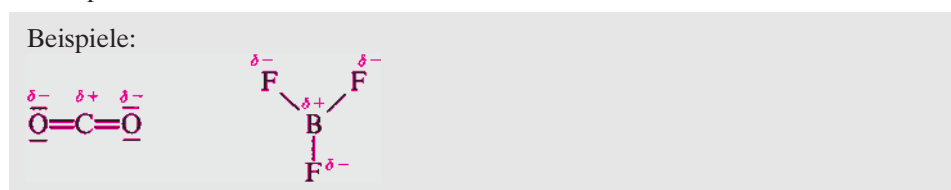
Bei Molekülen mit verschiedenen Atomen, z. B. HF, werden die bindenden Elektronen von den beiden Atomen unterschiedlich stark angezogen. Das F-Atom zieht die Elektronenwolke des bindenden Elektronenpaares stärker an sich heran als das H-Atom. Die Elektronendichte am F-Atom ist daher größer als am H-Atom. Am F-Atom entsteht die negative Partialladung  $\delta^-$ , am H-Atom die positive Partialladung  $\delta^+$ .



Im Gegensatz zur formalen Ladung gibt die Partialladung  $\delta$  eine tatsächlich auftretende Ladung an. Die Atombindung zwischen H und F enthält einen ionischen Anteil, sie ist eine polare Atombindung. Moleküle, in denen die Ladungsschwerpunkte der positiven Ladung und der negativen Ladung nicht zusammenfallen, stellen einen Dipol dar.



Symmetrische Moleküle sind trotz polarer Bindungen keine Dipole, da die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen.



Beim Grenzfall der Ionenbindung, z. B. bei LiF, wird das Valenzelektron des Li-Atoms vollständig vom F-Atom an sich gezogen, es hält sich nur noch in einem Orbital des Fluoratoms auf. Dadurch entstehen die Ionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$ .

Dipolmoleküle besitzen ein messbares **Dipolmoment**  $p$ . Haben die positive Ladung  $+xe$  und die negative Ladung  $-xe$  einen Abstand  $d$ , so beträgt das Dipolmoment

$$p = xed$$

Die SI-Einheit des Dipolmoments ist Cm. Bei Moleküldipolen benutzt man als Einheit meist das Debye(D):  $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ . Zwei Elementarladungen im Abstand von  $10^{-10} \text{ m}$  erzeugen ein Dipolmoment von 4,80 D. Das Dipolmoment ist ein Vektor, dessen Spitze zum negativen Ende des Dipols zeigt. Das Dipolmoment eines Moleküls ist die Vektorsumme der Momente der einzelnen Molekülteile. Für einige Moleküle sind die Dipolmomente in der Tabelle 2.16 angegeben.

Tabelle 2.16 Dipolmomente einiger Moleküle in D

Molekül	Dipolmoment	Molekül	Dipolmoment
HF	1,82	$\text{H}_2\text{O}$	1,85
HCl	1,08	$\text{H}_2\text{S}$	0,97
HBr	0,82	$\text{NH}_3$	1,47
HI	0,44	CO	0,11

Das permanente Dipolmoment einer polaren Bindung ist ziemlich kompliziert aus verschiedenen Anteilen zusammengesetzt. Die Übertragung der Ladung  $e$  vom Atom A zum Atom B in der polaren Verbindung  $\text{A}^{\delta+}-\text{B}^{\delta-}$  führt beim Kernabstand  $d$  zu einem Dipolmoment  $p = \delta ed$  (Abb. 2.50a). Bei Orbitalen verschiedener Größe erfolgt bei der Überlappung dieser Orbitale die Anhäufung der Ladungsdichte näher am Kern des kleineren Atoms. Es entsteht ein Dipolmoment, das zum Atom mit dem kleineren Orbital hin gerichtet ist (Abb. 2.50b). Beim HF z. B. sind diese beiden

Dipolmomentanteile einander entgegengerichtet. Im Gegensatz zu Atomorbitalen liegt bei Hybridorbitalen der Ladungsschwerpunkt nicht im Atommittelpunkt (Abb. 2.50c). In Bindungen resultiert ein Dipolmoment in Richtung auf den Bindungspartner. Nichtbindende Elektronenpaare in Hybridorbitalen führen zu Dipolmomenten, die vom Bindungspartner weg gerichtet sind (Abb. 2.51).

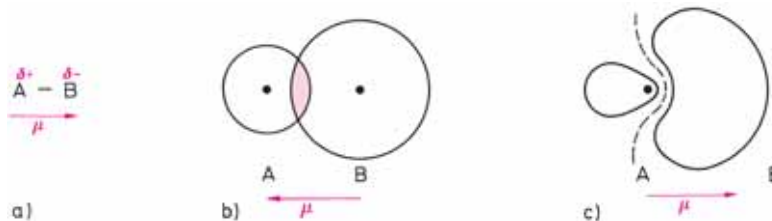


Abbildung 2.50 Dipolmomentanteile einer polaren Atombindung.

- Wegen der größeren Elektronegativität des B-Atoms wird die Ladung  $\delta e$  auf das B-Atom übertragen. Im Molekül AB entsteht ein auf B hin gerichtetes Dipolmoment.
- B besitzt ein größeres Valenzorbital als A. Der Überlappungsbereich ist näher am Kern A. Die Asymmetrie der Ladungsverteilung führt zu einem auf A hin gerichteten Dipolmoment.
- Der Ladungsschwerpunkt des Hybridorbitals liegt nicht im Mittelpunkt des Atoms A. In einer Bindung erzeugt das Hybridorbital ein Dipolmoment in Richtung B.

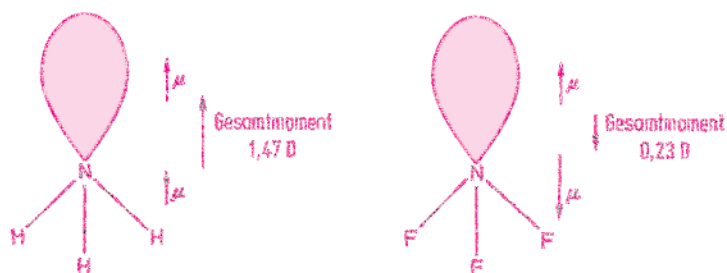


Abbildung 2.51 Dipolmomente von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NF}_3$ .

Das Dipolmoment des freien Elektronenpaares in einem  $\text{sp}^3$ -Hybridorbital des N-Atoms ( $\uparrow$ ) addiert sich zu den Bindungsdipolmomenten  $\text{N}-\text{H}$  ( $\uparrow$ ). Dadurch ergibt sich ein relativ großes Gesamtdipolmoment von 1,47 D. Im  $\text{NF}_3$  kompensieren sich diese Momente teilweise, es entsteht ein kleines Gesamtdipolmoment von 0,23 D.

Für Dipolmomente wird auch  $\mu$  als Symbol verwendet.

### 2.2.10 Die Elektronegativität

Ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer Atombindung das bindende Elektronenpaar an sich zu ziehen, ist die Elektronegativität  $x$ .

Die erste Elektronegativitätsskala wurde von Pauling aus Bindungsenergien abgeleitet. Die polare Bindung eines Moleküls AB kann durch die Mesomerie einer kovalenten und einer ionischen Grenzstruktur beschrieben werden.



Die Dissoziationsenergie eines Moleküls AB mit einer polaren Atombindung ist größer als der Mittelwert der Dissoziationsenergien der Moleküle A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> mit unpolaren Bindungen

$$D_{298}^{\circ}(\text{AB}) = \frac{1}{2}D_{298}^{\circ}(\text{A}_2) + \frac{1}{2}D_{298}^{\circ}(\text{B}_2) + \Delta$$

$\Delta$  hängt von der Bindungspolarität ab. Je polarer eine Bindung ist, je größer also der Anteil der ionischen Grenzstruktur ist, umso größer ist  $\Delta$ . In der Tabelle 2.17 sind als Beispiel die  $\Delta$ -Werte der Wasserstoffhalogenide angegeben.

Tabelle 2.17 Dissoziationsenergien in kJ/mol und Ionenbindungsanteil von Wasserstoffhalogeniden

AB	$D_{298}^{\circ}(\text{AB})$	$\frac{1}{2}D_{298}^{\circ}(\text{A}_2)$	$\frac{1}{2}D_{298}^{\circ}(\text{B}_2)$	$\Delta$	$\Delta x^*$	Ionenbindungsanteil in %
HF	570	218	79	270	1,9	43
HCl	432	218	121	92	0,9	17
HBr	366	218	96	53	0,7	13
HI	298	218	76	4	0,4	7

\* berechnet aus  $x$ -Werten der Tabelle 2.18.

Pauling postulierte, dass  $\Delta$  dem Quadrat der Elektronegativitätsdifferenz der Atome A und B proportional sei

$$\Delta = 96(x_{\text{A}} - x_{\text{B}})^2$$

Der Faktor 96 entsteht durch Umrechnung des  $\Delta$ -Wertes von kJ/mol in eV. Der  $x$ -Wert von Fluor wird willkürlich zu  $x_{\text{F}} = 4,0$  festgesetzt, aus den  $\Delta$ -Werten erhält man dann die  $x$ -Werte aller anderen Elemente (Tabelle 2.18).

Statt des arithmetischen Mittels wurde später das geometrische Mittel  $\sqrt{D_{298}^{\circ}(\text{A}_2) \cdot D_{298}^{\circ}(\text{B}_2)}$  verwendet.

Eine allgemein benutzte Elektronegativitätsskala wurde von Allred und Rochow abgeleitet (Tabelle 2.18). Die Elektronegativität wird der elektrostatischen Anziehungskraft  $F$  proportional gesetzt, die der Kern auf die Bindungselektronen ausübt. Die inneren Elektronen schirmen einen Teil der Kernladung  $Ze$  ab, im Abstand  $r$  wirkt auf die Elektronen die verminderte Kernladung  $Z_{\text{eff}}e$

$$F = \frac{Z_{\text{eff}}e^2}{r^2}$$

$$x \sim F \sim \frac{Z_{\text{eff}}}{r^2}$$

$$r = \text{Atomradius, } Z_{\text{eff}} = \text{effektive Kernladungszahl}$$

Die beste Anpassung an die Pauling-Skala erhält man mit der Beziehung

$$x = 3590 \frac{Z_{\text{eff}}}{r^2} + 0,744$$

$r$  ist in der Einheit pm einzusetzen.

Tabelle 2.18 Elektronegativitäten der Elemente  
(Pauling-Werte schwarz; Allred-Rochow-Werte rot)

## Hauptgruppen

H
2,1
2,2

Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
1,0	1,5	2,0	2,5	3,1	3,5	4,1
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
1,0	1,2	1,5	1,7	2,1	2,4	2,8
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
0,9	1,0	1,8	2,0	2,2	2,5	2,7
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
0,9	1,0	1,5	1,7	1,8	2,0	2,2
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi		
0,7	0,9	1,8	1,9	1,9		
0,9	1,0	1,4	1,6	1,7		

## Nebengruppen

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9	1,6
1,2	1,3	1,4	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,9
1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,4	1,3	1,4	1,5
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1,0	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9
1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4

## Lanthanoide

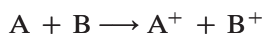
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

Die Abschirmung ist für die Elektronen einer Valenzschale vom Orbitaltyp abhängig:  $ns < np < nd < nf$ . Für die Elemente der 2. Periode haben die effektiven Kernladungen z. B. die folgenden Werte.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
2s	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
2p			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76

Eine andere Elektronegativitätsskala stammt von Mulliken. Er fand, dass die Elektronegativität eines Atoms der Differenz seiner Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität proportional ist. Dies bedeutet anschaulich, dass die Tendenz eines gebundenen Atoms, die Bindungselektronen an sich zu ziehen, umso größer ist, je größer die Fähigkeit des Atoms ist, sein eigenes Elektron festzuhalten und ein zusätzliches Elektron aufzunehmen (Definition des Vorzeichens von  $E_{ca}$  siehe S. 66).

Die Mulliken-Elektronegativität folgt aus der Überlegung, dass zwei Teilchen A und B die gleiche Elektronegativität haben müssen, wenn die Energieänderungen der Reaktionen



gleich sind. Es gilt daher

$$\begin{aligned} I(A) + E_{ca}(B) &= I(B) + E_{ca}(A) \\ I(A) - E_{ca}(A) &= I(B) - E_{ca}(B) \\ x(A) &= x(B) \end{aligned}$$

Die Elektronegativitäten nach Mulliken beziehen sich aber nicht auf den Grundzustand des Atoms, sondern auf seinen Valenzzustand (vgl. Abschn. 2.2.6). Mulliken-Elektronegativitäten sind **Orbital-Elektronegativitäten**. Man muss daher zu ihrer Berechnung die Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität dieser Orbitale kennen. Als Beispiel seien die Elektronegativitäten für die Orbitale der verschiedenen Valenzzustände des C-Atoms angegeben

Valenzzustand	Orbital	$x$	Valenzzustand	Orbital	$x$
$s^1 p^3$	s	4,84	$(sp^2)^3 \pi^1$	$sp^2$	2,75
	p	1,75		$\pi$	1,68
$(sp)^2 \pi^2$	sp	3,29	$(sp^3)^4$	$sp^3$	2,48
	$\pi$	1,69			

Die Elektronegativität wächst mit zunehmendem s-Charakter der Hybridorbitale. Die Elektronegativität der  $\sigma$ -Orbitale ist größer als die der  $\pi$ -Orbitale. In einer Mehrfachbindung kann also die Polarität der  $\sigma$ -Bindung anders als die der  $\pi$ -Bindung sein. Als Folge der unterschiedlichen Orbital-Elektronegativität ist z. B. im Brommethan  $CH_3Br$  ein Dipolmoment mit negativem Ladungsschwerpunkt am Brom vorhanden, während im Bromethin  $BrC \equiv CH$  ein Dipolmoment mit positivem

Ladungsschwerpunkt am Brom auftritt. Brom mit der Elektronegativität 2,7 kann vom  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff Elektronen an sich ziehen, während der  $sp$ -hybridisierte Kohlenstoff die Bindungselektronen vom Brom an sich zieht.

Die beste Anpassung der Elektronegativitäten von Mulliken an die Pauling-Werte erhält man mit der Beziehung

$$x = 0,168(I - E_{ca}) - 0,207$$

$I$  und  $E_{ca}$  der Valenzorbitale sind in eV einzusetzen. Sie sind nicht identisch mit den experimentell bestimmten  $I$ - und  $E_{ca}$ -Werten des Grundzustands der Atome.

Eine Skala mit absoluten Elektronegativitäten erhält man aus der Beziehung

$$x = \frac{I - E_{ca}}{2}$$

wenn man die Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten des Grundzustands der Atome in eV einsetzt (vgl. Abschn. 3.7.14).

Im PSE nimmt die Elektronegativität mit wachsender Ordnungszahl in den Hauptgruppen ab, in den Perioden zu. Die elektronegativsten Elemente sind also die Nichtmetalle der rechten oberen Ecke des PSE. Das elektronegativste Element ist Fluor. Die am wenigsten elektronegativen Elemente sind die Metalle der linken unteren Ecke des PSE (Abb. 2.52).

Aus der Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner kann man die Polarität einer Bindung abschätzen (Abb. 2.53). Je größer  $\Delta x$  ist, um so ionischer ist die

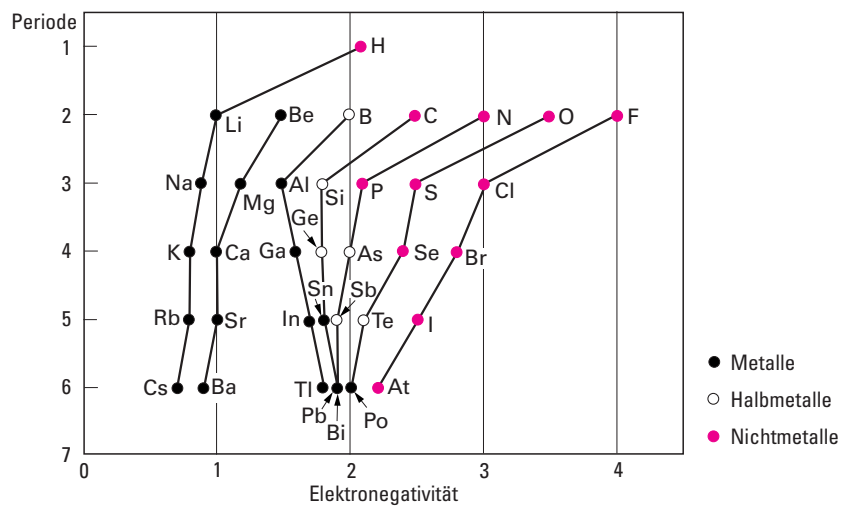


Abbildung 2.52 Elektronegativität der Hauptgruppenelemente. Mit steigender Ordnungszahl  $Z$  nimmt innerhalb der Perioden die Elektronegativität zu, innerhalb der Gruppen ab. Rechts oben im PSE stehen daher die Elemente mit ausgeprägtem Nichtmetallcharakter, links unten die typischen Metalle.



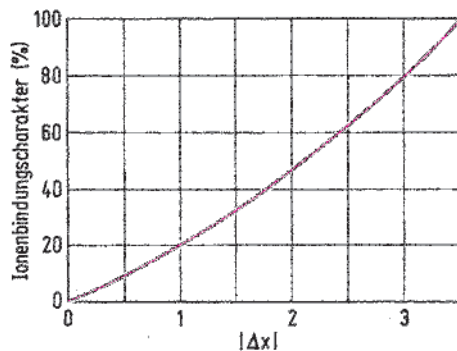


Abbildung 2.53 Beziehung zwischen dem prozentualen Ionenbindungscharakter und der Elektronegativitätsdifferenz. Die Kurve gehorcht der Beziehung:

$$\text{Ionenbindungscharakter (\%)} = 16|\Delta x| + 3,5|\Delta x|^2.$$

Bindung (vgl. Tabelle 2.17). Wenig polar ist z. B. die C—H-Bindung. H—Cl hat einen Ionenbindungsanteil von etwa 20 %. Aber auch bei den als Ionenkristalle beschriebenen Verbindungen wie CsCl, NaCl, BeO und CaF<sub>2</sub> ist die Bindung nicht rein ionisch, sie haben nur Ionenbindungsanteile zwischen 50 % und 80 %. In erster Näherung lassen sie sich aber befriedigend so beschreiben, als wäre nur eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen vorhanden.

Für den Kristalltyp und die charakteristischen physikalischen Eigenschaften einer Verbindung ist jedoch nicht nur der Bindungscharakter maßgebend. Bei den Fluoriden der Elemente der 2. Periode erfolgt ein kontinuierlicher Übergang von einer Ionenbindung zu einer kovalenten Bindung.

Verbindung	LiF	BeF <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	CF <sub>4</sub>	NF <sub>3</sub>	OF <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
Elektronegativitätsdifferenz	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Kristalltyp	Ionenkristall		Molekülkristall				
Aggregatzustand bei Raumtemperatur	fest		gasförmig				

LiF und BeF<sub>2</sub> sind hochschmelzende Ionenkristalle. BF<sub>3</sub> ist bei Zimmertemperatur ein Gas und bildet im festen Zustand kein Ionengitter, sondern ein Molekülgitter, obwohl die Elektronegativitätsdifferenz ebenso groß ist wie bei NaCl. Ursache für die sprunghafte Änderung der physikalischen Eigenschaften ist nicht die Änderung des Bindungscharakters, sondern die Änderung der Koordinationsverhältnisse. Von Li<sup>+</sup> über Be<sup>2+</sup> zu B<sup>3+</sup> ändern sich die Koordinationszahlen von 6 über 4 auf 3. Ein Raumgitter aus Ionen kann daher nur noch für BeF<sub>2</sub> mit den Koordinationszahlen 4:2 aufgebaut werden. BF<sub>3</sub> mit den Koordinationszahlen 3:1 bildet ein Molekülgitter mit isolierten BF<sub>3</sub>-Baugruppen.

## 2.2.11 Atomkristalle, Molekülkristalle

In einem Atomkristall sind die Gitterbausteine Atome, sie sind durch kovalente Bindungen dreidimensional verknüpft. Die Elemente der 4. Hauptgruppe, C, Si, Ge, Sn, kristallisieren in einem Atomgitter mit tetraedrischer Koordination der Atome. Nach der Kohlenstoffmodifikation Diamant wird dieser Gittertyp als **Diamant-Struktur** bezeichnet (Abb. 2.54a). In der Diamant-Struktur ist jedes Atom durch vier  $\sigma$ -Bindungen an seine Nachbaratome gebunden. Die Bindungen kommen durch Überlappung tetraedrisch ausgerichteter  $sp^3$ -Hybridorbitale zustande (2.54b). Die Koordinationszahl ist also durch die Zahl der Atombindungen festgelegt. Da die C—C-Bindungen sehr fest sind, ist Diamant eine hochschmelzende, sehr harte, elektrisch nichtleitende Substanz. Eng verwandt mit der Diamant-Struktur ist die **Zinkblende-Struktur** (Abb. 2.55). In einem Atomgitter mit Zinkblende-Struktur kristallisieren

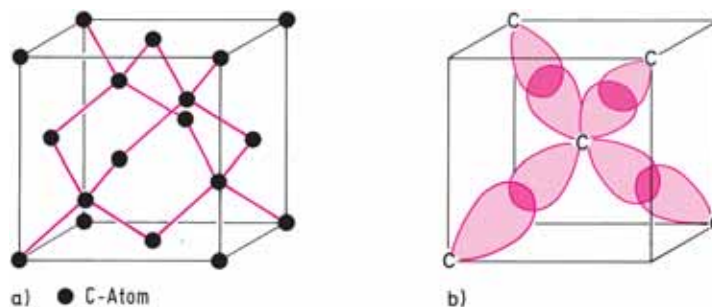


Abbildung 2.54 a) Diamant-Struktur. Jedes C-Atom ist von vier C-Atomen tetraedrisch umgeben.

b) Jedes C-Atom ist durch vier  $\sigma$ -Bindungen an Nachbaratome gebunden. Die C—C-Bindungen kommen durch Überlappung tetraedrisch ausgerichteter  $sp^3$ -Hybridorbitale zustande.

nationszahl ist also durch die Zahl der Atombindungen festgelegt. Da die C—C-Bindungen sehr fest sind, ist Diamant eine hochschmelzende, sehr harte, elektrisch nichtleitende Substanz. Eng verwandt mit der Diamant-Struktur ist die **Zinkblende-Struktur** (Abb. 2.55). In einem Atomgitter mit Zinkblende-Struktur kristallisieren

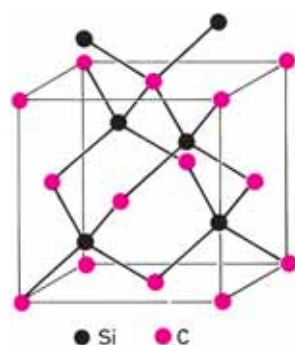
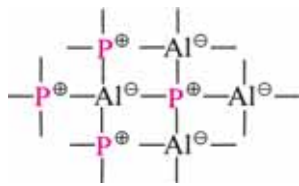


Abbildung 2.55 Zinkblende-Struktur. Jedes Si-Atom ist tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben, ebenso jedes C-Atom von vier Si-Atomen. Die Bindungen entstehen durch Überlappung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen.

SiC	BN	AlSb	BeS	ZnS	CuCl
	BP	GaP	BeSe	ZnSe	CuBr
	BAAs	GaAs	BeTe	ZnTe	CuI
	AlP	GaSb			AgI
	AlAs				

In diesen Verbindungen ist die Summe der Valenzelektronen beider Atome acht. Jedes Atom ist wie im Diamant durch vier  $sp^3$ -Hybridorbitale an die Nachbaratome gebunden. Im zweidimensionalen Bild lassen sich die Bindungsverhältnisse folgendermaßen darstellen:



Die gleichen Koordinationen wie die Zinkblende-Struktur besitzt die **Wurtzit-Struktur**. Beide unterscheiden sich nur in der Schichtenfolge (Abb. 2.56). In der Wurtzit-Struktur kristallisieren

SiC	AlN	BeO	ZnSe	AgI
	GaN	MgTe	ZnTe	
	InN	MnS	CdS	
		ZnO	CdSe	
		ZnS		

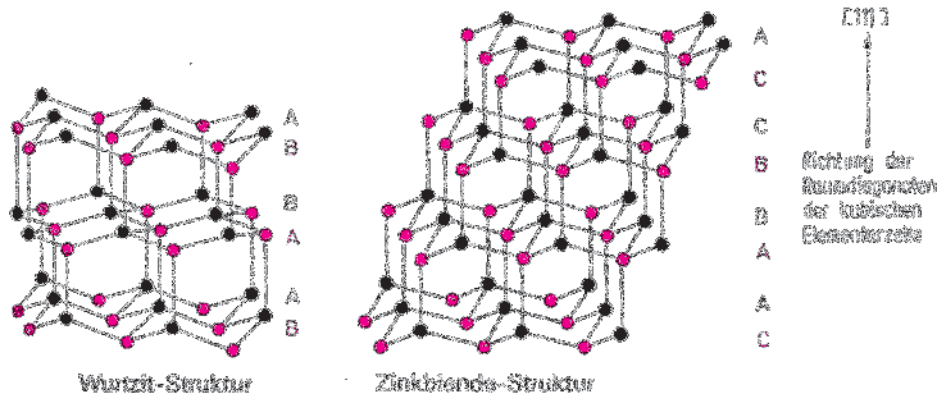


Abbildung 2.56 Vergleich zwischen der Zinkblende- und der Wurtzit-Struktur. In der Wurtzit-Struktur ist – wie in der Zinkblende-Struktur – jede Atomsorte von der anderen tetraedrisch umgeben. In der Wurtzit-Struktur ist die Schichtenfolge jeder Atomsorte ABAB ..., in der Zinkblende-Struktur ABCABC ... In der Wurtzit-Struktur liegt eine hexagonale Packung, in der Zinkblende-Struktur eine kubische Packung vor (vgl. S. 170). Viele Strukturbeziehungen haben ihre Ursache in diesen beiden Packungstypen.

Bei Verbindungen mit kleinen und elektronegativen Anionen ist die Wurtzit-Struktur gegenüber der Zinkblende-Struktur bevorzugt. Die Ähnlichkeit beider Strukturen zeigt sich auch darin, dass einige Verbindungen in beiden Strukturen auftreten, z. B. SiC, ZnS, CdS und AgI.

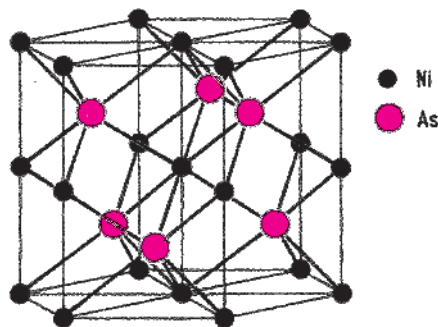
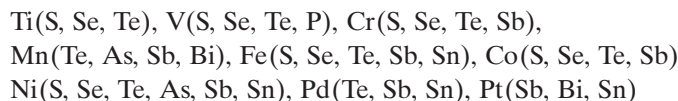


Abbildung 2.57 Die Nickelarsenid-Struktur. Die Ni-Atome haben 6 oktaedrisch angeordnete As-Nachbarn, die As-Atome sind von 6 Ni-Atomen in Form eines trigonalen Prismas umgeben. Die Ni-Atome haben außerdem längs der vertikalen Achsen zwei Ni-Nachbarn. Zusätzlich zu den kovalenten Bindungen treten daher auch Metall-Metall-Bindungsanteile auf.

Weit verbreitet ist die **Nickelarsenid-Struktur** (Abb. 2.57). Sie tritt bei AB-Verbindungen aus Übergangsmetallen mit den Nichtmetallen S, Se, P, den Halbmetallen Te, As, Sb und auch den Hauptgruppenmetallen Bi, Sn auf. In der Nickelarsenid-Struktur kristallisieren



Die Übergangsmetallatome A sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Neben den kovalenten Bindungen A—B zwischen den Metallatomen A und den Nichtmetallatomen B sind auch metallische Bindungen A—A zwischen den Metallatomen vorhanden.

Bleiben in der Nickelarsenid-Struktur Metallgitterplätze unbesetzt, entstehen nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen und es erfolgt ein Übergang zur Cadmiumiodid-Struktur (Abb. 2.59). Ein lückenloser Übergang wird im System  $\text{CoTe—CoTe}_2$  gefunden.

Kovalente Bindungen sind gerichtet, ihre Wirkung beschränkt sich auf die Atome, die durch gemeinsame Elektronenpaare aneinander gebunden sind. In Molekülen sind daher die Atome bindungsmäßig abgesättigt. Zwischen den Molekülen können keine Atombindungen gebildet werden. Molekülkristalle sind aus Molekülen aufgebaut, zwischen denen nur schwache zwischenmolekulare Bindungskräfte existieren. Molekülkristalle haben daher niedrige Schmelzpunkte und sind meist weich. Molekülkristalle

sind Nichtleiter. Die Natur der zwischenmolekularen Bindungskräfte, der van der Waals-Kräfte, wird in Abschn. 2.3 näher besprochen.

Abb. 2.58 zeigt als Beispiel das Molekülgitter von  $\text{CO}_2$ . Innerhalb der  $\text{CO}_2$ -Moleküle sind starke Atombindungen vorhanden, zwischen den  $\text{CO}_2$ -Molekülen nur schwache Anziehungskräfte. Festes  $\text{CO}_2$  sublimiert daher schon bei  $-78^\circ\text{C}$ . Dabei verlassen  $\text{CO}_2$ -Moleküle die Oberfläche des Kristalls und bilden ein Gas aus  $\text{CO}_2$ -Molekülen.

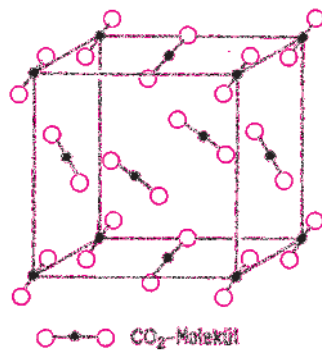


Abbildung 2.58 Molekülgitter von  $\text{CO}_2$ . Zwischen den  $\text{CO}_2$ -Molekülen sind nur schwache zwischenmolekulare Bindungskräfte vorhanden, während innerhalb der  $\text{CO}_2$ -Moleküle starke Atombindungen auftreten.

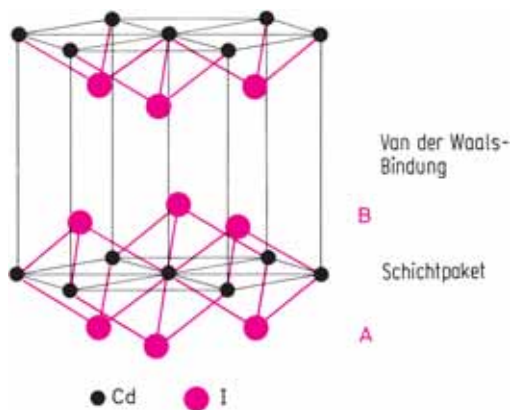


Abbildung 2.59 Die Cadmiumiodid-Struktur.

Die Struktur besteht aus übereinander gestapelten Schichtpaketen .. ICdI ... ICdI ... Innerhalb der Schichten existieren kovalente Bindungen mit Ionenbildungsanteilen. Die Cd-Atome sind oktaedrisch koordiniert. Die Schichtpakete werden nur durch schwache van der Waals-Kräfte aneinander gebunden. Die Anionenschichten treten in der Schichtenfolge ABAB ... auf (hexagonal dicht gepackt; vgl. S. 170). Die Cadmiumiodid-Struktur entsteht aus der Nickelarsenid-Struktur, wenn jede zweite Metallschicht unbesetzt bleibt.

Sind Atome durch kovalente Bindungen eindimensional verknüpft, entstehen **Kettenstrukturen**. Innerhalb der Ketten sind starke Atombindungen vorhanden, zwischen den Ketten schwache van der Waals-Kräfte. Sind Atome durch kovalente Bindungen zweidimensional verknüpft, entstehen **Schichtstrukturen**. Die Schichten sind durch schwache van der Waals-Kräfte aneinander gebunden. Beispiele sind die Elemente der 16. und 15. Gruppe (vgl. Abb. 4.14 und Abb. 4.20).

Von den  $AB_2$ -Verbindungen kristallisieren überwiegend nur die Fluoride und die Oxide in Ionenstrukturen. Die meisten anderen Halogenide sowie viele Chalkogenide  $AB_2$  kristallisieren in der **Cadmiumiodid-Struktur** bzw. in der **Cadmiumchlorid-Struktur**. Beide Strukturen sind Schichtstrukturen, die aus Schichtpaketen BAB ... BAB ... aufgebaut sind (Abb. 2.59). Innerhalb der Schichtpakete sind polare kovalente Bindungen vorhanden, zwischen den Schichtpaketen nur schwache van der Waals-Bindungen. Die Kristalle sind daher parallel zu den Schichten gut spaltbar.

In der Cadmiumiodid- und der Cadmiumchlorid-Struktur kristallisieren:

	Cadmiumiodid-Struktur	Cadmiumchlorid-Struktur
B	A	A
Cl	–	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd
Br	Mg, Mn, Fe, Co	Ni, Zn, Cd
I	Mg, Ca, Tl, Pb, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Cd	Ni
S	Sn, Ti, Zr, Pt	–
Se	Ti, Zr	Ta
Te	Ti, Pt	–

Beide Strukturen unterscheiden sich in der Stapelung der Schichtpakete. In der Cadmiumiodid-Struktur liegen die Schichtpakete genau übereinander (Abb. 2.59). In der Cadmiumchlorid-Struktur sind sie gegeneinander verschoben und erst das 4. Schichtpaket liegt genau über dem ersten. Die Cadmiumchlorid-Struktur wird überwiegend bei den ionogeneren  $AB_2$ -Verbindungen, den Chloriden, gefunden.

### 2.2.12 Molekülorbitaltheorie

Die Valenzbindungstheorie geht von einzelnen Atomen aus, berücksichtigt die Wechselwirkung der Atome bei ihrer Annäherung und erklärt die Bindung durch die Überlappung bestimmter dafür geeigneter Atomorbitale.

Die Molekülorbitaltheorie (Mulliken und Hund 1928) geht von einem einheitlichen Elektronensystem des Moleküls aus. Die Elektronen halten sich nicht in Atomorbitalen auf, die zu bestimmten Kernen gehören, sondern in Molekülorbitalen, die sich über das ganze Molekül erstrecken und die sich im Feld mehrerer Kerne befinden.

Hält sich ein Elektron gerade in der Nähe *eines* Kernes auf, so wird es von den anderen Kernen wenig beeinflusst werden. Bei Vernachlässigung dieses Einflusses verhält sich das Elektron so, als ob es sich in einem Atomorbital des Kerns befände.

Das Molekülorbital in der Nähe des Kerns ist näherungsweise gleich einem Atomorbital. In der Nähe des Kerns A z. B. ähnelt das Molekülorbital dem Atomorbital  $\psi_A$ . Entsprechend ähnelt das Molekülorbital in der Nähe des Kerns B dem Atomorbital  $\psi_B$ . Das Molekülorbital hat also sowohl charakteristische Eigenschaften von  $\psi_A$  als auch von  $\psi_B$ , es wird daher durch eine Linearkombination beider angenähert. **Molekülorbitale sind in der einfachsten Näherung Linearkombinationen von Atomorbitalen.** Man nennt diese Methode, Molekülorbitale aufzufinden, abgekürzt LCAO-Näherung (linear combination of atomic orbitals).

Die Ermittlung der Molekülorbitale für das Wasserstoffmolekül  $H_2$  ist anschaulich in der Abb. 2.60 dargestellt. Die 1s-Orbitale der beiden H-Atome kann man auf zwei

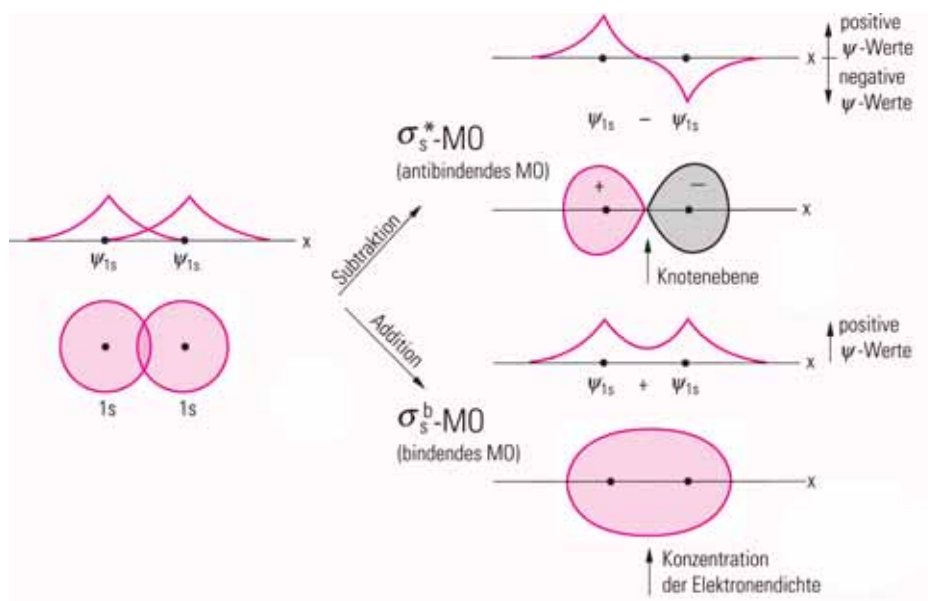


Abbildung 2.60 Linearkombination von 1s-Atomorbitalen zu Molekülorbitalen. Dargestellt ist sowohl der Verlauf der Wellenfunktion  $\psi$  als auch die räumliche Form der Elektronenwolken der Molekülorbitale. Beide MOs besitzen  $\sigma$ -Symmetrie, d. h. sie sind rotationssymmetrisch in Bezug auf die  $x$ -Achse.

Arten miteinander kombinieren. Die erste Linearkombination ist eine Addition. Sie führt zu einem Molekülorbital, in dem die Elektronendichte zwischen den Kernen der Wasserstoffatome konzentriert ist. Dadurch kommt es zu einer starken Anziehung zwischen den Kernen und den Elektronen. Man nennt dieses Molekülorbital daher **bindendes MO**. Elektronen in diesem MO haben eine niedrigere Energie als in den 1s-Atomorbitalen (Abb. 2.61).

Die Subtraktion der 1s-Atomorbitale führt zu einem MO mit einer Knotenebene zwischen den Kernen. Die Elektronen halten sich bevorzugt außerhalb des Überlap-

pungsbereiches auf, das Energieniveau des Molekülorbitals liegt über denen der 1s-Atomorbitale. Dieses MO nennt man daher **antibindendes MO**. Antibindende Molekülorbitale werden mit einem \* bezeichnet.

Die Linearkombination der Wellenfunktion  $\psi_A$  des H-Atoms mit der Wellenfunktion  $\psi_B$  des H-Atoms ergibt die angenäherten Molekülfunktionen

$$\begin{aligned}\psi^b &= N^b (\psi_A + \psi_B) \\ \psi^* &= N^* (\psi_A - \psi_B)\end{aligned}$$

mit den Normierungsfaktoren  $N^b$  und  $N^*$ .

Durch Einsetzen dieser Wellenfunktionen in die Schrödinger-Gleichung erhält man für die Energie der Molekülorbitale (bei Vernachlässigung des Überlappungsintegrals, was für eine qualitative Diskussion statthaft ist, da dies nur für die Normierungskonstante zu einem kleinen Fehler führt)

$$\begin{aligned}E^b &= q_A + \beta \\ E^* &= q_B - \beta\end{aligned}$$

$q_A$  wird **Coulombintegral** genannt, es ist die Energie, die erforderlich ist, ein Elektron aus dem Valenzorbital  $\psi_A$  des Atoms A, das sich im Feld beider Kerne und des anderen Elektrons befindet, zu entfernen. Daher wird es manchmal Valenzionisierungspotential genannt. Es ist nicht identisch mit der Energie des Elektrons im isolierten  $H_A$ -Atom. Da das Elektron im Valenzorbital  $\psi_A$  aber überwiegend vom Kern A und nur wenig vom Kern B beeinflusst wird, ist  $q_A$  von der Orbitalenergie des isolierten  $H_A$ -Atoms nicht sehr verschieden. Entsprechendes gilt für  $q_B$ .

$\beta$  wird **Resonanzintegral** oder Austauschintegral genannt. Es ist die für die Stabilisierung oder Destabilisierung eines Molekülorbitals entscheidende Größe und ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Wellenfunktionen  $\psi_A$  und  $\psi_B$ .  $\beta$  hat ein negatives Vorzeichen. Sind die Atome A und B identisch, ist  $q_A = q_B$  und man erhält

$$\begin{aligned}E^b &= q + \beta \\ E^* &= q - \beta\end{aligned}$$

Daraus resultiert das in der Abb. 2.61 dargestellte Energieniveaudiagramm des  $H_2$ -Moleküls.

Berücksichtigt man allerdings das Überlappungsintegral, dann ist beim  $H_2$ -Molekül die Aufspaltung in das bindende und das antibindende Molekülorbital nicht mehr symmetrisch. Das antibindende Molekülorbital  $\sigma^*$  wird stärker angehoben, als das bindende Molekülorbital  $\sigma^b$  abgesenkt wird.

Die Besetzung der Molekülorbitale mit den Elektronen des Moleküls erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Hund'schen Regel. Aufgrund des Pauli-Verbots kann jedes MO nur mit zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt werden. Das  $H_2$ -Molekül besitzt zwei Elektronen. Sie besetzen das energieärmere bindende MO (Abb. 2.61). Die Elektronenkonfiguration ist  $(\sigma^b)^2$ . Es existiert also im  $H_2$ -Molekül ein bindendes Elektronenpaar mit antiparallelen Spins in einem Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie. Die Ergebnisse der MO-Theorie und der VB-Theorie sind äquivalent: Im  $H_2$ -Molekül existiert eine  $\sigma$ -Bindung, die durch ein gemeinsames, zum ge-



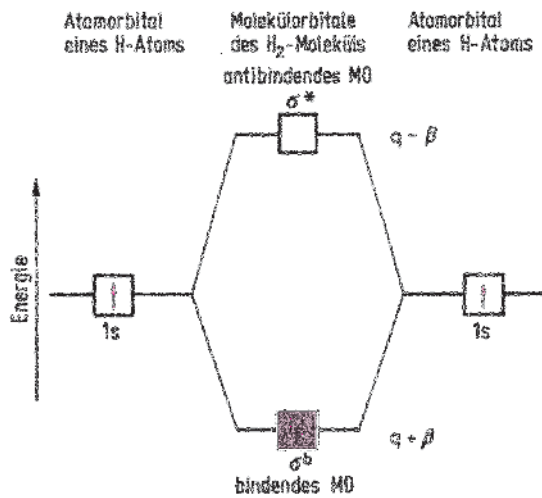


Abbildung 2.61 Energieniveaudiagramm des  $\text{H}_2$ -Moleküls. Durch Linearkombination der  $1s$ -Orbitale der H-Atome entstehen ein bindendes und ein antibindendes MO. Im Grundzustand besetzen die beiden Elektronen des  $\text{H}_2$ -Moleküls das  $\sigma^b$ -MO. Dies entspricht einer  $\sigma$ -Bindung.

samten Molekül gehörendes Elektronenpaar zustande kommt (vgl. Abschn. 2.2.5). Mit beiden Theorien kann die Bindungsenergie richtig berechnet werden.

Das Energieniveaudiagramm der Abb. 2.61 erklärt, warum ein Molekül  $\text{He}_2$  nicht existiert. Da sowohl das bindende als auch das antibindende Molekülorbital mit je zwei Elektronen besetzt sein müssten, resultiert keine Bindungsenergie. Bei den Molekülen  $\text{H}_2^+$  und  $\text{He}_2^+$  mit drei Elektronen hingegen tritt eine Bindungsenergie auf, sie sind existent (vgl. Tabelle 2.19).

Bei den Elementen der zweiten Periode müssen außer den s-Orbitalen auch die p-Orbitale berücksichtigt werden. **Es lassen sich nicht beliebige Atomorbitale zu Mo-**

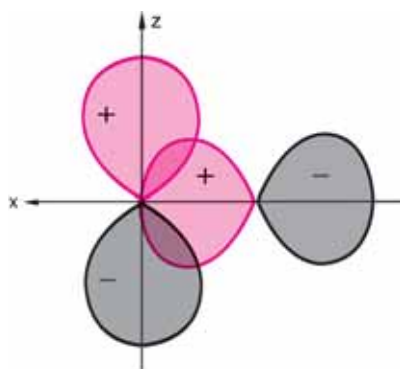


Abbildung 2.62 Die Kombination eines  $p_z$ - und eines  $p_x$ -Orbitals ergibt kein MO. Die Gesamtüberlappung ist null.

lekulorbitalen kombinieren, sondern nur Atomorbitale vergleichbarer Energie und gleicher Symmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse. Die Kombination eines  $p_x$ -Orbitals mit einem  $p_z$ -Orbital z. B. ergibt kein MO, die Gesamtüberlappung ist null, es tritt keine bindende Wirkung auf (Abb. 2.62). Weitere Beispiele zeigt Abb. 2.27. Die möglichen Linearkombinationen zweier p-Atomorbitale sind in der Abb. 2.63 dargestellt. Es entstehen zwei Gruppen von Molekülorbitalen, die sich in der Symmetrie ihrer Elektronenwolken unterscheiden.

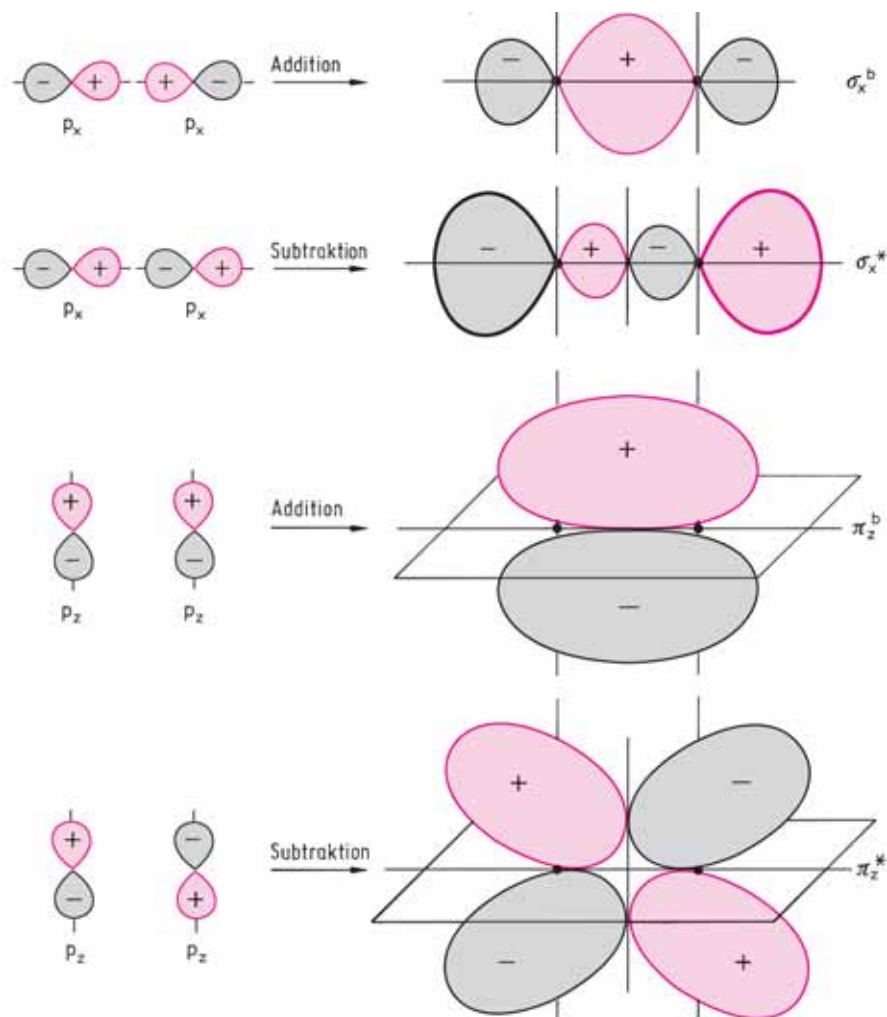


Abbildung 2.63 Bildung von Molekülorbitalen aus p-Atomorbitalen. Nur die  $\sigma$ -MOs sind rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse. Die durch Linearkombination der  $p_z$ -Orbitale gebildeten  $\pi_z^b$ - und  $\pi_z^*$ -MOs sind den  $\pi_y^b$ - und  $\pi_y^*$ -MOs äquivalent und bilden mit diesen Winkel von  $90^\circ$ . Bei den bindenden MOs ist die Elektronendichte zwischen den Kernen erhöht, bei den antibindenden MOs sind zwischen den Kernen Knotenflächen vorhanden.

Bei den aus  $p_x$ -Orbitalen gebildeten Molekülorbitalen ist die Symmetrie ebenso wie bei den aus  $s$ -Orbitalen gebildeten MOs rotationssymmetrisch in Bezug auf die Kernverbindungsachse des Moleküls. Als Kernverbindungsachse ist die  $x$ -Achse gewählt. Wegen der gleichen Symmetrie werden diese MOs gemeinsam als  $\sigma$ -Molekülorbitale bezeichnet. Die Linearkombination der  $p_y$ - und der  $p_z$ -Atomorbitale führt zu einem anderen MO-Typ. Die Ladungswolken sind nicht mehr rotationssymmetrisch zur  $x$ -Achse. Diese MOs werden  $\pi$ -Molekülorbitale genannt.

Bei allen Linearkombinationen führt die Addition zu den stabilen, bindenden Molekülorbitalen, bei denen die Elektronendichte zwischen den Kernen konzentriert ist. Die  $\pi_y$ - und  $\pi_z$ -Molekülorbitale haben Ladungswolken gleicher Gestalt, die nur um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Bei der Bildung der bindenden  $\pi_y^b$ - und  $\pi_z^b$ -MOs erfolgt daher dieselbe Energieerniedrigung, bei der Bildung der antibindenden  $\pi_y^*$ - und  $\pi_z^*$ -MOs dieselbe Energieerhöhung.

In den Abb. 2.64 und 2.65 sind die Energieniveaudiagramme für die Moleküle  $F_2$  und  $O_2$  dargestellt. Da beim Fluor und beim Sauerstoff die Energiedifferenz zwischen den  $2s$ - und den  $2p$ -Atomorbitalen groß ist, erfolgt keine Wechselwirkung zwischen den  $2s$ - und  $2p_x$ -Orbitalen. Die  $2s$ -Orbitale kombinieren daher nur miteinander zu den  $\sigma_s^b$ - und  $\sigma_s^*$ -MOs und die  $2p_x$ -Orbitale miteinander zu den  $\sigma_x^b$ - und  $\sigma_x^*$ -MOs. Bei gleichem Kernabstand und gleicher Orbitalenergie ist die Überlappung

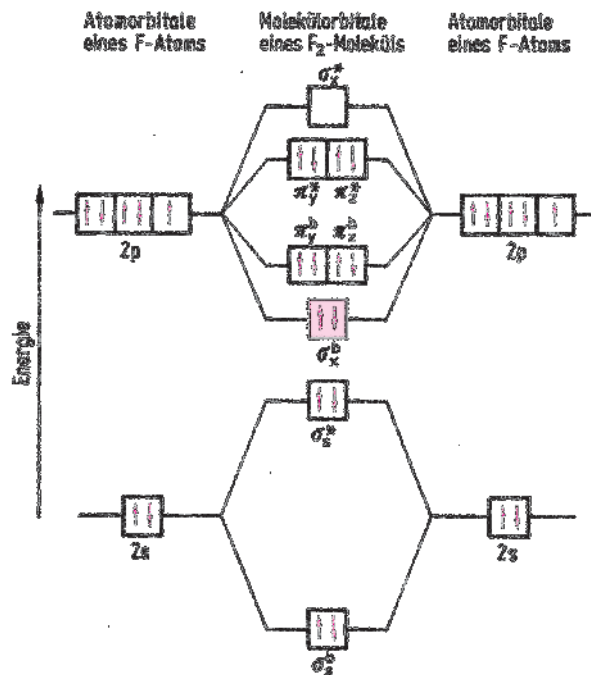


Abbildung 2.64 Energieniveaudiagramm für das  $F_2$ -Molekül. Ein Energiegewinn entsteht nur durch die Besetzung des  $\sigma_x^b$ -MOs, das aus den  $p_x$ -Orbitalen gebildet wird.

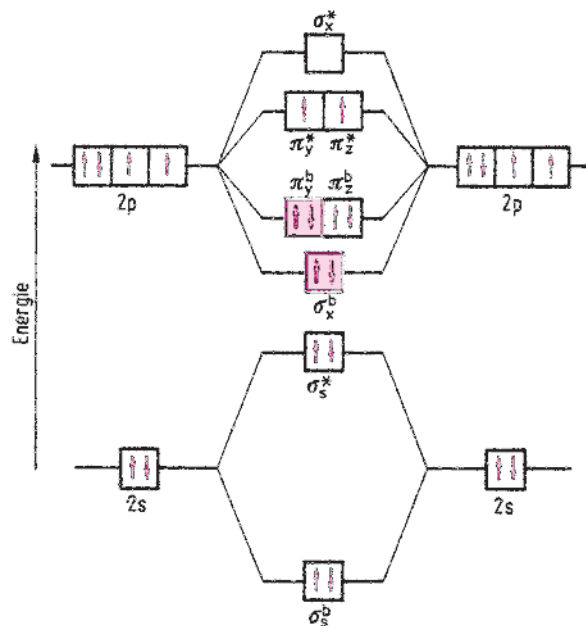
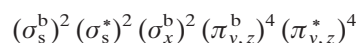


Abbildung 2.65 Energieniveaudiagramm für das  $\text{O}_2$ -Molekül. Bindungsenergie entsteht durch die Besetzung des  $\sigma_x^b$ - und eines  $\pi^b$ -Orbitals. Die ungepaarten Elektronen im  $\pi_y^*$ - und  $\pi_z^*$ -MO sind für den Paramagnetismus des  $\text{O}_2$ -Moleküls verantwortlich.

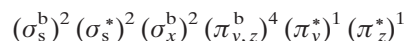
zweier  $\sigma$ -Orbitale stärker als die zweier  $\pi$ -Orbitale, das  $\sigma_x^b$ -MO ist daher stabiler als die entarteten  $\pi_{y,z}^b$ -MOs.

Die 14 Valenzelektronen des  $\text{F}_2$ -Moleküls besetzen die 7 energieärmsten Molekülorbitale.  $\text{F}_2$  hat die Elektronenkonfiguration



Die Bindungsenergie entsteht durch die Besetzung des  $\sigma_x^b$ -Molekülorbitals. In Übereinstimmung mit der Valenzbindungstheorie gibt es eine  $\sigma$ -Bindung.

Das  $\text{O}_2$ -Molekül hat die Elektronenkonfiguration



Die Bindungsenergie entsteht durch die Besetzung des  $\sigma_x^b$ - und eines  $\pi^b$ -Molekülorbitals. Die Elektronen im  $\pi_y^*$ - und im  $\pi_z^*$ -MO haben aufgrund der Hund'schen Regel den gleichen Spin. Substanzen mit ungepaarten Elektronen sind paramagnetisch. Die im Abschn. 2.2.7 verwendete Lewis-Formel  $\overline{\text{O}}=\overline{\text{O}}$  beschreibt nicht das  $\text{O}_2$ -Molekül im paramagnetischen Grundzustand, sondern einen diamagnetischen angeregten Zustand (s. Abschn. 4.5.3 und 2.2.13 Dreielektronenbindung).

Bei kleinen Energiedifferenzen  $2s - 2p$  tritt eine Wechselwirkung zwischen den  $2s$ - und den  $2p$ -Orbitalen auf. Die  $\sigma^b$ - und  $\sigma^*$ -MOs besitzen jetzt keinen reinen s- oder p-Charakter mehr, sondern sind s-p-Hybridorbitale. Die Hybridisierung führt zu einer Stabilisierung der  $\sigma_s$ -MOs und zu einer Destabilisierung der  $\sigma_x$ -MOs, dadurch wer-

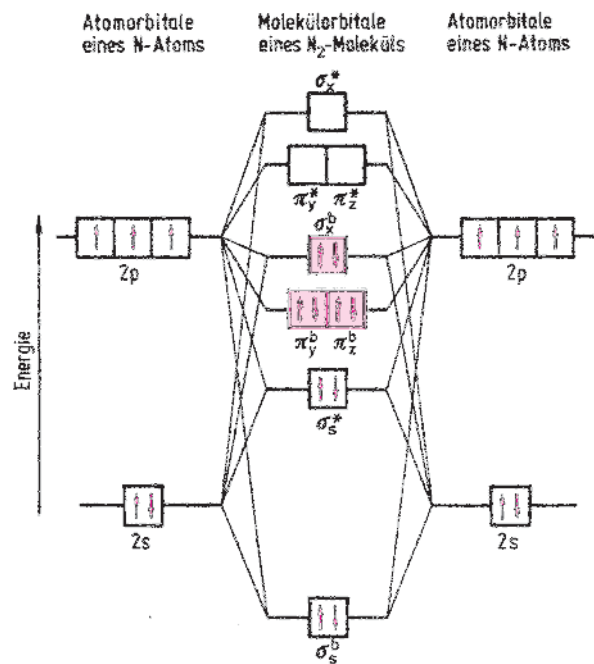


Abbildung 2.66 Energieniveauschema des  $N_2$ -Moleküls. Die Besetzung der MOs zeigt, dass im  $N_2$ -Molekül eine  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen existieren. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen den  $2s$ - und den  $2p_x$ -Orbitalen sind das  $\pi_y^b$ - und das  $\pi_z^b$ -MO stabiler als das  $\sigma_x^b$ -MO.

den die  $\pi_{y,z}^b$ -MOs stabiler als das  $\sigma_x^b$ -MO. Die Energiedifferenz  $2s - 2p$  nimmt vom Neonatom zum Boratom von 25 eV auf 3 eV ab. Für das  $N_2$ -Molekül erhält man daher das unter Berücksichtigung der  $2s$ - $2p$ -Wechselwirkung aufgestellte Energieniveaudiagramm der Abb. 2.66. Die Elektronenkonfiguration ist

$$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{y,z}^b)^4 (\sigma_x^b)^2$$

Im  $N_2$ -Molekül gibt es in Übereinstimmung mit der VB-Theorie eine  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen.

Das Energieniveauschema der Abb. 2.66 gilt auch für die Moleküle  $C_2$  und  $B_2$ .  $C_2$  existiert im Dampfzustand, ist diamagnetisch und enthält eine Doppelbindung, die aus zwei  $\pi$ -Bindungen besteht (vgl. Abschn. 2.2.7). Die Elektronenkonfiguration ist also

$$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_y^b)^2 (\pi_z^b)^2$$

$B_2$  ist paramagnetisch und besitzt zwei ungepaarte Elektronen, entsprechend der Elektronenkonfiguration

$$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_y^b)^1 (\pi_z^b)^1$$

Als **Bindungsordnung** wird für Moleküle mit Zweizentrenbindungen definiert:

Bindungsordnung = (Anzahl der Elektronen in bindenden MOs – Anzahl der Elektronen in antibindenden MOs)/2

In der Tabelle 2.19 sind die Bindungsordnung und einige Bindungseigenschaften für **homonukleare zweiatomige Moleküle** angegeben. Bei den Elementen jeder Periode nimmt mit wachsender Bindungsordnung die Bindungsenergie zu, der Kernabstand ab.

Tabelle 2.19 Bindungseigenschaften einiger zweiatomiger Moleküle

Molekül oder Ion	Anzahl der Valenzelektronen	Bindungsordnung	Dissoziationsenergie in $\text{kJ mol}^{-1}$	Kernabstand in pm
$\text{H}_2^+$	1	0,5	256	106
$\text{H}_2$	2	1	436	74
$\text{He}_2^+$	3	0,5	$\approx 300$	108
$\text{He}_2$	4	0	0	—
$\text{Li}_2$	2	1	110	267
$\text{Be}_2$	4	$> 0^*$	10	245
$\text{B}_2$	6	1	297	159
$\text{C}_2$	8	2	610	131
$\text{N}_2$	10	3	945	110
$\text{O}_2$	12	2	498	121
$\text{F}_2$	14	1	159	142
$\text{Ne}_2$	16	0	0	—

\* Durch Mischung der leeren p-Orbitale mit den gefüllten  $\sigma_s^*$ - und  $\sigma_s^b$ -Niveaus wird ersteres weniger antibindend und letzteres stärker bindend (vgl. Abb. 2.66). So kommt trotz Wechselwirkung von zwei gefüllten  $s^2$ -Unterschalen eine schwache Bindung zustande.

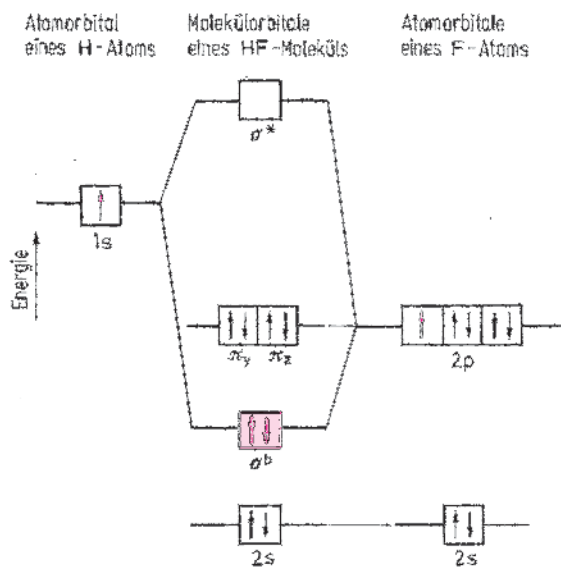


Abbildung 2.67 Energieniveaudiagramm des HF-Moleküls. Das aus dem H-1s-Orbital und dem F-2p<sub>x</sub>-Orbital gebildete MO ähnelt in Energie und Ladungsverteilung einem F-2p<sub>x</sub>-Orbital, die Bindung ist polar. Die 2s-,  $\pi_y$ - und  $\pi_z$ -Elektronenpaare sind nichtbindend.

Bei **heteronuklearen zweiatomigen Molekülen AB** sind nicht nur die Symmetrien der Valenzorbitale der beiden Atome A und B zu berücksichtigen, sondern auch ihre relativen Energien. Näherungsweise kann man dazu die Ionisierungsenergien benutzen. Die genauen relativen Energien im MO-Energieniveaudiagramm erhält man aus den Valenzionisierungspotentialen (vgl. S. 140).

Ein einfaches Beispiel ist **HF**. Die 1. Ionisierungsenergie von H beträgt 13,6 eV, die von F 17,4 eV. Die 2p-Orbitale von F sind also stabiler als das 1s-Orbital von H. Die günstigste Energie für eine Wechselwirkung mit dem 1s-Orbital des H-Atoms besitzen die 2p-Orbitale des F-Atoms, die Wechselwirkung mit dem 2s-Orbital des F-Atoms bleibt unberücksichtigt. Aber nur das  $p_x$ -Orbital besitzt die für eine Linearkombination geeignete Symmetrie. Das  $p_y$ - und das  $p_z$ -Orbital sind  $\pi$ -Orbitale, deren Kombination mit dem 1s-Orbital die Gesamtüberlappung null ergibt (vgl. Abb. 2.28). Die Linearkombination des 1s-Orbitals mit dem F-2 $p_x$ -Orbital ergibt das bindende  $\sigma^b$ -MO und das antibindende  $\sigma^*$ -MO. Das Energieniveaudiagramm der Abb. 2.67

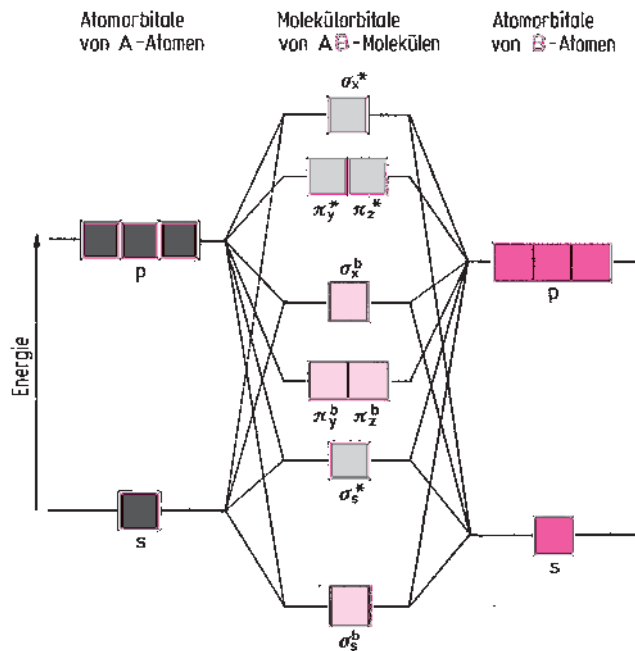


Abbildung 2.68 Energieniveaudiagramm eines AB-Moleküls, in dem B elektronegativer ist als A. Das Diagramm entspricht dem in der Abbildung 2.66 dargestellten Energieschema eines homonuklearen Moleküls AA. Der Vergleich zeigt die Wirkung einer zunehmenden Elektronegativitätsdifferenz: die bindenden MOs werden den B-Atomorbitalen immer ähnlicher, die antibindenden MOs den A-Atomorbitalen.

In der Linearkombination

$$\begin{aligned}\psi^b &= a\psi_A + b\psi_B \\ \psi^* &= b\psi_A - a\psi_B\end{aligned}$$

wird der unterschiedliche Anteil der Atomorbitale bei der Bildung der Molekülorbitale durch die Parameter  $a$  und  $b$  berücksichtigt. Wenn B elektronegativer als A ist, dann ist  $b > a$ . Für die Grenzfälle gilt: unpolare Bindung  $a = b$ ; Ionenbindung  $b = 1, a = 0$ .

zeigt, dass das bindende MO mehr dem 2p-Orbital des F-Atoms, das antibindende MO mehr dem 1s-Orbital des H-Atoms ähnelt. Die beiden Bindungselektronen sind mehr beim Kern des F-Atoms lokalisiert als beim Kern des H-Atoms. Die kovalente Bindung ist nicht mehr symmetrisch, sondern es ist eine polare Atombindung mit der Ladungsverteilung  $H^{\delta+} F^{\delta-}$  vorhanden. Der Ionenbindungscharakter beträgt 43 % (vgl. Tabelle 2.17). Die Polarität der Bindung ist also von der Energiedifferenz der zu kombinierenden Orbitale abhängig. Wird sie kleiner, nimmt die Polarität ab und wir erhalten schließlich den Grenzfall der unpolaren Atombindung. Nimmt die Energiedifferenz weiter zu, erreicht man den Grenzfall der Ionenbindung, die beiden Bindungselektronen befinden sich in einem 2p<sub>x</sub>-Orbital eines Fluoratoms. Dieser Grenzfall ist z. B. nahezu in KF erreicht.

Für den allgemeinen Fall zweiatomiger heteronuklearer Moleküle AB erhält man das in der Abb. 2.68 dargestellte Energieniveaudiagramm. Die **Linearkombination der Atomorbitale führt zu Molekülorbitalen, bei denen die bindenden MOs mehr den Charakter der Orbitale der elektronegativen B-Atome besitzen, während die antibindenden MOs mehr den Orbitalen der A-Atome ähneln** (vgl. Abb. 2.69).

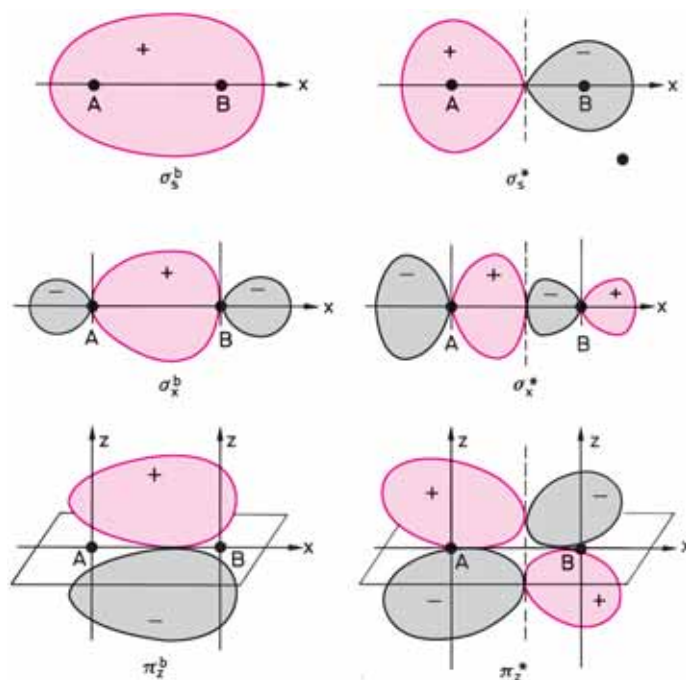
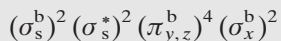


Abbildung 2.69 Molekülorbitale eines Moleküls AB. B ist das elektronegativere Atom. Die bindenden MOs ähneln mehr den Orbitalen der B-Atome, die antibindenden MOs denen der A-Atome. Die  $\pi_y$ -Orbitale sind den  $\pi_z$ -Orbitalen äquivalent.



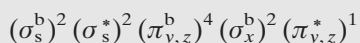
Beispiele:

Mit  $N_2$  isoelektronisch sind  $CO$ ,  $NO^+$  und  $CN^-$ . Sie haben die Elektronenkonfiguration



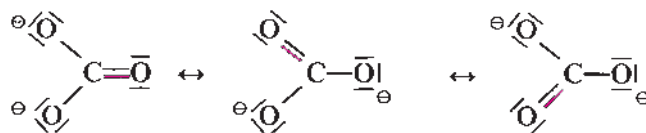
also eine  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen.  $CO$  besitzt die ungewöhnlich hohe Bindungsenergie von  $1070 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$NO$  hat die Elektronenkonfiguration



und demnach die Bindungsordnung 2,5.

Im Abschn. 2.2.8 sahen wir, dass zur **Beschreibung delokalisierter  $\pi$ -Bindungen** eine einzige Lewis-Formel nicht ausreicht, sondern mehrere mesomere Grenzstrukturen notwendig sind. Beispielsweise gibt es im  $CO_3^{2-}$ -Ion eine  $\pi$ -Bindung, die über das ganze Ion verteilt ist, und dementsprechend drei Grenzstrukturen:



Nach der Molekülorbitaltheorie befindet sich das delokalisierte Elektronenpaar, das alle vier Atome aneinander bindet (Mehrzentrenbindung), in einem Molekülorbital, das sich über das ganze Ion erstreckt. In der Abb. 2.49c ist dieses  $\pi$ -MO anschaulich dargestellt.

**Mehratomige Moleküle.** Eine leicht verständliche, systematische Behandlung mehratomiger Moleküle mit der MO-Theorie findet man z. B. bei H. B. Gray „Elektronen und chemische Bindung“, de Gruyter. Als einfache Beispiele sollen die Moleküle  $H_2O$ ,  $CO_2$  und Benzol besprochen werden. Nur bei kleinen Molekülen liefert die MO-Theorie anschauliche Ergebnisse und nur in einfachen Fällen kann die Molekülgeometrie aus dem Energieniveaudiagramm erkannt werden.

**$H_2O$ -Molekül.** Bei der Bildung der  $H_2O$ -Molekülorbitale sind die möglichen Kombinationen der  $1s$ -Orbitale der H-Atome mit dem  $2s$ -Orbital und den  $2p$ -Orbitalen des O-Atoms zu berücksichtigen. Durch Kombination dieser sechs Atomorbitale müssen sechs Molekülorbitale gebildet werden. Die Addition des  $2p_z$ -O-Orbitals mit der Kombination  $(1s_a - 1s_b)$  der H-Atome führt zu dem bindenden MO  $\sigma_z^b$  (Abb. 2.70a oben). Die Subtraktion von  $2p_z$ -O mit  $(1s_a - 1s_b)$  ergibt entsprechend das antibindende MO  $\sigma_z^*$  (nicht gezeichnet). Das O- $2p_y$ -Orbital überlappt nicht mit den  $1s$ -Orbitalen der H-Atome. Es wäre für  $\pi$ -Bindungen geeignet, aber Wasserstoffatome haben keine p-Valenzorbitale, daher ist es ein nichtbindendes MO; wir bezeichnen es mit  $p_y$ . Wenn man die Kombination  $(1s_a + 1s_b)$  der H-Atome verwendet, so kann diese sowohl mit dem  $2p_x$ - als auch mit dem  $2s$ -Orbital des O-Atoms bindend oder antibindend überlappen (vgl. Abb. 2.70a). Da  $(1s_a + 1s_b)$  zur Kombina-

tion sowohl mit 2s als auch mit 2p<sub>x</sub> geeignet ist, mischen sich die 2s- und 2p-Orbitale. Aus der Wechselwirkung der drei Orbitale (1s<sub>a</sub>+1s<sub>b</sub>), 2s und 2p<sub>x</sub> erhalten wir drei Molekülorbitale: das bindende MO σ<sub>s</sub><sup>b</sup>, das MO σ<sub>x</sub><sup>nb</sup>, das nahezu nichtbindend ist und das antibindende MO σ\* (vgl. Abb. 2.70a). Berücksichtigt man außerdem, dass die H-1s-Orbitale energetisch höher liegen als die O-Valenzorbitale, so erhält man das in der Abb. 2.70b dargestellte Energieniveaudiagramm. Im Grundzustand ist die Elektronenkonfiguration des H<sub>2</sub>O-Moleküls

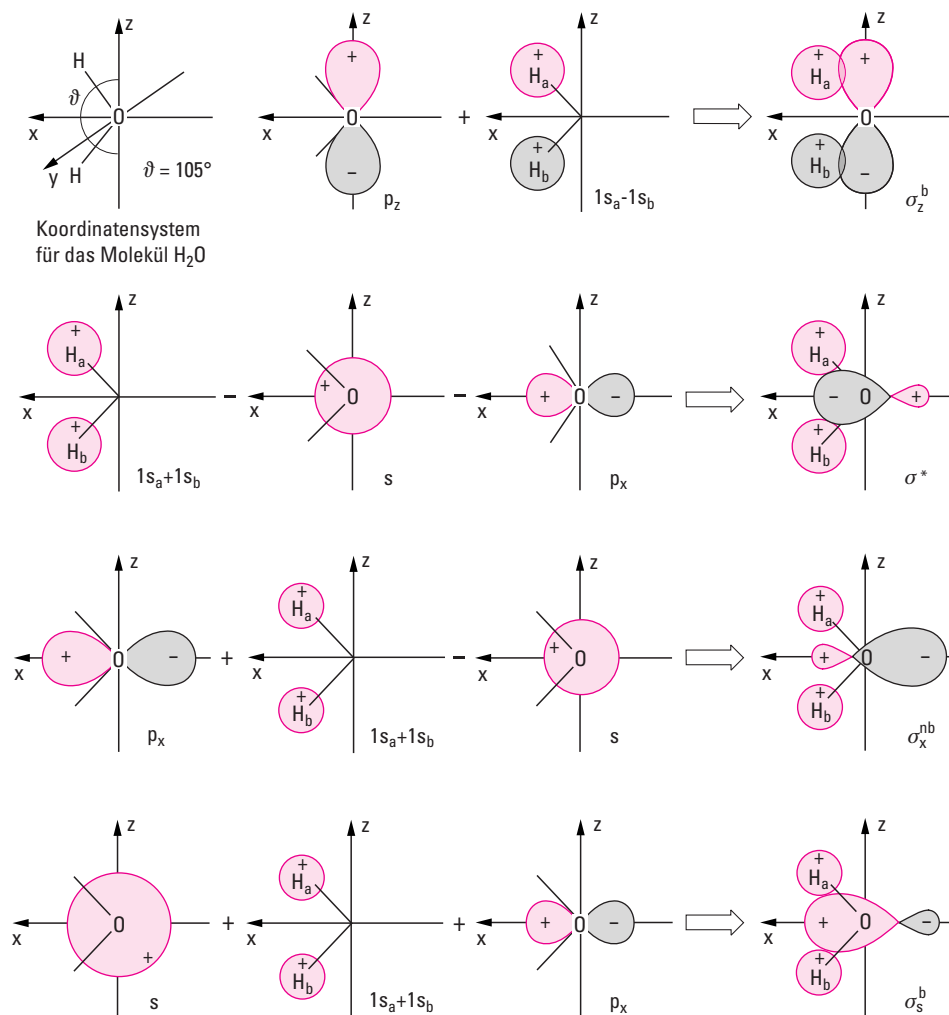
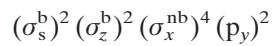


Abbildung 2.70a Linearkombinationen der 1s-Orbitale der H-Atome mit den 2p<sub>z</sub>-, 2p<sub>x</sub>- und 2s-Orbitalen des O-Atoms. Die unterschiedliche Größe der Orbitale bei der 3-Orbital-Wechselwirkung soll schematisch deren relativen Beitrag zum Molekülorbital andeuten.

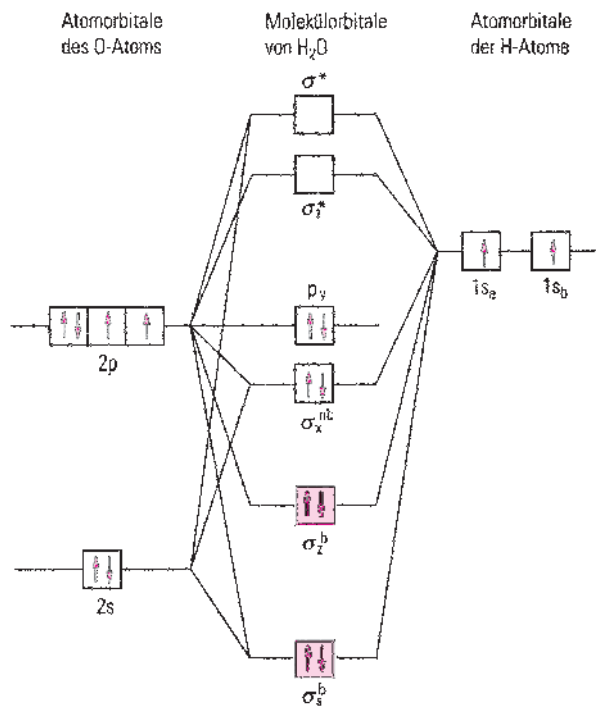
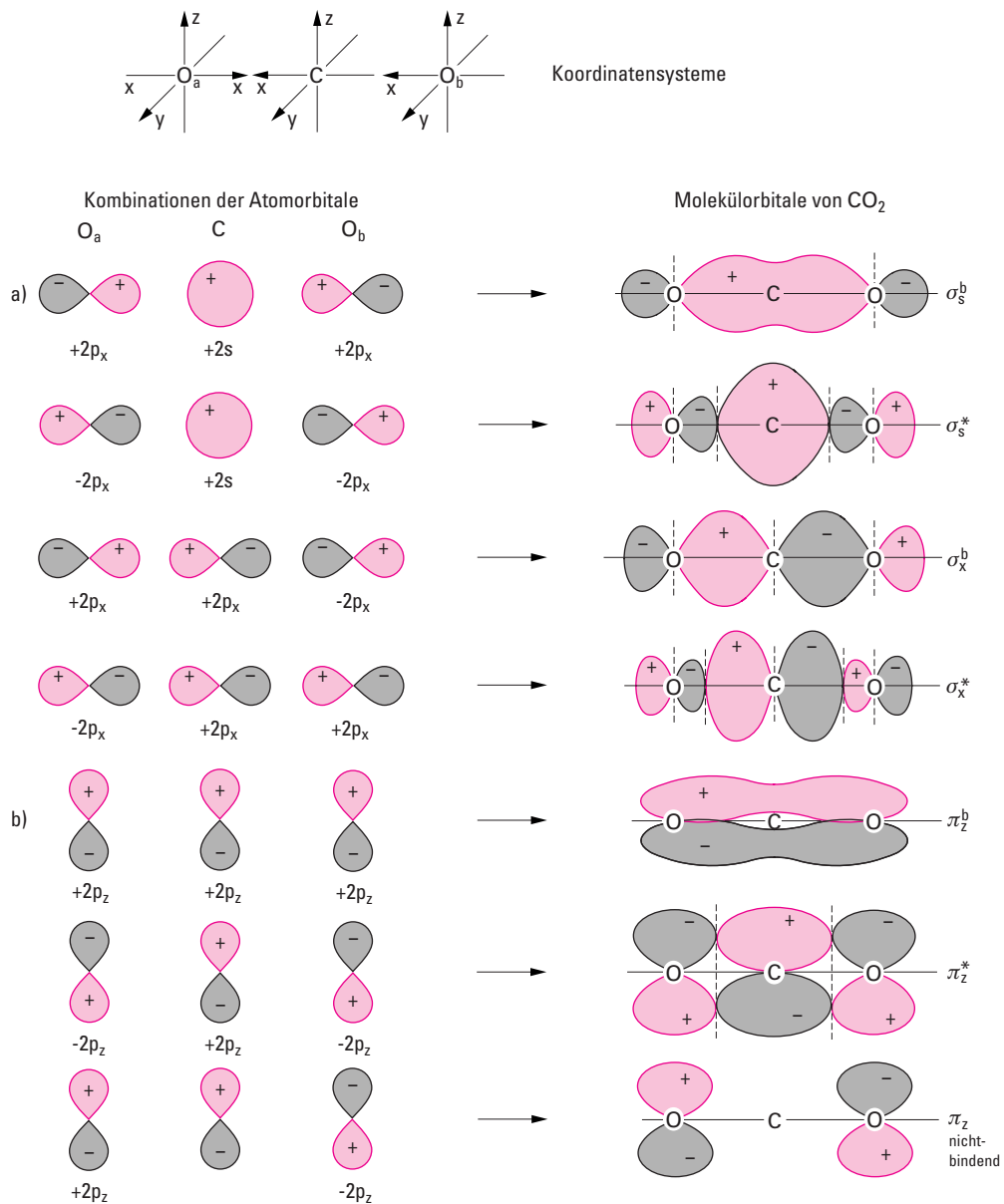


Abbildung 2.70b Energieniveaudiagramm des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls.  
In Übereinstimmung mit der VB-Theorie gibt es im  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül zwei  $\sigma$ -Bindungen.

$\text{H}_2\text{O}$  ist diamagnetisch und besitzt zwei  $\sigma$ -Bindungen. Da Sauerstoff elektronegativer als Wasserstoff ist, haben die bindenden Molekülorbitale überwiegend Sauerstoffcharakter. Die Bindungselektronen sind mehr am Kern des O-Atoms lokalisiert, die Bindungen sind polar.

**$\text{CO}_2$ -Molekül.** Bei der Bildung der Molekülorbitale des  $\text{CO}_2$ -Moleküls müssen auch  $\pi$ -Molekülorbitale berücksichtigt werden. Die zur Bildung von  $\sigma$ -MOs geeignete Symmetrie besitzen das  $2s$ - und das  $2p_x$ -Orbital des C-Atoms und die beiden  $p_x$ -Orbitale der O-Atome. Ihre Kombination führt zu zwei bindenden und zwei antibindenden  $\sigma$ -MOs (Abb. 2.71a). Die  $\pi$ -Molekülorbitale entstehen aus den  $2p_z$ - und den  $2p_y$ -Valenzorbitalen der drei Atome. Die Linearkombinationen der O-Atomorbitale ( $2p_{z_a} + 2p_{z_b}$ ) mit dem  $2p_z$ -Orbital des C-Atoms ergeben ein bindendes und ein antibindendes  $\pi_z$ -MO. Die Linearkombination der O-Atomorbitale ( $2p_{z_a} - 2p_{z_b}$ ) mit dem C- $2p_z$ -Orbital führt zu keiner Überlappung. Es entsteht ein nichtbindendes MO (Abb. 2.71b). Die Kombinationen der  $p_y$ -Valenzorbitale führen zu drei äquivalenten, energiegleichen MOs. Das Energieniveaudiagramm der Abb. 2.71c zeigt, dass es im  $\text{CO}_2$ -Molekül zwei  $\sigma$ -Bindungen und zwei äquivalente, über das gesamte Molekül delokalisierte  $\pi$ -Bindungen gibt.

Abbildung 2.71 Bildung der CO<sub>2</sub>-Molekülorbitale.

a) Die Linearkombinationen des  $2s$ - und des  $2p_x$ -Orbitals des C-Atoms mit den  $2p_x$ -Orbitalen der O-Atome führen zu zwei bindenden und zu zwei antibindenden  $\sigma$ -Molekülorbitalen.

b) Die Linearkombinationen der  $2p_z$ -Orbitale der Sauerstoffatome ( $2p_{za} + 2p_{zb}$ ) mit dem  $2p_z$ -Orbital des C-Atoms führen zu einem bindenden und zu einem antibindenden  $\pi$ -Molekülorbital. Die Linearkombination ( $2p_{za} - 2p_{zb}$ ) der Sauerstoffatome ergibt ein nichtbindendes  $\pi$ -Molekülorbital, da mit dem  $2p_z$ -Orbital des C-Atoms keine Überlappung erfolgt (vgl. Abb. 2.28). Drei analoge energieäquivalente  $\pi$ -Molekülorbitale entstehen durch Kombination der  $2p_y$ -Valenzorbitale.

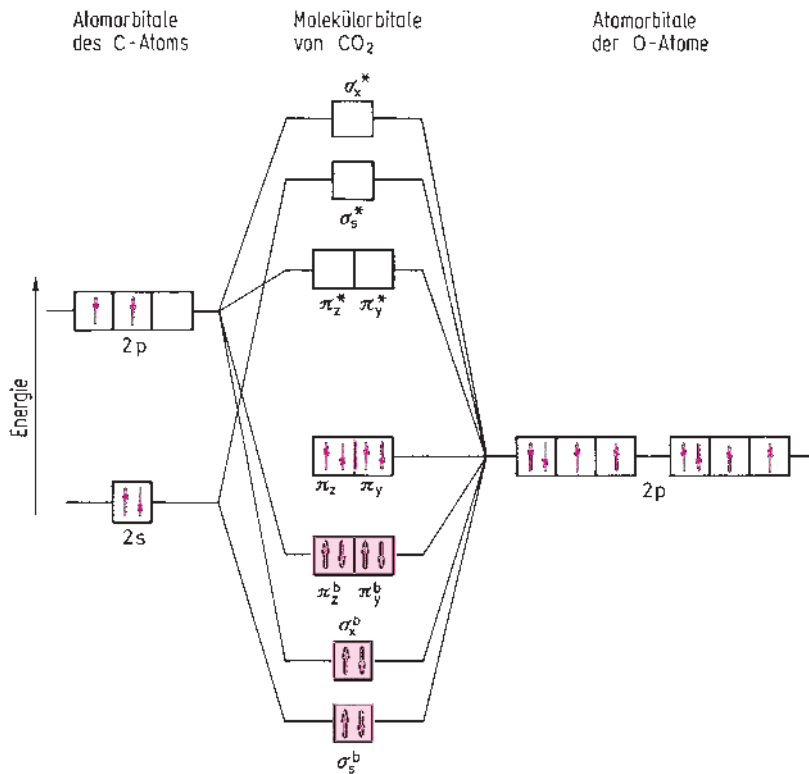


Abbildung 2.71c Energieniveaudiagramm des CO<sub>2</sub>-Moleküls. Im Molekül CO<sub>2</sub> gibt es zwei  $\sigma$ -Bindungen und zwei äquivalente, über das gesamte Molekül delokalisierte  $\pi$ -Bindungen. Die Elektronenwolken der beiden bindenden  $\pi$ -MOs sind senkrecht zueinander orientiert.

**Benzolmolekül.** Die sechs senkrecht zur Molekülebene stehenden  $p_z$ -Orbitale bilden sechs sich über das gesamte Benzolmolekül erstreckende  $\pi$ -Molekülorbitale (Abb. 2.72). Davon sind im Grundzustand die drei energieärmsten bindenden MOs mit je einem Elektronenpaar besetzt (Abb. 2.72c), die drei  $\pi$ -Bindungen sind vollständig delokalisiert. Außer den schon im Abschn. 2.2.8 formulierten beiden Resonanzstrukturen



gibt es eine Vielzahl weiterer mesomerer Formen. Für alle möglichen p-Resonanzstrukturen (über 100) gibt es das Symbol



Der Energiegewinn aufgrund der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen – die Mesomerieenergie – ist im Falle des Benzols besonders hoch, er beträgt  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$  und erklärt die große Stabilität dieses aromatischen Systems.

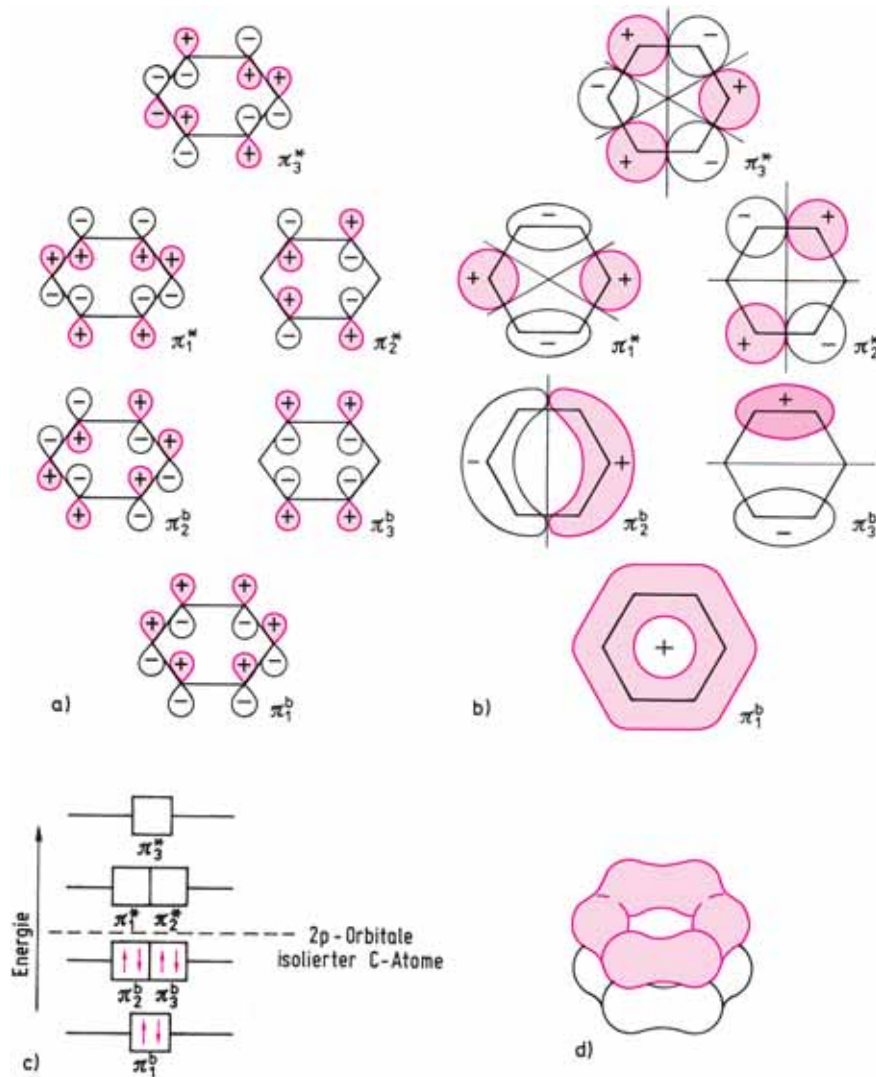


Abbildung 2.72  $\pi$ -Molekülorbitale des Benzolmoleküls.

- Zur Kombination geeignete  $\pi$ -Atomorbitale des Benzols.
- Aufsicht auf die sechs  $\pi$ -Molekülorbitale des Benzols. Alle MOs haben eine Knotenebene in der Papierebene. Unterhalb dieser Knotenebene befinden sich dieselben Elektronenwolken, die Wellenfunktion hat das entgegengesetzte Vorzeichen.
- Energieniveaudiagramm und Besetzung der  $\pi$ -MOs.
- Räumliche Darstellung der beiden ringförmigen Ladungswolken des  $\pi_1^*$ -Molekülorbitals.

**Diamant.** In Festkörpern erstrecken sich die Molekülorbitale über den gesamten Kristall. Im Graphit bilden die senkrecht zu einer ebenen Schicht des Gitters stehenden p-Orbitale  $\pi$ -Molekülorbitale, die über die gesamte Schicht ausgedehnt sind (vgl. Abb. 4.30 und Abschn. 4.7.3.1). Das Zustandekommen der Molekülorbitale im Diamantkristall (vgl. Abb. 2.54, Abschn. 2.2.11 und Abschn. 4.7.3.1) ist schematisch in der Abb. 2.73 dargestellt. Bei der Linearkombination von  $sp^3$ -Hybridorbitalen

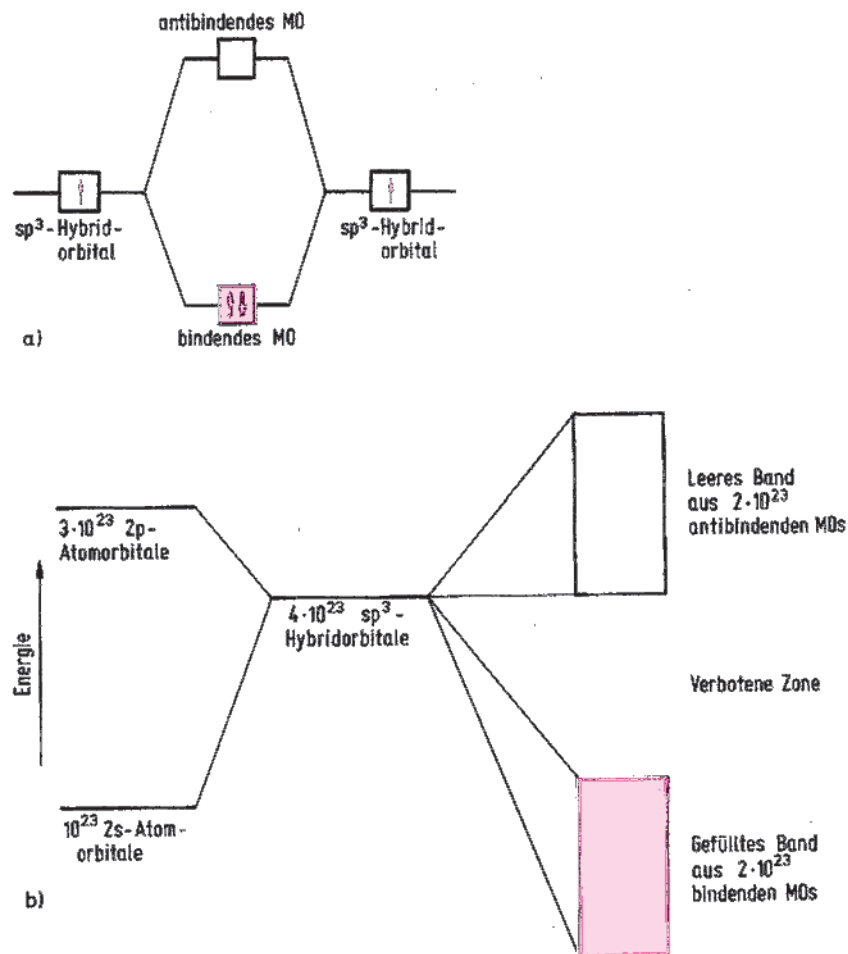


Abbildung 2.73 Bildung von Molekülorbitalen im Diamantkristall.

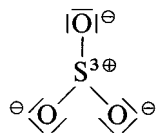
- Linearkombination zweier  $sp^3$ -Hybridorbitale.
- Im Diamantkristall spalten die durch Linearkombination von  $sp^3$ -Hybridorbitalen der C-Atome gebildeten Molekülorbitale in Bänder auf. Da das aus den bindenden MOs entstandene Band vollständig besetzt und durch eine breite verbotene Zone von dem leeren Band der antibindenden MOs getrennt ist, ist Diamant ein Isolator.

zweier C-Atome entstehen ein bindendes und ein antibindendes MO. Sind in einem Diamantkristall  $10^{23}$  C-Atome vorhanden, die miteinander in Wechselwirkung treten, so erhält man aus den vier pro C-Atom vorhandenen  $sp^3$ -Hybridorbitalen  $4 \cdot 10^{23}$  Molekülorbitale, die sich über den gesamten Kristall erstrecken. Davon bilden  $2 \cdot 10^{23}$  eine dichte Folge bindender MOs (Valenzband), die anderen  $2 \cdot 10^{23}$  ein Band, das aus antibindenden MOs besteht (Leitungsband). Die bindenden MOs des Valenzbandes sind vollständig besetzt und durch eine 5 eV breite Lücke (verbotene Zone) von den unbesetzten MOs des Leitungsbandes getrennt. Diamant ist daher ein Isolator.

In Eigenhalbleitern sind die bindenden und die antibindenden MOs nur durch eine schmale verbotene Zone getrennt, und einige Elektronen des Valenzbandes besitzen genügend thermische Energie, um die verbotene Zone zu überspringen und in das Leitungsband zu gelangen. In Metallkristallen bilden die Molekülorbitale ein einheitliches Band, das nur teilweise mit Elektronen besetzt ist (siehe Abschn. 2.4.4.2). In Stoffen mit nur zum Teil besetzten Bändern können sich die Elektronen durch den gesamten Kristall bewegen, sie sind daher Elektronenleiter. Das Energiebändermodell von Metallen, Isolatoren und Halbleitern wird im Abschn. 2.4.4.3 ausführlich behandelt.

**Hyperkonjugation, nicht-klassische  $\pi$ -Bindung.** Die **MO-Beschreibung hypervalenter Verbindungen** ist ziemlich kompliziert. Sie soll an einigen Beispielen erläutert werden. **Bei hypervalenten Molekülen mit Doppelbindungen** (siehe Abschn. 2.2.2) **werden die von s- und p-Orbitalen gebildeten  $\sigma$ -Bindungen durch schwache  $\pi$ -Bindungen verstärkt.** Diese entstehen durch Transfer von Ladung nichtbindender besetzter p-Orbitale der Ligandenatome in leere Orbitale des Zentralatoms. Werden diese  $\pi$ -Bindungen mit p-Orbitalen des Zentralatoms gebildet, dann entstehen p-p- $\pi$ -Bindungen. Diese nicht-klassischen  $\pi$ -Bindungen sind schwächer als die im Abschn. 2.2.7 besprochenen klassischen  $\pi$ -Bindungen.

Als einfaches Beispiel ist das Molekül Schwefeltrioxid,  $SO_3$ , geeignet. Die sechs Valenzelektronen des Schwefelatoms bilden mit  $sp^2$ -Hybridorbitalen das  $\sigma$ -Bindungsgerüst. Es bestimmt die trigonal ebene Gestalt des Moleküls. Am Schwefelatom verbleiben drei positive Ladungen, die Sauerstoffatome sind einfach negativ geladen.



Beim Schwefelatom existiert senkrecht zur Molekülebene ein unbesetztes 3p-Orbital und es kommt – begünstigt durch die positiven Ladungen am S-Atom – zu einem teilweisen Übergang von Ladungen der nichtbindenden p-Elektronen der Sauerstoffatome in dieses Orbital. Es entsteht eine p-p- $\pi$ -Bindung über die vier Zentren des



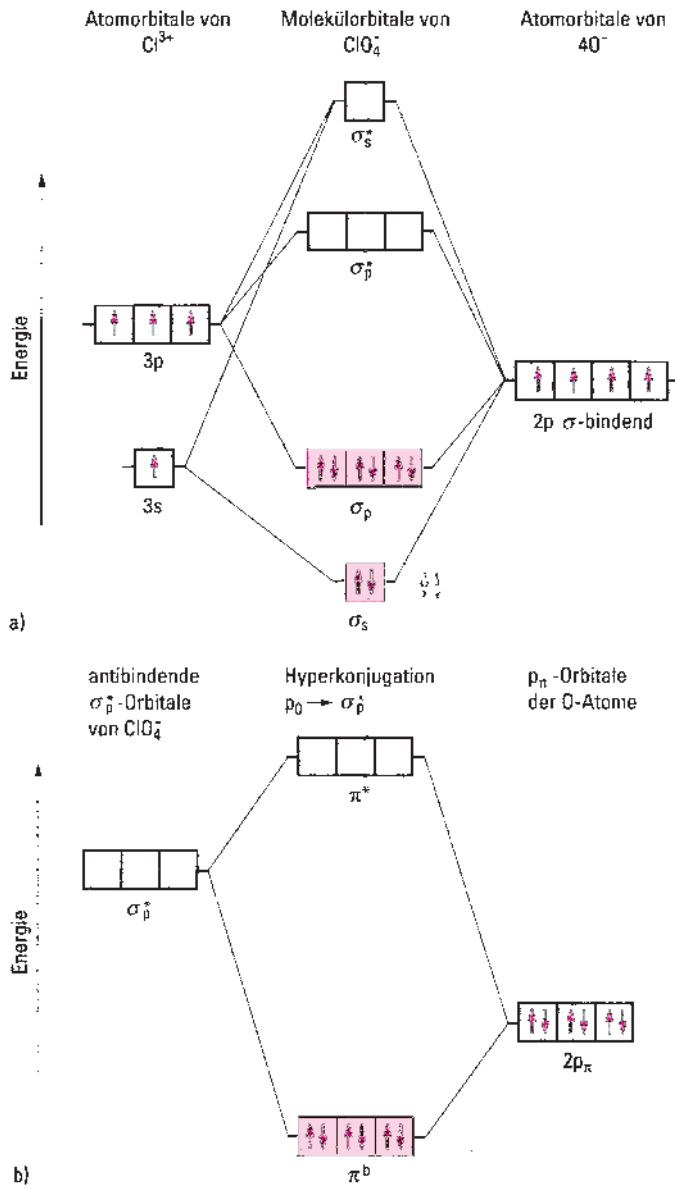
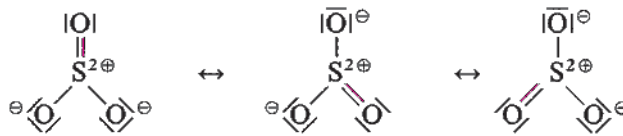


Abbildung 2.74 Schematisches MO-Diagramm von ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

- a) Bildung von vier σ-Bindungen durch Linearkombination des 3s-Orbitals und der drei 3p-Orbitale des Chloratoms mit Orbitalen der Sauerstoffatome.
- b) Hyperkonjugation durch Überlappung gefüllter p<sub>π</sub>-Orbitale von Sauerstoffatomen mit den antibindenden σ<sub>p</sub><sup>\*</sup>-Orbitalen. Es entstehen drei delokalisierte π-Bindungen.

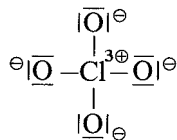
Moleküls, also eine Mehrzentrenbindung. Man kann diese Mehrzentrenbindung mit drei Resonanzstrukturen beschreiben (vgl. Abb. 2.49)



Im Bild des MO-Modells bedeutet dies, dass im Molekül  $\text{SO}_3$  ein bindendes Molekülorbital vorhanden ist, das mit einem Elektronenpaar besetzt ist.

Die verdoppelnden Valenzstriche – bedeuten Mehrzentren- $\pi$ -Bindungen, die schwächer sind als klassische  $\pi$ -Bindungen (z. B. beim Molekül  $\text{N}_2$ ). **Die Valenzstriche sind Symbole, die für unterschiedliche Bindungen verwendet werden.**

Der Transfer von Ladungen der Liganden- $\pi$ -Orbitale kann auch in antibindende Orbitale des Zentralatoms erfolgen. Man bezeichnet dies als Hyperkonjugation. **Hyperkonjugation ist die Überlappung eines gefüllten Orbitals mit einem leeren antibindenden Orbital und der damit verbundene Transfer von Elektronendichte.** Ein Beispiel dafür ist das Perchlorat-Ion  $\text{ClO}_4^-$ . Bei diesem Ion wird aus dem 3s-Elektron und den 3p-Elektronen mit  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitalen ein  $\sigma$ -Gerüst gebildet, das die tetraedrische Gestalt des Ions erklärt. Zu den vier  $\sigma$ -Bindungen steuert das Chloratom sieben Elektronen bei und die Sauerstoffatome ein Elektron. Am Chloratom sind drei positive Ladungen vorhanden, an den Sauerstoffatomen je eine negative Ladung.



Mit weiteren Bindungen, z. B.  $\pi$ -Bindungen wird nicht nur das Elektronenoktett am Cl-Atom überschritten, sondern es müssen auch Orbitale am Cl-Atom bereitgestellt werden. Diese Hypervalenz ist mit dem MO-Modell zu erklären und lässt sich mit dem MO-Diagramm von  $\text{ClO}_4^-$  anschaulich demonstrieren (Abb. 2.74).

Das 3s-Orbital und die drei 3p-Orbitale des Cl-Atoms bilden mit den  $\sigma$ -bindenden 2p-Orbitalen der O-Atome die beiden bindenden Linearkombinationen  $\sigma_s$  und  $\sigma_p$  und die entsprechenden antibindenden Linearkombinationen  $\sigma_s^*$  und  $\sigma_p^*$ . Die acht Elektronen von  $\text{Cl}^{3+}$  und vier  $\text{O}^-$  besetzen die vier bindenden Orbitale. Es gibt also vier  $\sigma$ -Bindungen. Das MO-Diagramm zeigt außerdem, dass es drei antibindende  $\sigma_p^*$ -Orbitale gibt, die auf Grund ihrer Symmetrie mit drei besetzten  $2p_\pi$ -Orbitalen der Sauerstoffatome durch Linearkombination drei bindende  $\pi$ -Orbitale ergeben. Durch Hyperkonjugation wird Ladung von den Sauerstoffatomen in die bindenden  $\pi$ -Orbitale übertragen und es entstehen drei delokalisierte schwache  $\pi$ -Bindungen.

Diese Bindungsverhältnisse können annähernd durch Strukturformeln mit Mehrfachbindungen beschrieben werden.

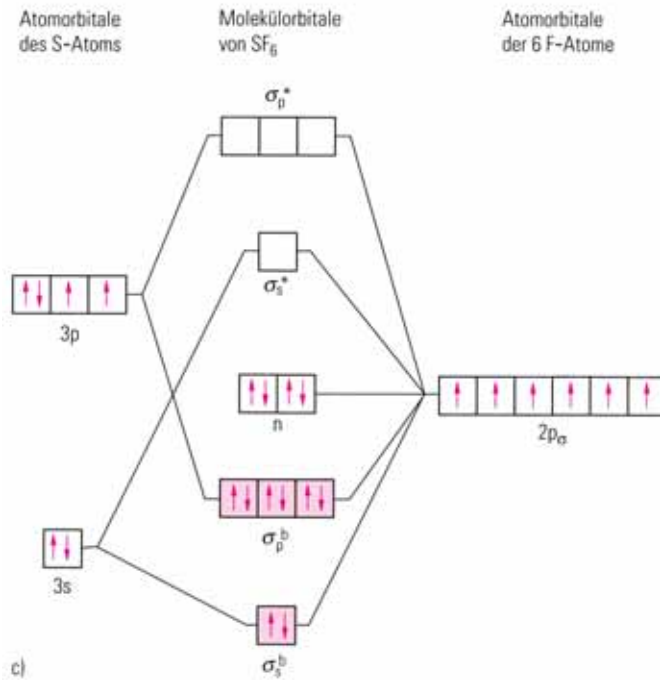
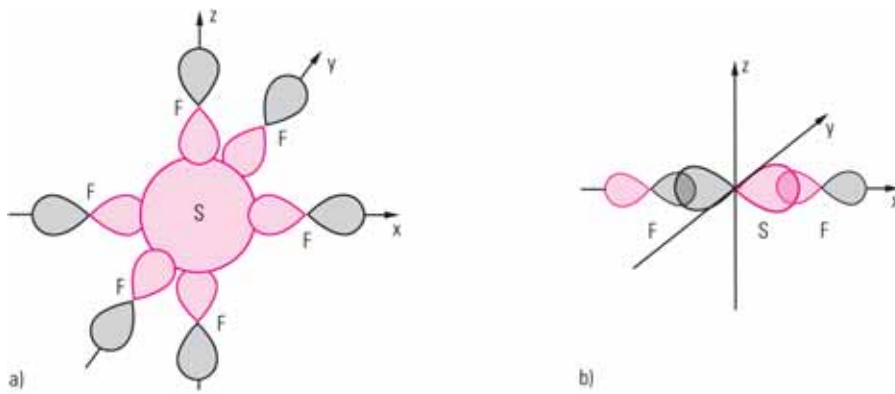
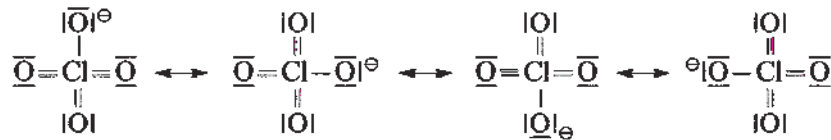


Abbildung 2.75 Bindungsverhältnisse im Molekül SF<sub>6</sub>

a) Bindende Linearkombination des 3s-Orbitals des S-Atoms mit den sechs 2p<sub>σ</sub>-Orbitalen der F-Atome.

b) Bindende Linearkombination des p<sub>x</sub>-Orbitals des S-Atoms mit zwei 2p<sub>σ</sub>-Orbitalen von zwei F-Atomen. Die entsprechenden bindenden Linearkombinationen gibt es mit dem p<sub>y</sub>- und dem p<sub>z</sub>-Orbital des S-Atoms. Es entsteht ein dreifach entartetes Energieniveau.

c) Energieniveaudiagramm. Die vier Linearkombinationen ergeben vier bindende Energieniveaus.



Mit der Mesomerie wird die Delokalisierung der  $\pi$ -Bindungen berücksichtigt. Die für die Bindungen verwendeten Valenzstriche geben aber (ohne zusätzliche Informationen) keine Auskunft über Art und Stärke der Mehrzentren- $\pi$ -Bindungen. Bindungsabstände z. B. sind ein Maß für die Stärke einer  $\pi$ -Bindung (vgl. Tabelle 2.14 und Abschnitt 2.2.7). Auch die Polarität der Element—O-Doppelbindung, die die Gesamtbindungsstärke und die Bindungsabstände beeinflusst, wird mit den Strukturformeln nicht erfasst. Wie im Ion  $\text{ClO}_4^-$  sind auch bei den isoelektronischen tetraedrischen Ionen  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  vier  $\sigma$ -Bindungen mit  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitalen vorhanden, die durch schwächere  $\pi$ -Bindungen überlagert werden.

Im Kapitel 4 werden für Moleküle und Ionen wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  etc. Strukturformeln verwendet, die Mehrfachbindungen enthalten. Die Bindungsverhältnisse werden damit nur unvollkommen wiedergegeben, aber es ist die klassische Schreibweise.

**Schwefelhexafluorid,  $\text{SF}_6$ .** Im Molekül  $\text{SF}_6$  ist das Schwefelatom oktaedrisch von sechs Fluoratomen umgeben. Für die kovalenten Bindungen stehen die  $2p_\sigma$ -Orbitale der sechs F-Atome und die Orbitale  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  und  $3p_z$  des S-Atoms zur Verfügung. Das kugelförmige  $3s$ -Orbital des S-Atoms bildet mit den sechs oktaedrisch angeordneten  $2p_\sigma$ -Orbitalen der F-Atome ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital (Abb. 2.75a). Die  $3p$ -Orbitale des S-Atoms können mit je zwei Fluororbitalen überlappen, die auf der Achse des betreffenden Orbitals liegen (Abb. 2.75b). Es entstehen Sätze von dreifach entarteten bindenden und antibindenden Molekülorbitalen. Für weitere Linearkombinationen zur Bildung von bindenden und antibindenden  $\sigma$ -Molekülorbitalen stehen am Schwefel keine Orbitale mehr zur Verfügung. Die zwei fehlenden Molekülorbitale sind daher nichtbindend und entstehen aus den  $2p$ -Orbitalen der F-Atome. Das Energieniveaudiagramm (Abb. 2.75c) zeigt, dass die 12 Valenzelektronen die vier bindenden und die zwei nichtbindenden Molekülorbitale besetzen. Nur 8 Elektronen sind bindend. Da jedoch Fluor viel elektronegativer ist als Schwefel sind die Bindungen stark polar. **Die vier Bindungen in  $\text{SF}_6$  sind im Wesentlichen stark polare Mehrzentren- $\sigma$ -Bindungen.** Berechnungen ergeben nur geringe  $\pi$ -Bindungsanteile.  $\text{SF}_6$  ist also kein hypervalentes Molekül, sondern nur hyperkoordiniert.

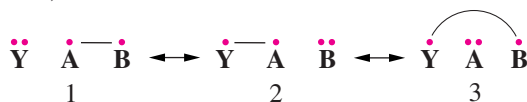
### 2.2.13 Erweiterte Valenzbindungstheorie

Bei der einfachen Valenzbindungstheorie (VB-Theorie) werden Lewis-Formeln mit Elektronenpaarbindungen (2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen) formuliert. Die erweiterte neuere VB-Theorie berücksichtigt bei den Resonanzstrukturen auch lange

Bindungen (long bonds) und die Gewichtung der Resonanzstrukturen. Außerdem auch Pauling'sche Drei-Elektronen-Bindungen.

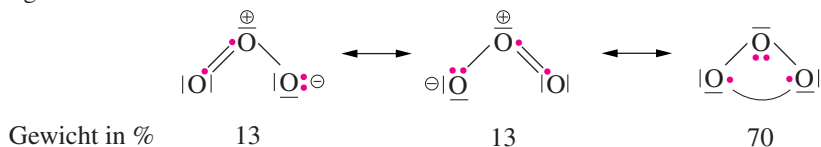
### Long-bond-Strukturen<sup>1a,b</sup>

Werden die Atomzentren Y, A und B durch eine 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung verbunden, gibt es nicht nur die Resonanz zwischen zwei Standard-VB-Strukturen (Kekulé-Strukturen) 1 und 2, sondern auch eine mesomere long-bond-Struktur (De-war-Struktur) 3.



Beispiel: Ozon, O<sub>3</sub>

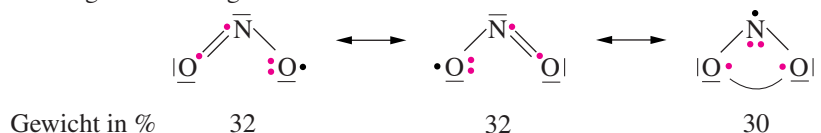
Die wichtigsten Resonanzstrukturen von Ozon sind:



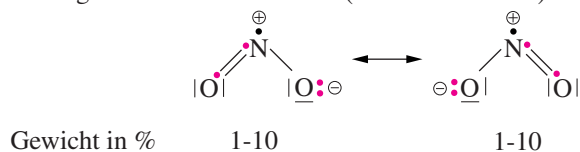
Bei allen Strukturen ist das Oktettprinzip erfüllt. Überraschenderweise hat die De-war-Struktur mit der terminalen Spinpaarung das bei weitem größte Gewicht und beschreibt das Ozonmolekül am besten.

Beispiel: Stickstoffdioxid, NO<sub>2</sub>

Die annähernd gleich wichtigen Resonanzstrukturen sind:



Weniger wichtig sind die co-ionischen (zwitterionischen) Strukturen



Übereinstimmend mit dem MO-Modell gibt es in den VB-Strukturen 1 ungepaartes Elektron.

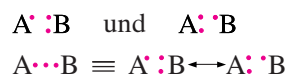
Der Vergleich der qualitativen MO-Theorie mit der erweiterten VB-Theorie zeigt übereinstimmende Bindungsordnungen, aber die VB-Strukturen enthalten zu-

<sup>1</sup> a) Ausführlich in E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Aufl., de Gruyter; 1. Kap., verfasst von T. M. Klapötke.  
b) R. D. Harcourt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1901–1916.

sätzliche Informationen über die Wechselwirkung der an den Bindungen beteiligten Atome.

### Drei-Elektronen-Bindung

Die Drei-Elektronen-Bindung ist durch die Verteilung von drei Elektronen über zwei Zentren (A, B) charakterisiert. Sie wurde zuerst von Pauling beschrieben und er erklärte die Stabilität der 2-Zentren-3-Elektronen-Bindung (2Z/3E) aus der Resonanzenergie zwischen den beiden Lewis-Grenzstrukturen



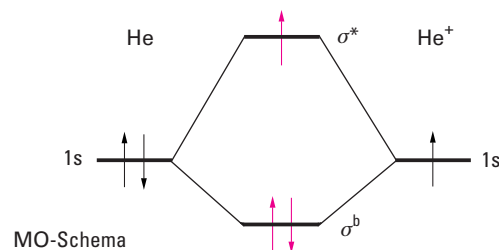
Damit Resonanz erfolgt, sollte die Elektronegativitätsdifferenz zwischen A und B nicht größer als 0,5 sein. Die Bindungsordnung ist 0,5 (oder weniger), so dass die Dissoziationsenergie der Drei-Elektronen-Bindung die Hälfte (oder weniger) einer Elektronenpaar-Bindung beträgt. Die Bindungslänge ist entsprechend größer. Die Wirkung ist die von nur einem bindenden Elektron.

Außer der Pauling'schen Symbolik  $\text{A} \cdot \cdot \cdot \text{B}$  gibt es noch die Symbole



Beispiel:  $\text{He}_2^+$

Das spektroskopisch bekannte Dihelium-Kation  $\text{He}_2^+$  (Dissoziationsenergie 238 kJ/mol, Bindungslänge 108 pm) enthält eine Drei-Elektronen-Bindung. Im MO-Modell von  $\text{He}_2^+$  befindet sich ein bindendes Elektronenpaar im  $\sigma^b$ -Molekülorbital, im  $\sigma^*$ -Molekülorbital das antibindende Elektron (vgl. Abb. 2.61). Die Bindungsordnung ist 0,5.



Im VB-Modell ist die Strukturformel von  $\text{He}_2^+$



und bei Berücksichtigung des Elektronenspins

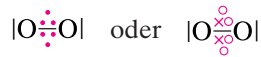


Wie im MO-Modell ist die Bindungsordnung 0,5 und  $\text{He}_2^+$  muss paramagnetisch sein.

Beispiel:  $\text{O}_2$

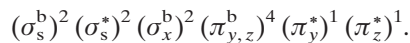
Mit der Lewis-Formel  $\overline{\text{O}}=\overline{\text{O}}$  wird nicht der paramagnetische Grundzustand des Sauerstoffmoleküls  $\text{O}_2$  erfasst, sondern ein diamagnetischer angeregter Zustand (Singulett)

lett-Zustand  ${}^1\Delta_g$ ). Der Grundzustand (Triplet-Zustand  ${}^3\Sigma_g^-$ ) ist der energetisch niedrigste Zustand. Seine Strukturformel

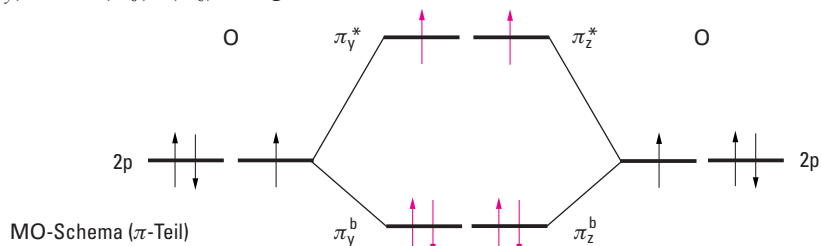


enthält eine Elektronenpaar- $\sigma$ -Bindung und zwei Drei-Elektronen- $\pi$ -Bindungen. Jedes O-Atom hat außerdem eines seiner vier Valenzorbitale mit einem freien Elektronenpaar besetzt. Die Struktur in der die Spinrichtungen der Elektronen dargestellt sind zeigt, dass es für die beiden Drei-Elektronen-Bindungen zwei ungepaarte Elektronen mit gleicher Spinrichtung gibt. Diese Diradikalstruktur erklärt den Paramagnetismus und hat auf Grund der Hund'schen Regel (vgl. Abschn. 1.4.7) eine niedrigere Energie als die diamagnetische Struktur. Die O—O-Bindungsordnung ist  $1 + 0,5 + 0,5 = 2$ .

Die MO-Theorie erklärt ebenfalls die Bindungsordnung 2 und den Paramagnetismus mit der Konfiguration (s. Abb. 2.65)

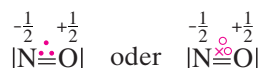


Im  $\pi$ -Teil des MO-Schemas sind die Konfigurationen der Drei-Elektronen-Bindung  $(\pi_y^b)^2 (\pi_y^*)^1$  und  $(\pi_z^b)^2 (\pi_z^*)^1$  dargestellt.

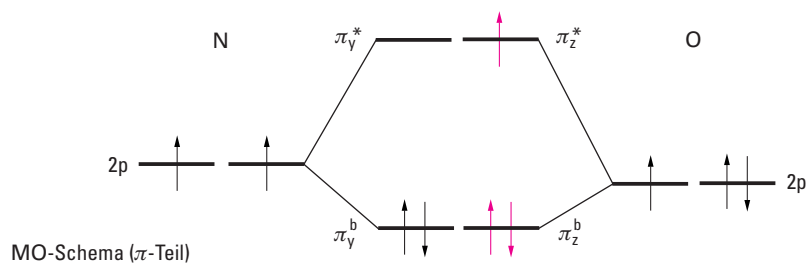
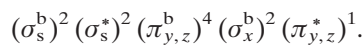


#### Beispiel: NO

Auch das Molekül Stickstoffmonoxid, NO, muss in der VB-Theorie mit einer Drei-Elektronen- $\pi$ -Bindung formuliert werden. Die Strukturformel



enthält eine Elektronenpaar- $\sigma$ -Bindung, eine Elektronenpaar- $\pi$ -Bindung und eine Drei-Elektronen- $\pi$ -Bindung. Die Bindungsordnung ist 2,5. Mit der MO-Theorie folgt ebenfalls die Bindungsordnung 2,5 aus der Elektronenkonfiguration (s. S. 149)



## 2.3 Van der Waals-Kräfte

Die Edelgase und viele Stoffe, die aus Molekülen aufgebaut sind, lassen sich erst bei tiefen Temperaturen verflüssigen und zur Kristallisation bringen (Tabelle 2.20).

Tabelle 2.20 Siedepunkt einiger flüchtiger Stoffe in °C

He	−269	F <sub>2</sub>	−188	N <sub>2</sub>	−196
Ne	−246	Cl <sub>2</sub>	− 34	O <sub>2</sub>	−183
Ar	−189	Br <sub>2</sub>	+ 59	HCl	− 85
Kr	−157	I <sub>2</sub>	+184	NH <sub>3</sub>	− 33
Xe	−112				

Zwischen den Molekülen und zwischen den Edelgasatomen existieren nur schwache ungerichtete Anziehungskräfte, die als van der Waals-Kräfte bezeichnet werden.

Die van der Waals-Kräfte kommen durch Anziehung zwischen Dipolen (vgl. Abschn. 2.2.8) zustande, sie sind also elektrostatischer Natur. Die Reichweite ist sehr gering – sie ist praktisch auf die nächsten Nachbarn beschränkt –, denn da die Wechselwirkungsenergie proportional  $r^{-6}$  ist, nimmt sie mit wachsendem Abstand viel schneller ab als die Ionen-Ionen-Wechselwirkung. Man unterscheidet drei Komponenten der van der Waals-Kräfte.

**Wechselwirkung permanenter Dipol-permanenter Dipol (Richteffekt).** Bei der Anziehung von Dipolen mit einem permanenten Dipolmoment kommt es zu einer Ausrichtung der Dipole, die dadurch in einen energieärmeren Zustand übergehen. Der Richteffekt ist temperaturabhängig, da die Wärmebewegung der Ausrichtung der Dipole entgegenwirkt.

**Wechselwirkung permanenter Dipol-induzierter Dipol (Induktionseffekt).** Ein permanenter Dipol induziert in einem benachbarten Teilchen ein Dipolmoment, es kommt zu einer Anziehung. Besitzt das benachbarte Teilchen ein permanentes Dipolmoment, so überlagern sich Induktionseffekt und Richteffekt. Der Induktionseffekt ist temperaturunabhängig.

**Wechselwirkung fluktuierender Dipol-induzierter Dipol (Dispersionseffekt).** In allen Atomen und Molekülen entstehen durch Schwankungen in der Ladungsdichte der Elektronenhülle fluktuierende Dipole. Im Nachbaratom werden durch diese „momentan“ vorhandenen Dipole gleichgerichtete Dipole induziert, so dass eine Anziehung entsteht (Abb. 2.76). Da mit zunehmender Größe der Atome bzw. Moleküle die Elektronen leichter verschiebbar sind, lassen sich leichter Dipole induzieren, die van der Waals-Anziehung nimmt zu. Die thermischen Daten z. B. der Edelgase ändern sich als Folge davon gesetzmäßig mit der Ordnungszahl (vgl. Tabelle 2.20). Für unterschiedliche Partikel beträgt die Wechselwirkungsenergie (Nach London 1930 auch London-Energie genannt)

$$U = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2}$$



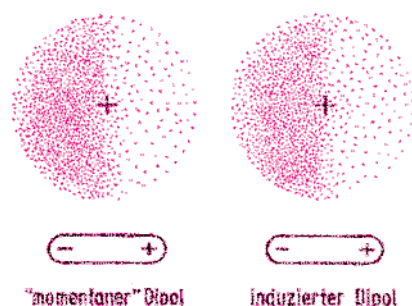


Abbildung 2.76 Anziehung „momentaner“ Dipol – induzierter Dipol auf Grund statistischer Schwankungen der Ladungsdichte der Elektronenhüllen. Die Ladungsdichte ändert sich dauernd. Die Abbildung ist eine Momentaufnahme.

$\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind die Polarisierbarkeiten der Teilchen,  $I_1$  und  $I_2$  die Ionisierungsenergien. Bei gleichen Partikeln beträgt die Energie

$$U = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{r^6}$$

Im elektrischen Feld werden die Elektronenhüllen relativ zu den Atomkernen verzerrt. Dadurch wird ein Dipolmoment  $p$  induziert, das der elektrischen Feldstärke  $E$  proportional ist.

$$p = \alpha \varepsilon_0 E$$

$\varepsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  (SI-Einheit  $\text{m}^3$ ) ist also ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenhüllen.

„Weiche“ Atome mit großer Polarisierbarkeit sind die schweren Nichtmetallatome wie Xe, I, Br, Se. „Harte“ Atome mit kleiner Polarisierbarkeit sind C, N, O, F und Ne.

Der Dispersionseffekt ist zwischen allen Atomen, Ionen und Molekülen wirksam. Er liefert auch zur Gitterenergie von Kristallen und zur Bindungsenergie kovalenter Bindungen einen Beitrag (vgl. Tabelle 2.9). Verglichen mit der Gitterenergie von Ionenkristallen und Atomkristallen ist jedoch die Gitterenergie von Molekülkristallen klein (meistens kleiner als  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Bei Teilchen ohne Dipolmoment (Edelgase,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CH}_4$ ) ist der Dispersionseffekt die alleinige Ursache der van der Waals-Anziehung. Aber auch bei Molekülen mit Dipolmomenten  $p < 1 \text{ D}$  ( $\text{CO}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ) überwiegt der Dispersionseffekt bei weitem. Erst bei Molekülen mit größeren Dipolmomenten als  $1 \text{ D}$  wird der Richteffekt etwa gleich groß ( $\text{NH}_3$ :  $p = 1,47 \text{ D}$ ) oder größer ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $p = 1,85 \text{ D}$ ) als der Dispersionseffekt. Der Induktionseffekt ist immer klein und meist vernachlässigbar. Beispiele zeigt Tabelle 2.21.

**Van der Waals-Radien.** Aus dem Gleichgewichtsabstand in Molekülkristallen und kristallisierten Edelgasen kann man einen Satz von van der Waals-Radien ableiten (Tabelle 2.22). Kleinere Abstände im Gitter als die Summe der van der Waals-Radien sind Anzeichen für kovalente Bindungskräfte. Beispiele sind die Bindungen zwischen

Tabelle 2.21 Van der Waals-Wechselwirkungsenergie in  $\text{kJ mol}^{-1}$ 

Teilchen	Dipolmoment in D	Polarisierbarkeit in $10^{-30} \text{ m}^3$	Aufteilung der Gitterenergie nach ihrem Ursprung				
			Richteffekt	Induktionseffekt	Dispersionsseffekt	Gitterenergie	Siedepunkt in K
Ar	0	1,6	0	0	8,49	8,49	87
CO	0,11	2,0	0,0004	0,008	8,74	8,74	82
HI	0,44	5,4	0,02	0,11	25,86	25,99	238
HBr	0,82	3,6	0,69	0,50	21,92	23,11	206
HCl	1,08	2,6	3,31	1,00	16,82	21,13	188
$\text{NH}_3$	1,47	2,2	13,31	1,54	14,74	29,59	240
$\text{H}_2\text{O}$	1,85	1,5	36,36	1,92	9,00	47,28	373

Tabelle 2.22 Van der Waals-Radien in  $10^{-10} \text{ m}$ 

H	1,2				He	1,4	
N	1,5	O	1,5	F	1,4	Ne	1,6
P	1,8	S	1,8	Cl	1,8	Ar	1,9
As	1,9	Se	1,9	Br	1,9	Kr	2,0
		Te	2,1	I	2,0	Xe	2,2

Der Radiensatz ist aus Mittelwerten der Gleichgewichtsabstände, die bei der van der Waals-Wechselwirkung bestimmt wurden, abgeleitet. Bei den folgenden Elementen wurden größere Schwankungen beobachtet:

H 1,2–1,45; F 1,35–1,6; Cl 1,7–1,9; Br 1,8–2,0; I 1,95–2,15.

den As-Schichten im Gitter des grauen Arsens (vgl. Abb. 4.20) und den Se-Ketten im grauen Selen (vgl. Abb. 4.14).

## 2.4 Der metallische Zustand

### 2.4.1 Eigenschaften von Metallen, Stellung im Periodensystem

Vier Fünftel aller Elemente sind Metalle. In den Hauptgruppen des Periodensystems stehen die Metalle links von den Elementen B, Si, Ge, Sb, At (Abb. 2.77). Die Abgrenzung zu den Nichtmetallen ist jedoch nicht scharf. Einige Elemente zeigen weniger typische metallische Eigenschaften und werden als **Halbmetalle** bezeichnet. Dazu gehören B, Si, Ge, As, Sb, Se, Te. Außerdem gibt es Elemente, bei denen sich nur bestimmte Modifikationen einer dieser Gruppen zuordnen lassen. Graues Zinn kristallisiert im Diamantgitter und ist ein Halbmetall, es wandelt sich oberhalb  $+13^\circ\text{C}$  in das metallische weiße Zinn um. Weißer und roter Phosphor sind nichtmetallische Modifikationen, schwarzer Phosphor hat Halbmetalleigenschaften. **Der metallische**

	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

Metalle  
 Halbmetalle  
 Nichtmetalle

Zunahme des metallischen Charakters ↓

Abbildung 2.77 Einteilung der Hauptgruppenelemente in Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle.

Charakter der Elemente wächst in den Hauptgruppen von oben nach unten und in den Perioden von rechts nach links. Alle Nebengruppenelemente, die Lanthanoide und die Actinoide sind Metalle.

Für die Metalle sind also Elektronenkonfigurationen der Atome mit nur wenigen Elektronen auf der äußersten Schale typisch. Die Ionisierungsenergie der Metallatome ist niedrig ( $< 10$  eV), sie bilden daher leicht positive Ionen.

Die Nichtmetalle sind in ihren Eigenschaften sehr differenziert, Metalle sind untereinander viel ähnlicher. Mit Ausnahme von Quecksilber sind alle Metalle bei Zimmertemperatur fest. Die Schmelzpunkte sind sehr unterschiedlich. Sie reichen von  $-39$  °C (Quecksilber) bis  $3410$  °C (Wolfram), mit steigender Ordnungszahl ändern sie sich periodisch (Abb. 2.78). Die Schmelzpunktmaxima treten bei den Elementen der 5. und 6. Gruppe (V, Mo, W) auf.

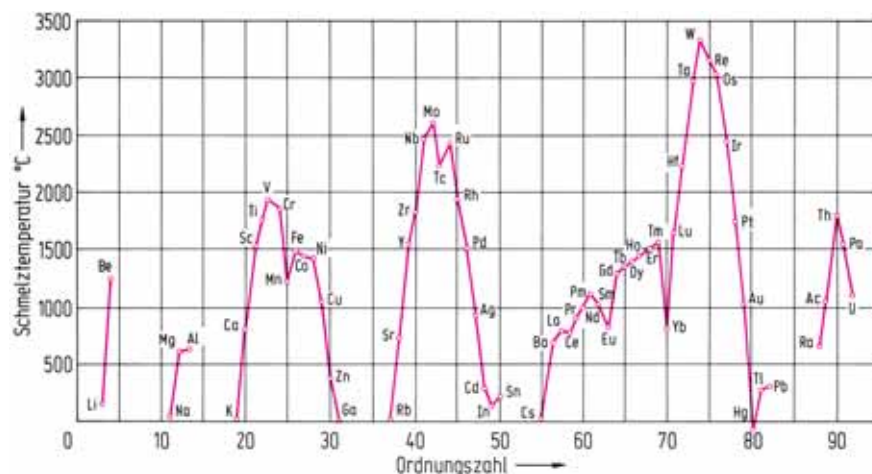


Abbildung 2.78 Schmelzpunkte der Metalle

Die metallischen Eigenschaften bleiben im flüssigen Zustand erhalten – ein bekanntes Beispiel dafür ist Quecksilber – und gehen erst im Dampfzustand verloren. Sie sind also an die Existenz größerer Atomverbände gebunden. Typische Eigenschaften von Metallen sind:

1. Metallischer Glanz der Oberfläche, Undurchsichtigkeit
2. Dehnbarkeit und plastische Verformbarkeit (Duktilität)
3. Gute elektrische ( $> 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) und thermische Leitfähigkeit (Abb. 2.79). Bei Metallen nimmt mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit ab, bei Halbmetallen nimmt sie zu.

Li 11,8	Be 18														
Na 23	Mg 25											Al 40			
K 15,9	Ca 23	Sc 1,7	Ti 1,2	V 0,6	Cr 6,5	Mn 20	Fe 11,2	Co 16	Ni 16	Cu 65	Zn 18	Ga 2,2			
Rb 8,6	Sr 3,3	Y 1,4	Zr 2,4	Nb 4,4	Mo 23	Tc	Ru 8,5	Rh 22	Pd 10	Ag 66	Cd 15	In 12	Sn 10	Sb 2,8	
Cs 5,6	Ba 17	La 1,7	Hf 3,4	Ta 7,2	W 20	Re 5,3	Os 11	Ir 20	Pt 10	Au 49	Hg 4,4	Tl 7,1	Pb 52	Bi 1	

Abbildung 2.79 Elektrische Leitfähigkeit der Metalle bei 0 °C in  $10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

Die metallischen Eigenschaften können mit den Kristallstrukturen der Metalle und den Bindungsverhältnissen in metallischen Substanzen erklärt werden.

In den chemischen Eigenschaften gibt es zwischen den Hauptgruppenmetallen und den Nebengruppenmetallen charakteristische Unterschiede. Bei den **Hauptgruppenmetallen** stehen für chemische Bindungen nur s- und p-Elektronen zur Verfügung, d-Elektronen sind entweder nicht oder nur in vollbesetzten Unterschalen vorhanden. Die Hauptgruppenmetalle treten daher überwiegend in einer einzigen Oxidationszahl auf, bei einigen kommen zwei Oxidationszahlen vor (Abb. 2.80). Die Ionen haben meist Edelgaskonfiguration. Sie sind farblos und diamagnetisch. Die Hauptgruppenmetalle sind fast alle unedle Metalle. Bei den **Nebengruppenmetallen** werden die d-Orbitale der zweitäußersten Schale aufgefüllt. Außer den s-Elektronen der äußersten Schale können auch die d-Elektronen als Valenzelektronen wirken. Die Übergangsmetalle treten daher in vielen Oxidationszahlen auf. Die wichtigsten Oxidationszahlen der 3d-Elemente sind in der Abb. 2.81 angegeben. Die meisten Ionen der Übergangsmetalle haben teilweise besetzte d-Niveaus. Solche Ionen sind gefärbt und paramagnetisch und besitzen eine ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung (vgl. Abschn. 5.4). Unter den Nebengruppenmetallen finden sich die typischen Edelmetalle.

$s^1$	$s^2$	$s^2 p^1$	$s^2 p^2$	$s^2 p^3$
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

Abbildung 2.80 Oxidationszahlen der Hauptgruppenmetalle.

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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	VO V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> VO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	MnO ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MnO <sub>2</sub> KMnO <sub>4</sub>	FeO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiO	Cu <sub>2</sub> O CuO	ZnO

Abbildung 2.81 Wichtige Oxidationszahlen der 3d-Elemente. Als Beispiele sind einige Sauerstoffverbindungen aufgeführt.

### 2.4.2 Kristallstrukturen der Metalle

Es treten vorwiegend drei Strukturen auf. Ihr Zustandekommen ist zu verstehen, wenn man annimmt, dass die Metallatome starre Kugeln sind und dass zwischen ihnen ungerichtete Anziehungskräfte existieren, so dass sich die Kugeln möglichst dicht zusammenlagern. Es entstehen dichteste Packungen. Abb. 2.82a zeigt eine Schicht mit Kugeln in dichtester Packung. Die Atome sind in gleichseitigen Dreiecken bzw. Sechsecken angeordnet. Packt man auf eine solche Schicht Kugeln, dann ist die Packung am dichtesten, wenn sie in Lücken liegen, die durch drei Kugeln der darunter liegenden Schicht gebildet werden. Wird eine Kugelschicht dichtester Packung raumsparend auf eine darunter liegende Schicht gepackt, gibt es für die obere Schicht zwei mögliche Lagen (vgl. Abb. 2.82b).

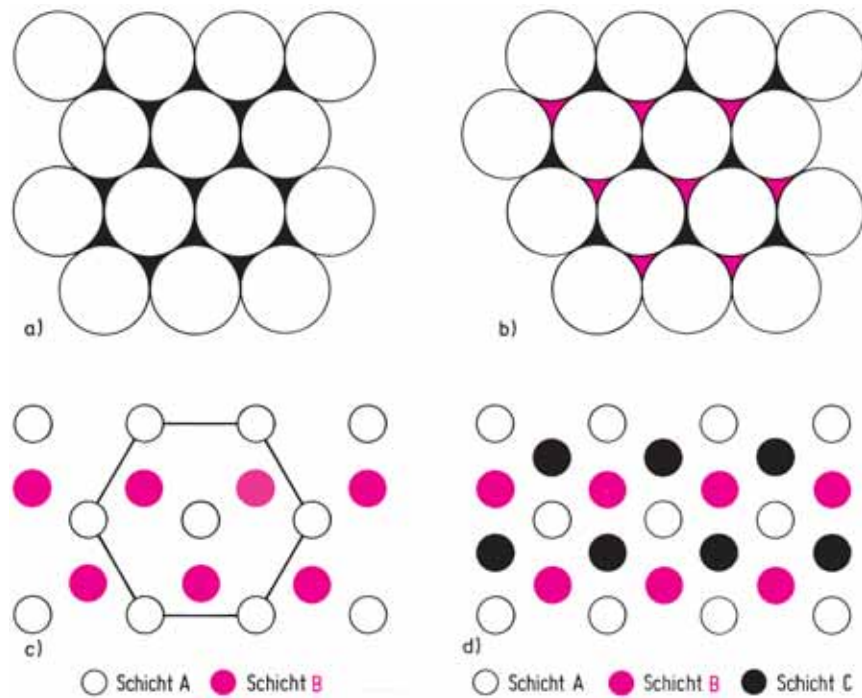


Abbildung 2.82 Dichteste Kugelpackungen.  
 a) Eine einzelne Schicht mit dichtest gepackten Kugeln.  
 b) Eine Schicht dichtester Packung besitzt zwei verschiedene Sorten von Lücken (▲ und ▼), in die eine zweite, darüber liegende Schicht dichtester Packung einrasten kann. Für diese Schicht gibt es daher zwei mögliche Positionen.  
 c) Hexagonal-dichteste Packung. Die Schichtenfolge ist ABAB ... Die dritte Schicht liegt genau über der ersten Schicht.  
 d) Kubisch-dichteste (= kubisch-flächenzentrierte) Packung. Die Schichtenfolge ist ABCABC ... Erst die vierte Schicht liegt genau über der ersten Schicht.

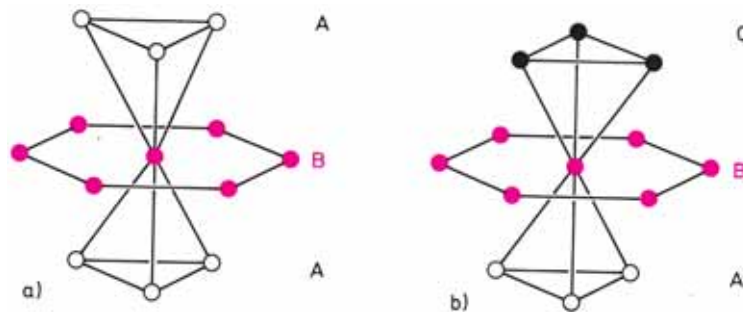


Abbildung 2.83 a) Hexagonal-dichteste Packung. Schichtenfolge ABAB ...  
 b) Kubisch-dichteste (= kubisch-flächenzentrierte) Packung. Schichtenfolge ABCABC ...

Es treten daher unterschiedliche Schichtenfolgen auf. 1. Die Schichtenfolge ABAB. Die dritte Schicht liegt so auf der zweiten Schicht, dass die Kugeln genau über denen der ersten Schicht liegen (Abb. 2.82c und Abb. 2.83a). 2. Die Schichtenfolge ABCABC. Die Kugeln der dritten Schicht liegen in anderen Positionen als die der ersten Schicht. Erst die vierte Schicht liegt wieder genau über der ersten (vgl. Abb. 2.82d und Abb. 2.83b).

Bei der Schichtenfolge ABAB liegt eine **hexagonal-dichteste Packung** (hdp) vor. Abb. 2.84 zeigt die hexagonale Elementarzelle dieser Struktur. Bei der **kubisch-dichtesten Packung** (kdp) mit der Schichtenfolge ABCABC entsteht eine Struktur mit

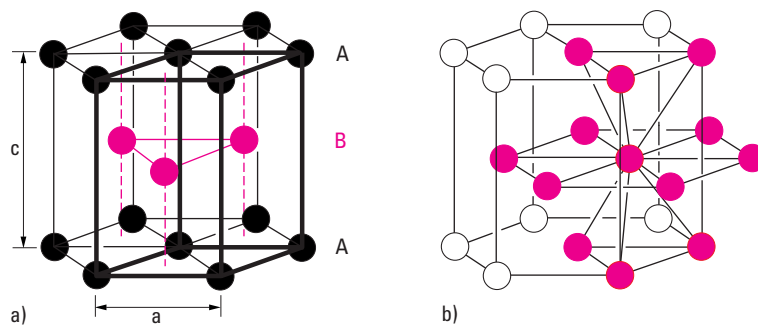


Abbildung 2.84 Hexagonal-dichteste Kugelpackung.

a) Atomlagen. Die dick gezeichneten Kanten umschließen die Elementarzelle.  $c/a = 1,633$ .  
b) Koordinationszahl. Jedes Atom hat 12 Nachbarn im gleichen Abstand.

einer flächenzentrierten kubischen Elementarzelle. Die kleinste Einheit dieser Struktur ist also ein Würfel, dessen Ecken und Flächenmitten mit Atomen besetzt sind. Jeweils senkrecht zu den vier Raumdiagonalen des Würfels liegen die dichtest gepackten Schichten mit der Folge ABCABC (Abb. 2.85).

Die dritte häufige Struktur ist die **kubisch-raumzentrierte Struktur** (krz). Die Elementarzelle ist ein Würfel, dessen Eckpunkte und dessen Zentrum mit Atomen

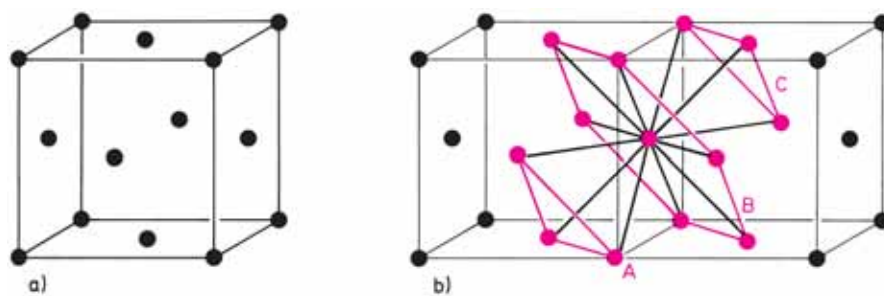


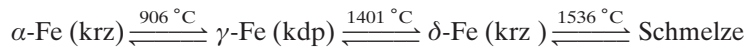
Abbildung 2.85 Kubisch-dichteste Packung (oder kubisch-flächenzentriertes Gitter).

a) Flächenzentrierte kubische Elementarzelle.  
b) Die Schichten dichtester Packung liegen senkrecht zu den Raumdiagonalen der Elementarzelle. Jedes Atom hat 12 Nachbarn im gleichen Abstand.



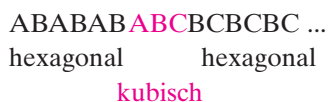


Viele Metalle sind polymorph, sie kommen in mehreren Strukturen vor. Eisen z. B. kommt in drei Modifikationen vor.



In der doppelt-hexagonalen Struktur mit der Schichtenfolge ABACABAC ... kristallisieren Pr und Nd. Der Wechsel der kubischen und hexagonalen Strukturelemente führt zur Verdoppelung der *c*-Achse.

Interessant ist das Auftreten von Stapelfehlern. Bei bestimmter Temperaturbehandlung tritt z. B. bei Co durchschnittlich nach 10 Schichten statt der hexagonalen eine kubische Schichtenfolge auf:



Bei den Nichtmetallen führen gerichtete Atombindungen zu kleinen Koordinationszahlen. In Ionenkristallen sind die Bindungskräfte ungerichtet; aufgrund der Radienverhältnisse Kation:Anion sind die häufigsten Koordinationszahlen 4, 6 und 8. Bei beiden Bindungsarten ist eine große Strukturmannigfaltigkeit vorhanden. Bei den Metallen führen die ungerichteten Bindungskräfte wegen der gleich großen Bausteine zu wenigen, geometrisch einfachen Strukturen mit großen Koordinationszahlen.

Dicht gepackte Gitter besitzen daher auch die Edelgase (vgl. Abschn. 4.3.1), bei denen zwischen den kugelförmigen Atomen ungerichtete van der Waals-Kräfte vorhanden sind.

Das Modell starrer Kugeln trifft jedoch nur in erster Näherung zu. Das Auftreten mehrerer typischer Metallstrukturen deutet auf einen individuellen Einfluss der Atome hin. Bisher gelang es aber nicht generell, theoretisch abzuleiten, welcher der drei Gittertypen bei einem Metall auftritt.

Die Berechnung der relativen Stabilität der drei Metallgitter unter Berücksichtigung der Bandstruktur der Elektronen (vgl. S. 178) zeigt aber, dass die Bandenergie der dominierende Energiefaktor ist. Bei Übergangsmetallen mit 2 bis 8 d-Elektronen stimmen beobachtete und berechnete Strukturänderungen überein (Abb. 2.88).

Bei einigen Metallen mit hexagonal-dichtester Packung hat das *c/a*-Verhältnis nicht den idealen Wert 1,633. Beispiele sind: Be 1,58; Seltenerdmetalle 1,57; Zn 1,86; Cd 1,88. Bei Be und den Seltenerdmetallen sind demnach die Abstände zwischen den Atomen in den Schichten dichtester Packung größer als zwischen den Schichten. Bei Zn und Cd ist es umgekehrt. Diese Abweichungen von der idealen Struktur zeigen, dass gerichtete Bindungskräfte eine Rolle spielen.

Zu den Metallen, die in komplizierteren Metallstrukturen kristallisieren, gehören Ga, In, Sn, Hg und Mn.

Die plastische Verformbarkeit von Metallen (Ziehen, Walzen, Hämmern) beruht darauf, dass in ausgezeichneten Ebenen eine Gleitung möglich ist. Gleitebenen sind besonders Ebenen dichtester Packung, da innerhalb der Ebenen der Zusammenhalt

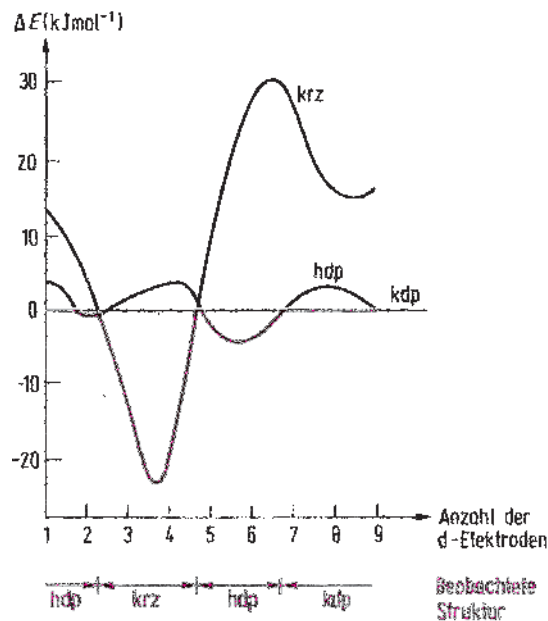


Abbildung 2.88 Relative Stabilität der Metallgitter in Abhängigkeit von der Anzahl der d-Elektronen. Die Energie des kdp-Gitters wird null gesetzt und die Energien der anderen Strukturen sind relativ dazu angegeben. Für die Übergangsmetalle mit  $d^2$ - bis  $d^8$ -Konfiguration stimmen beobachteter und berechneter Strukturwechsel überein. Ausnahmen sind die 3d-Elemente Mn, Fe, Co.

stark ist. In der kubisch-flächenzentrierten Struktur existieren senkrecht zu den vier Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle vier Scharen dichtgepackter Ebenen, bei der hexagonal-dichtesten Packung existiert nur eine solche Ebenenschar. Meist besteht ein Metallstück aus vielen regellos angeordneten Kriställchen, es ist polykristallin. Die Ebenen dichtester Packung liegen in den Kristalliten regellos auf alle Raumrichtungen verteilt. Bei polykristallinen Metallen mit kubisch-dichtester Packung ist wegen der größeren Anzahl an Gleitebenen die Wahrscheinlichkeit, dass Gleitebenen der einzelnen Kristallite in eine günstige Lage zur Verformungskraft kommen, größer als bei polykristallinen Metallen mit hexagonal-dichtester Packung. Die Metalle mit kubisch-dichtester Packung (Cu, Ag, Au, Pt, Al, Pb,  $\gamma$ -Fe) sind daher relativ weiche, gut zu bearbeitende (duktile) Metalle, während Metalle mit hexagonal-dichtester Packung und besonders kubisch-raumzentrierte Metalle (Cr, V, W, Mo) eher spröde sind. Fe tritt in zwei Strukturen auf und ist in der  $\gamma$ -Form duktiler und leichter bearbeitbar als in der  $\alpha$ -Form.

Im Metallgitter eingebaute Fremdatome erschweren die Gleitung und mindern die Duktilität. Legierungen enthalten Fremdatome und sind daher härter als das Wirtsmetall, oft sogar spröde oder brüchig.

Es soll noch erwähnt werden, dass bei der plastischen Verformung von Metallen Fehlorderungen im Metallgitter (Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen) eine wesentliche Rolle spielen (vgl. Abschn. 5.7). Gleitebenen sind Ebenen mit hoher Versetzungsdichte.

### 2.4.3 Atomradien von Metallen

Der Atomradius eines Metalls wird als halber Abstand der im Metallgitter benachbarten Metallatome definiert. Aus den Strukturen mit dichtesten Packungen erhält man Metallradien für 12fach koordinierte Metallatome, aus den kubisch-raumzentrierten Strukturen solche für 8fach koordinierte Metallatome. Aus Untersuchungen polymorpher Metalle und von Legierungssystemen lässt sich die folgende Abhängigkeit der Metallradien von der Koordinationszahl ermitteln:

Koordinationszahl	12	8	6	4
Metallradius	1,00	0,97	0,96	0,88

In der Abb. 2.89 sind Metallradien für die Koordinationszahl 12 angegeben. Die Atomradien der Metalle sind sehr viel größer als die Ionenradien (vgl. Tabelle 2.2).

Li 157	Be 112														
Na 191	Mg 160											Al 143			
K 235	Ca 197	Sc 164	Ti 147	V 135	Cr 129	Mn 137	Fe 126	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 137	Ga 153			
Rb 250	Sr 215	Y 182	Zr 160	Nb 147	Mo 140	Tc 135	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 152	In 167	Sn 158		
Cs 272	Ba 224	La 188	Hf 159	Ta 147	W 141	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 139	Au 144	Hg 155	Tl 171	Pb 175	Bi 182	

Abbildung 2.89 Atomradien von Metallen für die Koordinationszahl 12 in pm.

Sie liegen im Bereich 110–270 pm. Mit steigender Ordnungszahl ändern sie sich periodisch. In jeder Periode haben die Alkalimetalle die größten Radien. In jeder Übergangsmetallreihe haben einige Elemente der zweiten Hälfte sehr ähnliche Radien (z. B. Fe, Co, Ni, Cu), da dort ein Minimum auftritt. Die Radien homologer 4d- und 5d-Elemente sind nahezu gleich (Mo, W; Nb, Ta; Pd, Pt; Ag, Au). Ursache dafür ist die so genannte **Lanthanoid-Kontraktion**. Bei den auf das Lanthan folgenden 14 Lanthanoiden werden die inneren 4f-Niveaus aufgefüllt. Dabei erfolgt eine stetige Abnahme des Atomradius, so dass die auf die Lanthanoide folgenden 5d-Elemente den annähernd gleichen Radius besitzen, wie die homologen 4d-Elemente.

## 2.4.4 Die metallische Bindung

## 2.4.4.1 Elektronengas

Bereits um 1900 wurde von Drude und Lorentz ein Modell der metallischen Bindung entwickelt, das auf klassischen Gesetzen beruht. Danach sind in Metallen die Gitterplätze durch positive Ionenrümpfe besetzt, die Valenzelektronen bewegen sich frei im Metallgitter. **Im Gegensatz zu anderen Bindungsarten sind die Valenzelektronen also nicht an ein bestimmtes Atom gebunden, sondern delokalisiert**, und ähnlich wie sich Gasatome im gesamten Gasraum frei bewegen können, können sich die Valenzelektronen der Metallatome im gesamten Metallgitter frei bewegen. Diese frei beweglichen Elektronen werden daher als Elektronengas bezeichnet.

In Aluminium z. B. nehmen die kugelförmigen  $\text{Al}^{3+}$ -Rümpfe nur etwa 18% des Gesamtvolumens des Metalls ein, während das Elektronengas 82% des Volumens beansprucht (Abb. 2.90).

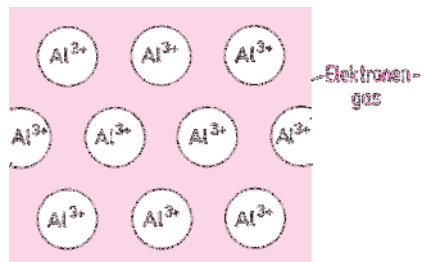


Abbildung 2.90 Schnitt durch einen Aluminiumkristall. Eine Schicht von  $\text{Al}^{3+}$ -Rümpfen in der Anordnung dichtester Packung ist in Elektronengas eingebettet. In Ionenkristallen und Atomkristallen sind die Valenzelektronen fest gebunden. In Metallen sind die Valenzelektronen nicht lokalisiert, sondern im Metallgitter frei beweglich.

Die Untersuchung der Elektronendichteverteilung bestätigte, dass zwischen den Atomen im Metallgitter eine endliche Elektronendichte vorhanden ist, die durch das Elektronengas zustande kommt (Abb. 2.91).

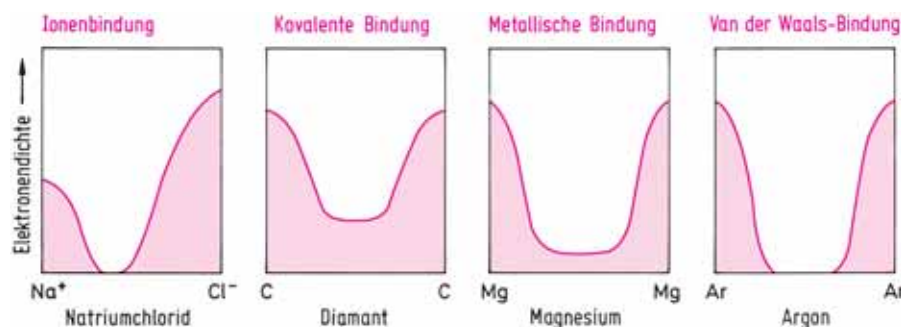


Abbildung 2.91 Schematischer Verlauf der Elektronendichte zwischen benachbarten Gitterbausteinen in Kristallgittern mit unterschiedlichen Bindungsarten.

Mit diesem Modell kann man viele Eigenschaften der Metalle – zumindest qualitativ – befriedigend erklären.

**Strukturelle und mechanische Eigenschaften:** Der Zusammenhalt der Atome in Metallen kommt durch die Anziehungskräfte zwischen den positiven Atomrümpfen und dem Elektronengas zustande. Diese Bindungskräfte sind ungerichtet, und sie erklären das bevorzugte Auftreten dicht gepackter Metallstrukturen.

Beim Gleiten der Gitterebenen bleiben die Bindungskräfte erhalten, Metalle sind daher plastisch verformbar (Abb. 2.92). Bei Ionenkristallen führt dagegen Gleitung

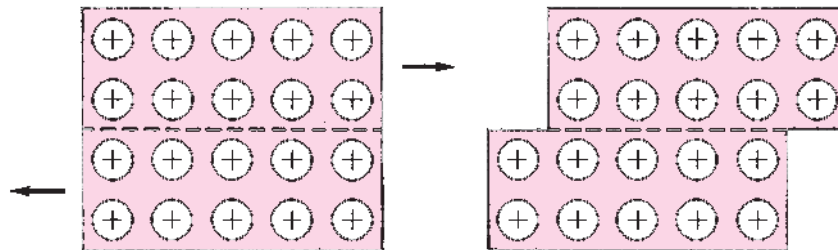


Abbildung 2.92 Bei der plastischen Verformung von Metallen führt die Verschiebung der Gitterebenen gegeneinander nicht zu Abstoßungskräften.

zum Bruch, wenn bei der Verschiebung der Gitterebenen gleichartig geladene Ionen übereinander zu liegen kommen und Abstoßung auftritt. Ionenkristalle sind daher spröde und nicht plastisch verformbar (Abb. 2.93). Bei Atomkristallen werden durch mechanische Deformation Elektronenpaarbindungen zerstört, so dass ein Kristall in kleinere Bruchstücke zerfällt. Diamant und Silicium z. B. sind spröde.

**Elektronische Eigenschaften:** Die Existenz des Elektronengases erklärt die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle. Beim Anlegen einer Spannung

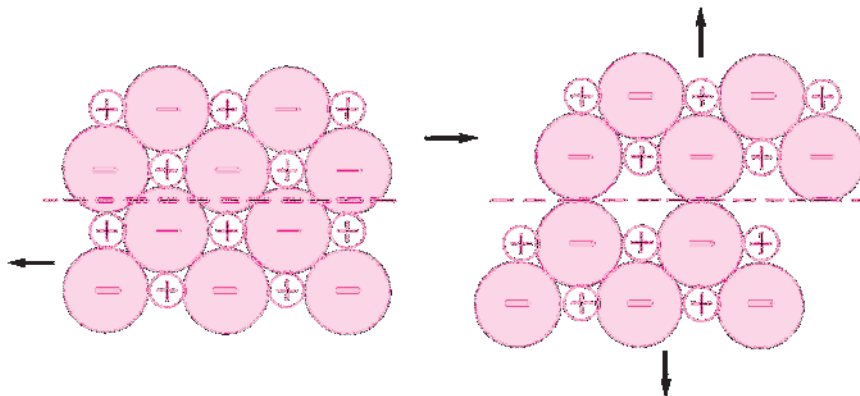


Abbildung 2.93 Die dargestellte Verschiebung der Schichten eines Ionenkristalls führt zu starken Abstoßungskräften.

wandern die Elektronen des Elektronengases im Kristall in Richtung der Anode. Mit steigender Temperatur sinkt die Leitfähigkeit, da durch die mit wachsender Temperatur zunehmenden Schwingungen der positiven Atomrümpfe eine wachsende Störung der freien Beweglichkeit der Elektronen erfolgt.

Da freie Elektronen Licht aller Wellenlängen absorbieren können, sind Metalle undurchsichtig. Das grau-weißliche Aussehen der Oberfläche der meisten Metalle kommt durch Reflexion von Licht aller Wellenlängen zustande.

Mit den klassischen Gesetzen ließ sich jedoch nicht das thermodynamische Verhalten von Metallen erklären. Im Gegensatz zu anderen einatomigen Gasen, beispielsweise den Edelgasen, die auf Grund der drei Translationsfreiheitsgrade die molare Wärmekapazität  $\frac{3}{2}R$  besitzen, nimmt das Elektronengas bei einer Temperaturerhöhung nahezu keine Energie auf. Die Wärmekapazität des Elektronengases ist annähernd null. Man bezeichnet das Elektronengas als entartet.

Nach der Regel von Dulong-Petit beträgt die molare Wärmekapazität aller festen Stoffe, auch die metallischer Leiter, annähernd  $3R$ .

Erst mit Hilfe der Quantentheorie konnte die Entartung des Elektronengases erklärt werden (vgl. Abschn. 2.4.4.3).

#### 2.4.4.2 Energiebändermodell

Stellen wir uns vor, dass ein Metallkristall aus vielen isolierten Metallatomen eines Metaldampfes gebildet wird. Sobald sich die Atome einander nähern, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen ihnen. Aufgrund dieser Wechselwirkung entsteht im Metallkristall aus den äquivalenten Atomorbitalen der einzelnen isolierten Atome, die ja die gleiche Energie besitzen, eine sehr dichte Folge von Energiezuständen. Man sagt, dass die Atomorbitale in einem Metall zu einem **Energieband** aufgespalten sind. Wird ein Metallkristall aus  $10^{20}$  Atomen gebildet – 1 g Lithium enthält  $10^{23}$  Atome –, dann entstehen aus  $10^{20}$  äquivalenten Atomorbitalen der Atome des Metaldampfes  $10^{20}$  Energieniveaus unterschiedlicher Energie (Abb. 2.94).

Man kann die Energiezustände eines Energiebandes als Molekülorbitale auffassen und das Zustandekommen des Energiebands mit der MO-Methode beschreiben. Bei der Wechselwirkung zweier Li-Atome entsteht durch Linearkombination der 2s-Orbitale – wie beim Wasserstoffmolekül (Abschn. 2.2.12) – ein bindendes und ein antibindendes MO. Die Linearkombination der 2s-Orbitale von drei Li-Atomen führt zu drei MOs (bindend, nichtbindend, antibindend). Treten vier Li-Atome in Wechselwirkung, so entstehen vier Vierzentren-MOs usw. Durch Linearkombination aller 2s-Orbitale der Li-Atome eines Kristalls entsteht eine dichte Folge von MOs, die sich über den gesamten Kristall erstrecken (Energieband). Die Anzahl der MOs ist gleich der Anzahl der Atomorbitale, aus denen sie gebildet werden. Elektronen, die diese MOs besetzen, sind vollständig delokalisiert, ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit erstreckt sich über den ganzen Kristall (vgl. Abschn. 2.2.12).

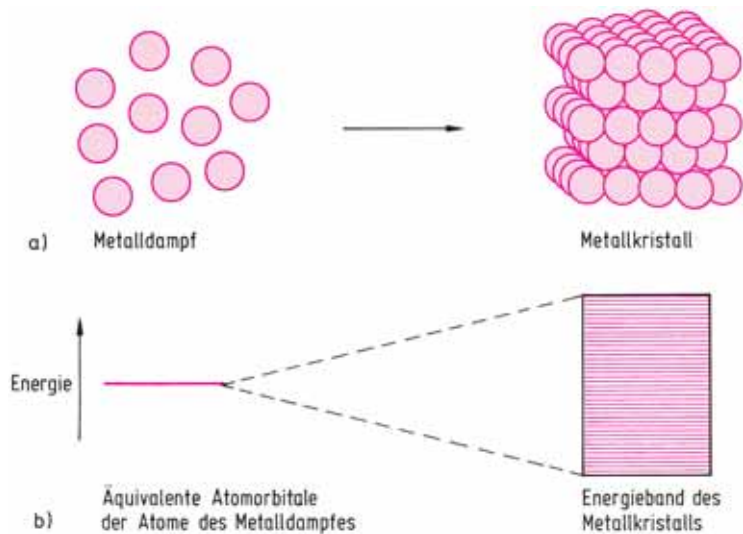


Abbildung 2.94 a) Aus isolierten Atomen eines Metalldampfes bildet sich ein Metallkristall. b) Aufspaltung von Atomorbitalen zu einem Energieband im Metallkristall. Aus  $10^{20}$  äquivalenten Atomorbitalen von  $10^{20}$  isolierten Atomen eines Metalldampfes entsteht im festen Metall ein Energieband mit  $10^{20}$  Energiezuständen unterschiedlicher Energie (vgl. Bildung von Molekülorbitalen, Abschn. 2.2.12).

Abb. 2.95 zeigt schematisch das Zustandekommen der Energiebänder von metallischem Lithium aus den Atomorbitalen der Li-Atome. Das aus den 1s-Atomorbitalen der Li-Atome gebildete Band ist von dem aus den 2s-Atomorbitalen gebildeten Energieband durch einen Energiebereich getrennt, in dem keine Energieniveaus liegen. Man nennt diesen Energiebereich **verbotene Zone**, da für die Metallelektronen Energien dieses Bereiches verboten sind. Die aus den 2s- und 2p-Atomorbitalen ge-

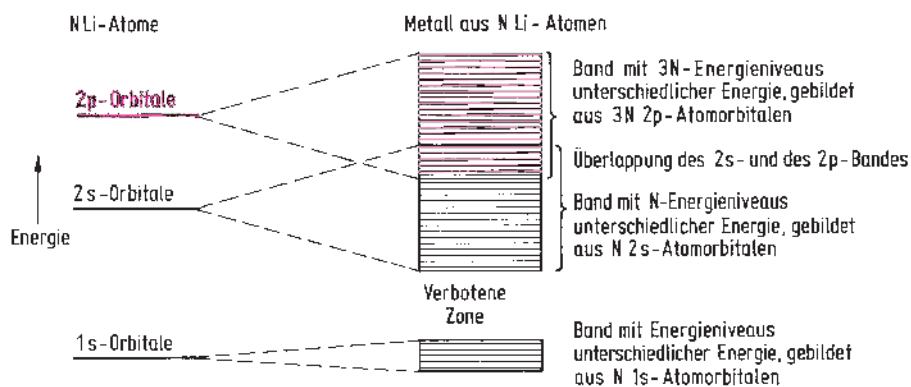


Abbildung 2.95 Schematische Darstellung des Zustandekommens der Energiebänder vom Lithium aus Atomorbitalen. Die Energiebreite stark aufgespaltener Bänder liegt in der Größenordnung von eV, der Abstand der Energieniveaus in den Bändern hat die Größenordnung  $10^{-20}$  eV, wenn  $N = 10^{20}$  beträgt.

bildeten Energiebänder sind so stark aufgespalten, dass die beiden Bänder überlappen, also nicht durch eine verbotene Zone voneinander getrennt sind.

Da die Energiebreite der Bänder in der Größenordnung von eV liegt, ist der Abstand der Energieniveaus innerhalb der Bänder von der Größenordnung  $10^{-20}$  eV, also sehr klein. Wegen des geringen Abstands der Energieniveaus ändert sich in den Bändern die Energie quasikontinuierlich, aber man darf nicht vergessen, dass die Energiebänder aus einer begrenzten Zahl von Energiezuständen bestehen.

Für die Besetzung der Energieniveaus von Energiebändern mit Elektronen gilt genauso wie für die Besetzung der Orbitale einzelner Atome das Pauli-Prinzip (vgl. Abschn. 1.4.7). Jedes Energieniveau kann also nur mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden. Für die Metalle Lithium und Beryllium ist die Besetzung der Energiebänder in den Abb. 2.96 und 2.97 dargestellt.

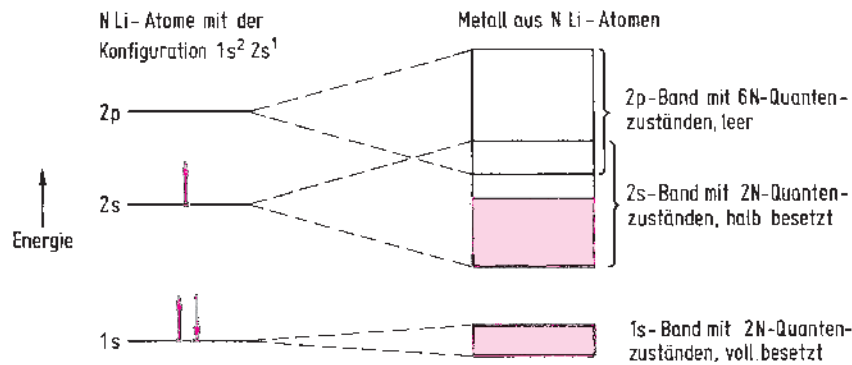


Abbildung 2.96 Besetzung der Energiebänder von Lithium. Für die Besetzung der Energieniveaus der Bänder gilt das Pauli-Verbot. Jedes Energieniveau kann nur mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden.

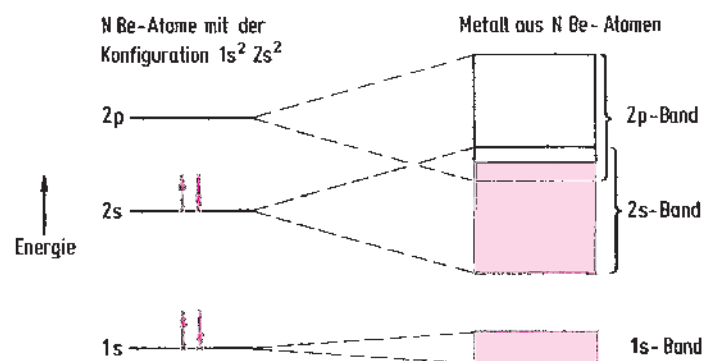


Abbildung 2.97 Besetzung der Energiebänder von Beryllium. Im Überlappungsbereich des 2s- und des 2p-Bandes werden Energieniveaus beider Bänder besetzt.



Die Breite einer verbotenen Zone hängt von der Energiedifferenz der Atomorbitale und der Stärke der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter ab. Je mehr sich die Atome im Kristallgitter einander nähern, umso stärker wird die Wechselwirkung der Elektronen, die Breite der Energiebänder wächst, und die Breite der verbotenen Zonen nimmt ab, bis schließlich die Bänder überlappen. Abb. 2.98 zeigt am Beispiel von Natrium und Magnesium die Aufspaltung der Atomorbitale in Abhängigkeit vom Atomabstand.

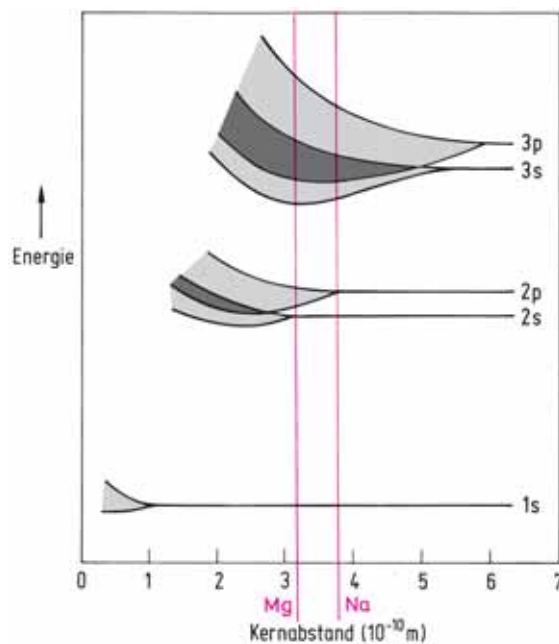


Abbildung 2.98 Aufspaltung der Atomorbitale in Abhängigkeit vom Atomabstand. Die 3p- und 3s-Orbitale der Na- und Mg-Atome sind in den Metallen zu breiten, sich überlappenden Energiebändern aufgespalten.

Innere, an die Atomkerne fest gebundene Elektronen zeigen im Festkörper nur eine schwache Wechselwirkung. Ihre Energiezustände sind praktisch ungestört und daher scharf. **Die inneren Elektronen bleiben lokalisiert und sind an bestimmte Atomrümpfe gebunden.**

Die Energieniveaus der äußeren Elektronen, der Valenzelektronen, spalten stark auf. Die Breite der Energiebänder liegt in der Größenordnung von eV. Ist ein solches Band nur teilweise mit Elektronen besetzt, dann können sich die Elektronen quasi-frei durch den Kristall bewegen, sie sind nicht an bestimmte Atomrümpfe gebunden (Elektronengas). Beim Anlegen einer Spannung ist elektrische Leitung möglich.

## 2.4.4.3 Metalle, Isolatoren, Eigenhalbleiter

Mit dem Energiebändermodell lässt sich erklären, welche Festkörper metallische Leiter, Isolatoren oder Halbleiter sind. Bei den Metallen überlappt das von den Orbitalen der Valenzelektronen gebildete Valenzband immer mit dem nächsthöheren Band (Abb. 2.99a, b). Beim Anlegen einer Spannung ist eine Elektronenbewegung möglich, da den Valenzelektronen zu ihrer Bewegung ausreichend viele unbesetzte Energiezustände zur Verfügung stehen. Solche Stoffe sind daher gute elektrische Leiter.

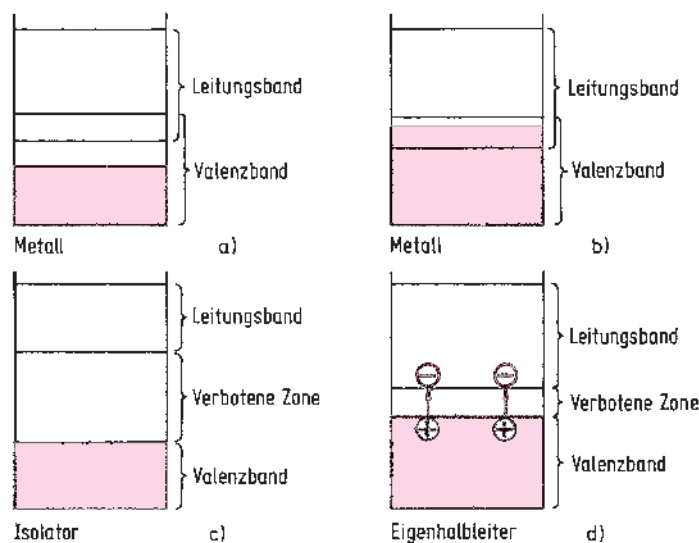


Abbildung 2.99 Schematische Energiebänderdiagramme. Es ist nur das oberste besetzte und das unterste leere Band dargestellt, da die anderen Bänder für die elektrischen Eigenschaften ohne Bedeutung sind.

a), b) Bei allen Metallen überlappt das Valenzband mit dem nächsthöheren Band. In der Abb. a) ist das Valenzband teilweise besetzt. Dies trifft für die Alkalimetalle zu, bei denen das Valenzband gerade halb besetzt ist (vgl. Abbildung 2.96). In der Abbildung b) ist das Valenzband fast aufgefüllt und der untere Teil des Leitungsbandes besetzt. Dies ist bei den Erdalkalimetallen der Fall (vgl. Abbildung 2.97).

c) Bei Isolatoren ist das voll besetzte Valenzband vom leeren Leitungsband durch eine breite verbotene Zone getrennt. Elektronen können nicht aus dem Valenzband in das Leitungsband gelangen.

d) Bei Eigenhalbleitern ist die verbotene Zone schmal. Durch thermische Anregung gelangen Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Im Valenzband entstehen Defektelektronen. In beiden Bändern ist elektrische Leitung möglich.

Bei den Alkalimetallen ist das Valenzband nur halb besetzt (Abb. 2.96). Auch ohne Überlappung mit dem darüber liegenden p-Band wäre eine elektrische Leitung möglich. Die Erdalkalimetalle (Abb. 2.97) wären ohne diese Überlappung keine Metalle, da dann das Valenzband vollständig aufgefüllt wäre.

Da in Metallen auch bei der Temperatur  $T = 0\text{ K}$  die Elektronen wegen des Pauli-Verbots Quantenzustände höherer Energie besetzen müssen, haben die Elektronen bei  $T = 0\text{ K}$  einen Energieinhalt. Die obere Energiegrenze, bis zu der bei  $T = 0\text{ K}$  die Energieniveaus besetzt sind, heißt **Fermi-Energie**  $E_F$ . Sie beträgt für Lithium  $4,7\text{ eV}$ . Bei einer Temperaturerhöhung können nur solche Elektronen Energie aufnehmen, die dabei in unbesetzte Energieniveaus gelangen. Da dies nur wenige Elektronen sind, nämlich die, deren Energieniveaus dicht unterhalb der Fermi-Energie liegen, ändert sich die Energie des Elektronengases mit wachsender Temperatur nur wenig, es ist entartet. Ein einatomiges Gas, für das klassische Gesetze gelten, hat dagegen bei der Temperatur  $T = 0\text{ K}$  die Energie null, und die Energie des Gases nimmt mit der Temperatur linear zu (Abb. 2.100).

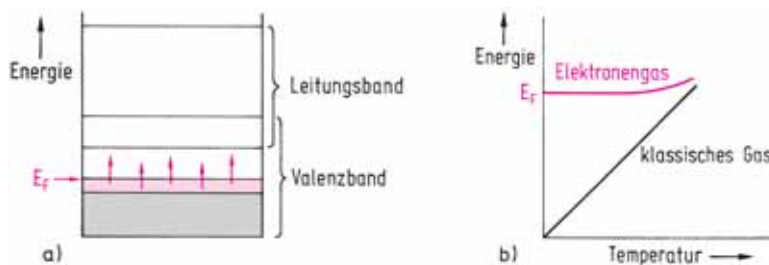


Abbildung 2.100 a) Bei  $T = 0\text{ K}$  sind alle Energiezustände unterhalb  $E_F$  besetzt. Bei der Temperatur  $T$  können nur Elektronen des rot gekennzeichneten Bereichs thermische Energie aufnehmen und unbesetzte Energieniveaus oberhalb  $E_F$  besetzen. Mit steigender Temperatur wird dieser Bereich breiter.

b) Da nur ein kleiner Teil der Valenzelektronen thermische Energie aufnehmen kann, nimmt die Energie des Elektronengases bei Temperaturerhöhung nur wenig zu.

In einem Isolator ist das Leitungsband leer, es enthält keine Elektronen und ist vom darunter liegenden, mit Elektronen voll besetzten Valenzband durch eine breite verbotene Zone getrennt (Abb. 2.99c). In einem voll besetzten Band findet beim Anlegen einer Spannung keine Leitung statt, da für eine Elektronenbeweglichkeit freie Quantenzustände vorhanden sein müssen, in die die Elektronen bei der Zuführung elektrischer Energie gelangen können. Ist die verbotene Zone zwischen dem leeren Leitungsband und dem vollen Valenzband schmal, tritt Eigenhalbleitung auf (Abb. 2.99d). Durch Energiezufuhr (thermische oder optische Anregung) können nun Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gelangen. Im Leitungsband findet Elektronenleitung statt. Im Valenzband entstehen durch das Fehlen von Elektronen positiv geladene Stellen. Eine Elektronenbewegung im nahezu vollen Valenzband führt zur Wanderung der positiven Löcher in entgegengesetzter Richtung (Löcherleitung). Man beschreibt daher zweckmäßig die Leitung im Valenzband so, als ob positive Teilchen der Ladungsgröße eines Elektrons für die Leitung verantwortlich seien. Diese fiktiven Teilchen nennt man **Defektelektronen**. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Ladungsträger stark zu. Dadurch erhöht sich die Leitfähigkeit

viel stärker, als sie durch die mit steigender Temperatur wachsenden Gitterschwingungen vermindert wird. Im Gegensatz zu Metallen nimmt daher die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark zu.

Ein Beispiel für einen Isolator ist der Diamant (vgl. Abb. 2.73). Das vollständig gefüllte Valenzband ist durch eine 5 eV breite verbotene Zone vom leeren Leitungsband getrennt. In den ebenfalls im Diamantgitter kristallisierenden homologen Elementen Si, Ge, Sn<sub>grau</sub> wird die verbotene Zone schmaler, es entsteht Eigenhalbleitung.

Eigenhalbleiter sind auch die III-V-Verbindungen (vgl. Abschn. 2.2.11), die in der vom Diamantgitter ableitbaren Zinkblende-Struktur kristallisieren. Die Breite der verbotenen Zone ist in der Tabelle 2.23 angegeben. GaAs und InAs sind als schnelle Halbleiter technisch interessant. Sie besitzen eine sehr viel größere Elektronenbeweglichkeit als Silicium. GaN wird für Leuchtdioden verwendet (s. Abschn. 5.11.6).

Tabelle 2.23 Breite der verbotenen Zone von Elementen der 14. Gruppe und einigen III-V-Verbindungen

Diamant-Struktur	Verbotene Zone in eV	Zinkblende-Struktur	Verbotene Zone in eV
Diamant	5,3		
Silicium	1,1	AlP	3,0
Germanium	0,72	GaAs	1,34
graues Zinn	0,08	InSb	0,18

Mit abnehmender Breite der verbotenen Zone nimmt die Energie ab, die erforderlich ist, Bindungen aufzubrechen und Elektronen aus den  $sp^3$ -Hybridorbitalen zu entfernen. Beim grauen, nichtmetallischen Zinn sind die Bindungen bereits so schwach, dass bei 13 °C Umwandlung in die metallische Modifikation erfolgt.

#### 2.4.4.4 Dotierte Halbleiter (Störstellenhalbleiter)

In das Siliciumgitter lassen sich Fremdatome einbauen. Fremdatome von Elementen der 15. Gruppe, beispielsweise As-Atome, besitzen ein Valenzelektron mehr als die Si-Atome. Dieses überschüssige Elektron ist nur schwach am As-Rumpf gebunden und kann viel leichter in das Leitungsband gelangen als die fest gebundenen Valenzelektronen der Si-Atome. Solche Atome nennt man Donatoratome. Im Energiebändermodell liegen daher die Energieniveaus der Donatoratome in der verbotenen Zone dicht unterhalb des Leitungsbandes. Schon durch Zufuhr kleiner Energiemengen werden Elektronen in das Leitungsband überführt. Es entsteht Elektronenleitung. Halbleiter dieses Typs nennt man **n-Halbleiter** (Abb. 2.101b).

In das Siliciumgitter eingebaute Fremdatome der 13. Gruppe, die ein Valenzelektron weniger haben als die Si-Atome, beispielsweise In-Atome, können nur drei

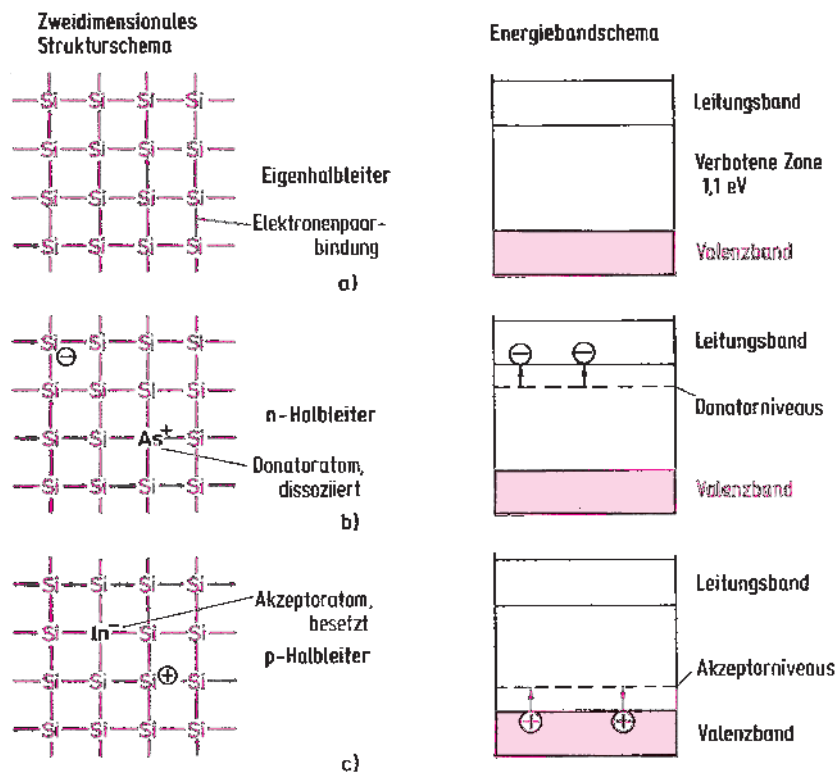


Abbildung 2.101 Valenzstrukturen und Energieniveaudiagramme dotierter Halbleiter.

a) Den bindenden Elektronenpaaren der Valenzstrukturen entsprechen im Energiebandschema die Elektronen im Valenzband. Der Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband bedeutet, dass eine Si—Si-Bindung aufgebrochen wird.

b) Das an den Elektronenpaarbindungen nicht beteiligte As-Valenzelektron ist nur schwach an den As-Rumpf gebunden und kann leicht in das Gitter wandern. Dieser Dissoziation des As-Atoms entspricht im Bandschema der Übergang eines Elektrons von einem Donatorniveau in das Leitungsband. Die Donatorniveaus der As-Atome haben einen Abstand von 0,04 eV zum Leitungsband.

c) Ein Elektron einer Si—Si-Bindung kann unter geringem Energieaufwand an ein In-Atom angelagert werden. Dies bedeutet, dass ein Elektron des Valenzbandes ein Akzeptorniveau besetzt. Die Akzeptorniveaus von In liegen 0,1 eV über dem Valenzband.

Atombindungen bilden. Zur Ausbildung der vierten Atombindung kann das In-Atom ein Elektron von einem benachbarten Si-Atom aufnehmen. Dadurch entsteht am Si-Atom eine Elektronenleerstelle, ein Defektelektron. Durch die Dotierung mit Akzeptoratomen entsteht Defektelektronenleitung. Im Energiebändermodell liegen die Energieniveaus der Akzeptoratomdichte oberhalb des Valenzbandes. Elektronen des Valenzbandes können durch geringe Energiezufuhr Akzeptorniveaus besetzen, im Valenzband entstehen Defektelektronen. Diese Halbleiter nennt man **p-Halbleiter** (Abb. 2.101c).

Wie bei den Eigenhalbleitern, nimmt auch bei den dotierten Halbleitern die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu. Da nur in sehr geringen Konzentrationen dotiert wird, muss das zur Herstellung von Si- und Ge-Halbleitern verwendete Silicium bzw. Germanium extrem rein sein. Diamant wird durch Dotierung mit B-Atomen p-leitend. Die n-Dotierung gelingt noch nicht.

Die Konzentration der Störstellen beträgt meist  $10^{21}$  bis  $10^{26} \text{ m}^{-3}$ , die der Gitteratome ist ca.  $10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Die Herstellung von hochreinen Siliciumeinkristallen ist im Abschn. 4.7.3.2 beschrieben.

Bei vielen Halbleitern ist das Bändermodell nicht anwendbar. Die elektrische Leitfähigkeit entsteht durch „Hüpfen“ von Elektronen zwischen benachbarten Atomen. Diese als **Hopping-Halbleiter** bezeichneten Halbleiter werden im Abschn. 5.7.5.2 behandelt.

#### 2.4.5 Metallcluster, Clustermetalle

Metallische Eigenschaften sind nur an größeren Atomverbänden zu beobachten. Wie viel Metallatome aber sind erforderlich, um metallische Eigenschaften zu erzeugen? Zwischenstufen auf dem Weg zum metallischen Zustand sind Metallcluster. Nackte Cluster, die nur aus Metallatomen bestehen, können jedoch nicht in einheitlicher Größe hergestellt werden. Dies gelingt nur bei Clustern, die mit einer Ligandenhülle umgeben sind. Die Anordnung der Metallatome ist meist die einer dichtesten Kugelpackung (vgl. Abschn. 2.4.2), Metallcluster sind Ausschnitte aus Metallgittern. Bei Clustern mit perfekter äußerer Geometrie (full-shell-Cluster) ist die Zahl der Atome 13, 55, 147, 309, 561 (magische Zahlen). Die magischen Zahlen erhält man aus der Beziehung  $10n^2 + 2$  für die Anzahl der Atome in der n-ten Schale des Clusters (vgl. Abb. 2.102). Die Cluster werden durch eine möglichst lückenlose Ligandenhülle stabilisiert, die die reaktiven äußeren Metallatome abschirmt. Die Wahl der richtigen Liganden ist für die Stabilität entscheidend. Lücken in der Ligandenhülle werden durch einzelne Atome, z. B. Cl, gefüllt (Abb. 2.102c). Beispiele für zweischalige Cluster:  $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$  (vgl. Abb. 2.102),  $\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ ,  $\text{Ru}_{55}[\text{P}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_3]_{12}\text{Cl}_{20}$ ,  $\text{Pt}_{55}[\text{As}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_3]_{12}\text{Cl}_{20}$ . Ein vierschaliger Cluster ist  $\text{Pt}_{309}(\text{phen})_{24}\text{O}_{30\pm 10}$  (phen = Phenanthrolin), ein fünfschaliger Cluster  $\text{Pd}_{561}(\text{phen})_{36}\text{O}_n$  ( $n \approx 200$ ). Der Kern des  $\text{Pd}_{561}$ -Clusters hat einen Durchmesser von etwa 2,4 nm, erreicht also noch nicht die Größe kolloidaler Teilchen ( $> 10 \text{ nm}$ ).

In den physikalischen Eigenschaften der Cluster ist der Übergang von Moleküleigenschaften zu metallischen Eigenschaften zu erkennen. Der Anteil zum metallischen Verhalten stammt hauptsächlich von den Atomen des Clusterkerns und nicht von den Atomen der ligandenfeldstabilisierten Clusteroberfläche. Die Delokalisierung der Elektronen beginnt bereits bei den  $\text{Me}_{55}$ -Clustern. Der  $\text{Au}_{55}$ -Cluster enthält zwei frei bewegliche Elektronen und **mit etwa 50 Metallatomen ist also die Grenze zum metallischen Zustand erreicht.**

Die Pd-Cluster sind auf TiO<sub>2</sub>- oder Zeolithträgern als heterogene Katalysatoren interessant (vgl. Abschn. 3.6.6).

Durch Abbau von Me<sub>55</sub>-Clustern (z. B. an Elektroden in Dichlormethanolösung) werden nackte Me<sub>13</sub>-Cluster freigesetzt, die zu Superclustern (Cluster von Clustern) reagieren können. Die Me<sub>13</sub>-Cluster formieren sich zu dichtesten Packungen und es entstehen z. B. die einschaligen Supercluster (Me<sub>13</sub>)<sub>13</sub> und die zweischaligen Supercluster (Me<sub>13</sub>)<sub>55</sub>. (Au<sub>13</sub>)<sub>55</sub> hat die relative Masse 140 833. **Kristalline Clustermetalle sind neue Metallmodifikationen, die aufbauenden Einheiten sind Cluster** und

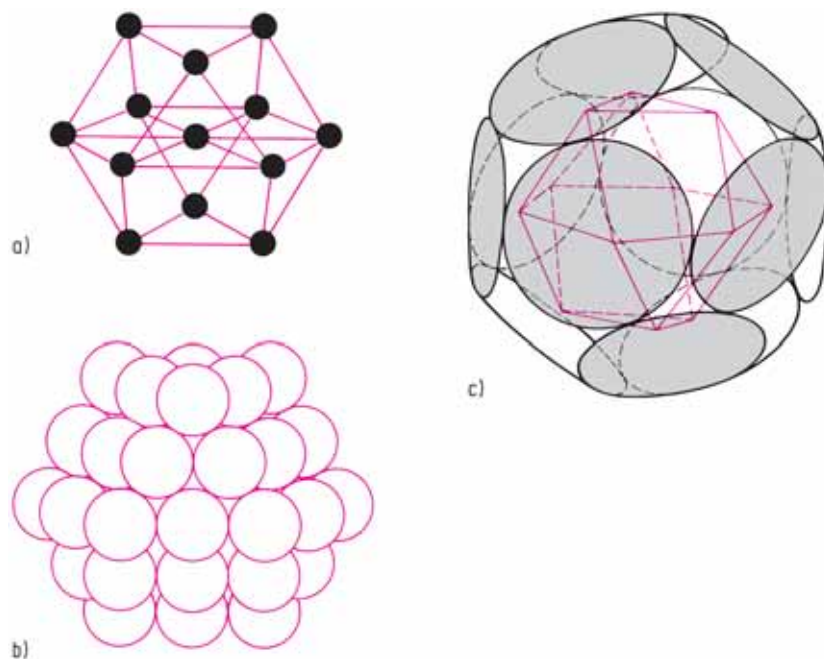


Abb. 2.102 a) Struktur eines einschaligen Me<sub>13</sub>-Clusters mit kubisch-dichtester Packung. Die 12 äußeren Atome besetzen die Ecken eines Kuboktaeders.

b) Darstellung eines zweischaligen Me<sub>55</sub>-Clusters. Für die Schalen erhält man aus  $10n^2 + 2$  ( $n$  = Schalenzahl) die Atomzahlen 1 (Kern) + 12 (1. Schale) + 42 (2. Schale) = 55. Die 42 Atome der äußeren Schale bilden ein Kuboktaeder. Die Atome der inneren Schale liegen in den Lücken der äußeren Schale. Der Me<sub>55</sub>-Cluster ist ein kleiner Ausschnitt aus einem Metall mit kubisch-dichtester Packung.

c) Schematische Darstellung des zweischaligen Clusters Au<sub>55</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>. Die Cluster werden durch eine möglichst lückenlose Ligandenhülle stabilisiert. Beim Au<sub>55</sub>-Cluster ist dafür als Ligand Triphenylphosphan P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> geeignet. Jede Kuboktaederecke ist von einem Liganden bedeckt, der als Kreis dargestellt ist, der Au<sub>55</sub>-Cluster wird kugelartig abgeschirmt. Über den 6 quadratischen Kuboktaederflächen entstehen Lücken, die durch Anlagerung der 6 Cl-Liganden geschlossen werden. Von den 42 Atomen der Clusteroberfläche sind 6 an die Cl-Atome und 12 an die P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Liganden gebunden, 24 sind nicht koordiniert.

nicht wie bei „normalen“ Metallen einzelne Atome. Sie sind jedoch thermodynamisch instabil und zerfallen nach einigen Wochen. Gold-Clustermetalle wandeln sich bei 400–500 °C in normales metallisches Gold um.

#### 2.4.6 Intermetallische Systeme

Ionenverbindungen und kovalente Verbindungen sind meist stöchiometrisch zusammengesetzt. Bei Verbindungen zwischen Metallen ist das Gesetz der konstanten Proportionen häufig nicht erfüllt, die Zusammensetzung kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Ein Beispiel dafür ist die Verbindung  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ . Die verwendete Formel gibt nur eine idealisierte Zusammensetzung mit einfachen Zahlenverhältnissen an. Die Zusammensetzung kann jedoch innerhalb der Grenzen  $\text{Cu}_{0,34}\text{Zn}_{0,66}$  –  $\text{Cu}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$  liegen. Treten in intermetallischen Systemen stöchiometrisch zusammengesetzte intermetallische Verbindungen wie  $\text{Na}_2\text{K}$  oder  $\text{AuCu}_3$  auf, so entsteht die Stöchiometrie nicht aufgrund der chemischen „Wertigkeit“ der Bindungspartner, sondern meist aufgrund der geometrischen Anordnung der Bausteine im Gitter. Aus diesen Gründen wird oft der Begriff intermetallische Verbindung vermieden und stattdessen die Bezeichnung **intermetallische Phase** verwendet.

Metallische Mehrstoffsysteme werden **Legierungen** genannt. Homogene Legierungen bestehen aus einer Phase mit einem einheitlichen Kristallgitter. Heterogene Legierungen bestehen aus einem Gefüge mehrerer Kristallarten, also aus mehreren metallischen Phasen.

Intermetallische Phasen sind bereits in den ersten Hochkulturen als Werkzeuge, Waffen und Zahlungsmittel wichtig gewesen. Auch heute sind sie in ihrer Verwendung als hochschmelzende, hochfeste Legierungen, Supraleiter, magnetische Verbindungen, metallische Gläser usw. von großer technischer Bedeutung.

Obwohl sie die umfangreichste Gruppe anorganischer Verbindungen sind, ist die Beziehung zwischen Struktur und chemischer Bindung vielfach unklar, denn die komplexen Bindungsverhältnisse können nicht mit den sonst gut funktionierenden Valenzregeln der Ionenbindung und der kovalenten Bindung beschrieben werden.

Die im Abschn. 2.4.6.2 angegebene Klassifikation erfasst nur einen Teil der großen Zahl und der strukturellen Vielfalt intermetallischer Phasen.

##### 2.4.6.1 Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen

Schmelzdiagramme sind Zustandsdiagramme bei konstantem Druck, aus denen abgelesen werden kann, wie sich feste Stoffe untereinander verhalten. Hier sollen nur Grundtypen metallischer Zweistoffsysteme (binäre Systeme) behandelt werden.



### Unbegrenzte Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustand

Beispiele: Silber–Gold (Abb. 2.103) und Kupfer–Gold (Abb. 2.105).

Silber und Gold kristallisieren beide kubisch-flächenzentriert und bilden miteinander **Mischkristalle**. In den Mischkristallen sind die Gitterplätze des kubisch-flächenzentrierten Gitters sowohl mit Ag- als auch mit Au-Atomen besetzt (Abb. 2.104). Die Besetzung ist ungeordnet, statistisch. Da in den Mischkristallen jedes beliebige Ag/Au-Verhältnis auftreten kann, ist die Mischkristallreihe lückenlos (vgl. Abschn. 2.4.6.2). Mischkristalle werden auch feste Lösungen genannt.

Im System Ag–Au existiert daher bei allen Zusammensetzungen nur eine feste Phase mit demselben Kristallgitter. Aus einer Ag–Au-Schmelze kristallisiert beim Erreichen der Erstarrungstemperatur (Liquiduskurve) ein Mischkristall aus, der eine von der Schmelze unterschiedliche Zusammensetzung hat und in dem die schwerer schmelzbare Komponente Au angereichert ist. Die Zusammensetzung einer Schmelze

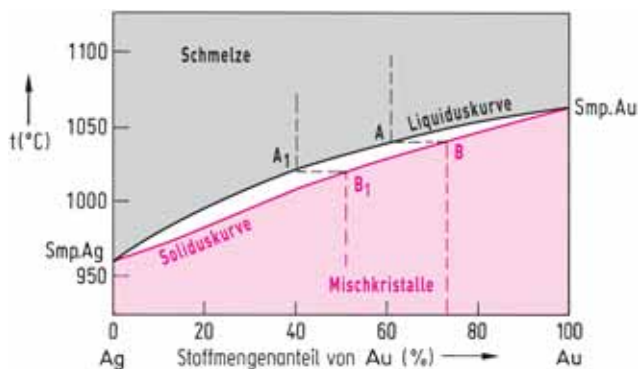


Abbildung 2.103 Schmelzdiagramm Silber-Gold. Silber und Gold bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Schnittpunkte einer Isotherme mit der Liquidus- und der Soliduskurve geben die Zusammensetzungen der Schmelze und des Mischkristalls an, die bei dieser Temperatur miteinander im Gleichgewicht stehen.

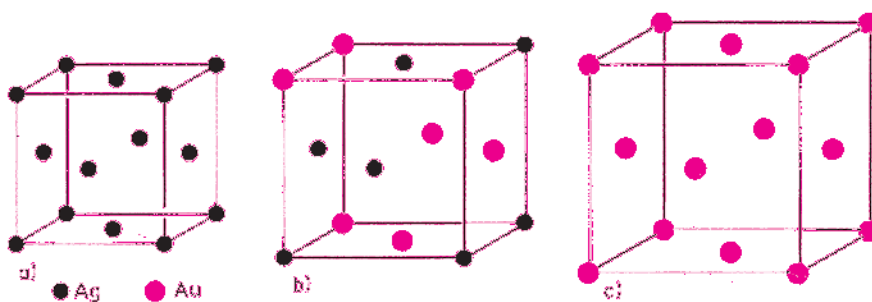


Abbildung 2.104 a) Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters von Silber.  
 b) Elementarzelle eines Silber-Gold-Mischkristalls. Die Gitterplätze des kubisch-flächenzentrierten Gitters sind statistisch mit Gold- und Silberatomen besetzt.  
 c) Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters von Gold.

und die Zusammensetzung des Mischkristalls, der mit dieser Schmelze im Gleichgewicht steht, wird durch die Schnittpunkte einer Isotherme mit der **Liquiduskurve** und der **Soliduskurve** angegeben (z. B. A—B, A<sub>1</sub>—B<sub>1</sub>). Infolge der Anreicherung von Au in der festen Phase verarmt die Schmelze an Au, dadurch sinkt die Erstarrungstemperatur, und es kristallisieren immer Au-ärmere Mischkristalle aus, bis im Falle einer raschen Abkühlung zum Schluss reines Ag auskristallisiert. Es bilden sich also inhomogen zusammengesetzte Mischkristalle, die durch Tempern (längeres Erwärmen auf höhere Temperatur) homogenisiert werden können.

Im System Cu—Au ist ebenfalls unbegrenzte Mischkristallbildung möglich. Es tritt jedoch ein Schmelzpunktsminimum auf (Abb. 2.105a).

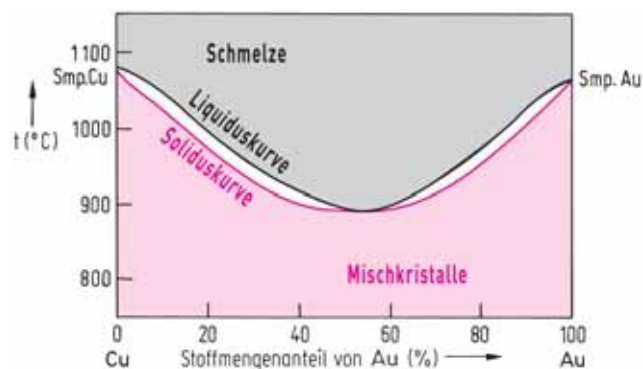


Abbildung 2.105a Schmelzdiagramm Kupfer-Gold. Kupfer und Gold bilden eine lückenlose Mischkristallreihe mit einem Schmelzpunktsminimum.

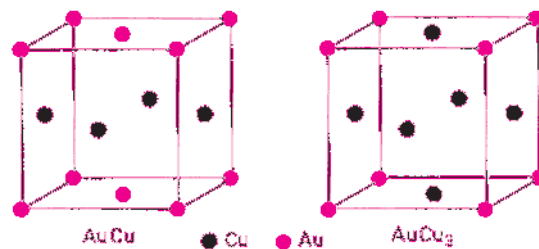


Abbildung 2.105b Überstrukturen im System Kupfer-Gold. Aus Mischkristallen der Zusammensetzungen AuCu und AuCu<sub>3</sub> mit ungeordneter Verteilung der Atome auf den Gitterplätzen entstehen beim langsamen Abkühlen geordnete Verteilungen.

Beim langsamen Abkühlen von Mischkristallen kann aus der ungeordneten Verteilung der Atome auf den Gitterplätzen eine geordnete Verteilung der Atome entstehen. Die geordneten Phasen werden **Überstrukturen** genannt.

Im System Cu—Au treten zwei Überstrukturen auf (Abb. 2.105b). Beim Stoffmengenverhältnis 1 : 3 von Gold und Kupfer bildet sich unterhalb 390°C, beim Ver-

hältnis 1:1 unterhalb 420°C eine geordnete Struktur. Die Ordnung entsteht aufgrund der unterschiedlichen Metallradien von Cu (128 pm) und Au (144 pm) (Differenz 12%). Beim schnellen Abkühlen (Abschrecken) ungeordneter Mischkristalle bleibt die statistische Verteilung erhalten (der Unordnungszustand wird eingefroren). Bei Zimmertemperatur ist die Beweglichkeit der Atome im Kristallgitter so gering, dass sich der Ordnungszustand nicht ausbilden kann.

Im System Ag—Au mit nahezu identischen Radien der Komponenten bilden sich keine Überstrukturen.

Bei der Zusammensetzung 1:1 wird aber ein Nahordnungseffekt beobachtet. Abweichend von der statistischen Verteilung umgibt sich Au bevorzugt mit Ag und umgekehrt.

In Mischkristallen ist, verglichen mit den reinen Metallen, eine Abnahme der typischen Metalleigenschaften zu beobachten, z. B. eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und der plastischen Verformbarkeit (Abb. 2.106). Bei den Überstrukturen sind, verglichen mit den ungeordneten Mischkristallen, die metallischen Eigenschaften ausgeprägter. Die elektrische Leitfähigkeit ist höher (Abb. 2.106), Härte und Zugfestigkeit sind geringer. Die geordnete CuAu-Phase z. B. ist weich wie Cu, während der ungeordnete Mischkristall hart und spröde ist.

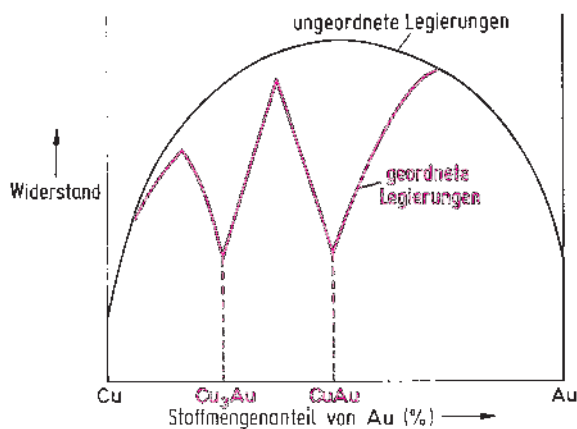


Abbildung 2.106 Elektrischer Widerstand im System Cu-Au. Legierungen haben einen höheren elektrischen Widerstand als die reinen Metalle. Die geordneten Legierungen leiten besser als die ungeordneten Legierungen.

**Mischbarkeit im flüssigen Zustand, Nichtmischbarkeit im festen Zustand**

Beispiel: Bismut – Cadmium (Abb. 2.107)

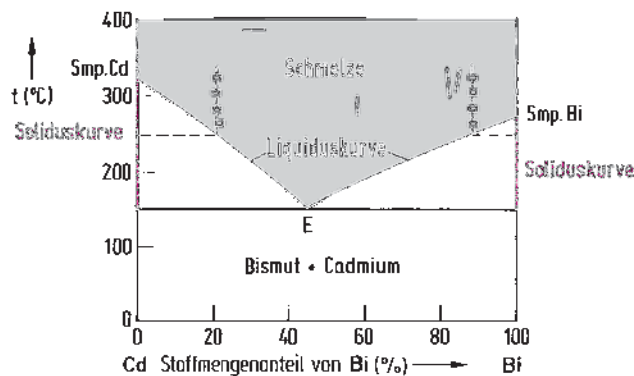


Abbildung 2.107 Schmelzdiagramm Bismut-Cadmium. Bi und Cd bilden keine Mischkristalle. Aus Schmelzen der Zusammensetzungen Cd-E kristallisiert Cd aus, aus Schmelzen des Bereichs Bi-E reines Bi.

Bismut und Cadmium sind im flüssigen Zustand in jedem Verhältnis mischbar, bilden aber miteinander keine Mischkristalle. Aus Schmelzen mit einem Stoffmengenanteil 0–45% Bi scheidet sich am Erstarrungspunkt reines Cd aus. Kühlt man z. B. eine Schmelze der Zusammensetzung 20% Bi und 80% Cd ab, so kristallisiert bei 250°C aus der Schmelze reines Cd aus. In der Schmelze reichert sich dadurch Bi an, und die Erstarrungstemperatur sinkt unter immer weiterer Anreicherung von Bi längs der Kurve Cd—E. Aus Schmelzen mit einem Stoffmengenanteil von 45–100% Bi scheidet sich am Erstarrungspunkt reines Bi aus. Zum Beispiel kristallisiert aus einer Schmelze mit 90% Bi und 10% Cd bei etwa 250°C Bi aus, die Schmelze reichert sich dadurch an Cd an, und die Erstarrungstemperatur sinkt längs der Kurve Bi—E. Am eutektischen Punkt E erstarrt die gesamte Schmelze zu einem Gemisch von Bi- und Cd-Kristallen, das 45% Bi und 55% Cd enthält (eutektisches Gemisch oder **Eutektikum**). Die Temperatur von 144°C, bei der das eutektische Gemisch auskristallisiert, ist die tiefste Erstarrungstemperatur des Systems. Wegen des dichten Gefüges ist das Eutektikum besonders gut bearbeitbar.

**Unbegrenzte Mischbarkeit im flüssigen Zustand, begrenzte Mischbarkeit im festen Zustand**

Beispiel: Kupfer – Silber (Abb. 2.108)

Häufiger als lückenlose Mischkristallreihen sind Systeme, bei denen zwei Metalle nur in einem begrenzten Bereich Mischkristalle bilden.

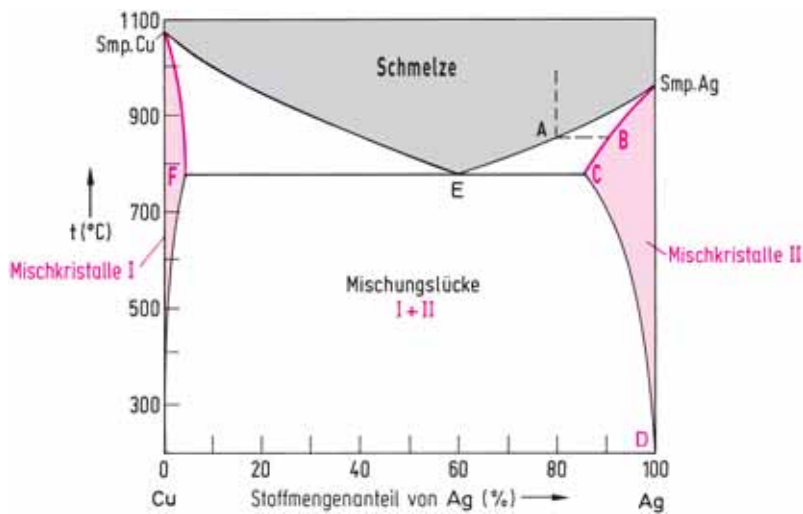


Abbildung 2.108 Schmelzdiagramm Kupfer-Silber. Silber und Kupfer sind im festen Zustand nur begrenzt ineinander löslich. Im Bereich der Mischungslücke existieren keine Mischkristalle. Zur Liquiduskurve Cu-E gehört die Soliduskurve Cu-F, zur Liquiduskurve Ag-E die Soliduskurve Ag-C.

Im System Cu—Ag ist die Löslichkeit der Metalle ineinander bei der eutektischen Temperatur ( $779^{\circ}\text{C}$ ) am größten. In Cu sind maximal 4,9% Ag löslich, in Ag maximal 14,1% Cu. Bei tieferen Temperaturen wird der Löslichkeitsbereich etwas enger. Bei  $500^{\circ}\text{C}$  sind z. B. nur noch 3% Cu in Ag löslich. Beim Abkühlen einer Schmelze der Zusammensetzung A kristallisieren zunächst die Ag-reicheren Mischkristalle der Zusammensetzung B aus. Die Schmelze reichert sich dadurch an Cu an. Mit Schmelzen des Bereichs A—E sind Mischkristalle der Zusammensetzungen B—C im Gleichgewicht. Aus Schmelzen der Zusammensetzungen Cu—E kristallisieren die damit im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle der Zusammensetzungen Cu—F aus. Bei der Zusammensetzung des Eutektikums E erstarrt die gesamte Schmelze. Dabei bildet sich ein Gemisch der Mischkristalle C (14,1% Cu gelöst in Ag) und F (4,9% Ag gelöst in Cu). Mischkristalle der Zusammensetzungen 4,9–85,9% Ag können also nicht erhalten werden. In diesem Bereich liegt eine **Mischungslücke**. Beim Abkühlen des eutektischen Gemisches tritt wegen der breiter werdenden Mischungslücke Entmischung auf. Dabei scheiden sich z. B. längs der Linie C—D aus den silberreichen Mischkristallen silberhaltige Cu-Kristalle aus. Durch Abschrecken kann die Entmischung vermieden werden, und der größere Löslichkeitsbereich bleibt metastabil erhalten.

Durch Tempern abgeschreckter Produkte auf geeignete Temperaturen unterhalb des Eutektikums erhält man vor der Ausscheidung der überschüssigen Komponente eine dauerhafte Erhöhung der Härte und Festigkeit. Diese Vergütung hat z. B. technische Bedeutung beim Duraluminium (3–6% Cu in Al; abnehmende Löslichkeit mit

fallender Temperatur analog C—D im System Cu—Ag). Nach der Ausscheidung geht die Härte verloren.

**Mischbarkeit im flüssigen Zustand, keine Mischbarkeit im festen Zustand, aber Bildung einer neuen festen Phase**

Beispiele: Magnesium—Germanium (Abb. 2.109) und Natrium—Kalium (Abb. 2.110)

In den bisher besprochenen Systemen traten entweder Gemische der Komponenten A und B oder Mischkristalle zwischen ihnen auf, also immer nur Kristalle mit dem Gittertyp von A und B. Es gibt jedoch zahlreiche Systeme, bei denen A und B eine Phase mit einem neuen Kristallgitter bilden. Dies ist im System Mg—Ge der Fall. Außer den Kristallindividuen von Mg und Ge existieren noch Kristalle der Phase  $Mg_2Ge$ .

Ge und Mg sind nicht ineinander löslich, bilden also keine Mischkristalle. Bei der Zusammensetzung  $Mg_2Ge$  tritt ein Schmelzpunktmaximum auf. Dadurch entstehen zwei Eutektika. Im Bereich der Zusammensetzungen Mg— $E_1$  kristallisiert aus der Schmelze reines Mg aus, zwischen  $E_1$  und  $E_2$   $Mg_2Ge$  und im Bereich  $E_2$ —Ge reines Ge. Am Eutektikum  $E_1$  scheidet sich ein Kristallgemisch von Mg und  $Mg_2Ge$  aus, am Eutektikum  $E_2$  ein Gemisch von Ge und  $Mg_2Ge$ . Mg kristallisiert in der hexagonal-dichtesten Packung, Ge in der Diamant-Struktur. Die intermetallische Phase  $Mg_2Ge$  kristallisiert in der Fluorit-Struktur (vgl. Zintl-Phasen).

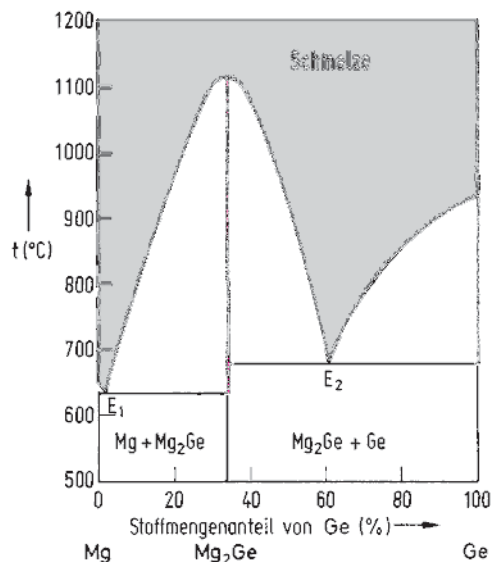


Abbildung 2.109 Schmelzdiagramm Magnesium-Germanium. Das System besitzt ein Schmelzpunktmaximum, das durch die Existenz der intermetallischen Verbindung  $Mg_2Ge$  zustande kommt. Mg, Ge und  $Mg_2Ge$  bilden miteinander keine Mischkristalle.

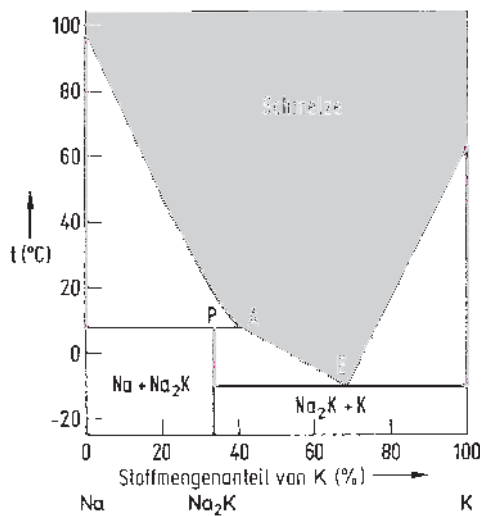


Abbildung 2.110 Schmelzdiagramm Natrium-Kalium. Na und K bilden die inkongruent schmelzende intermetallische Phase  $\text{Na}_2\text{K}$ .

$\text{Mg}_2\text{Ge}$  kann unzersetzt geschmolzen werden (**kongruentes Schmelzen**). Intermetallische Phasen, die bei gleichzeitiger Zersetzung teilweise schmelzen, werden **inkongruent schmelzende Phasen** genannt. Ein Beispiel dafür ist die Phase  $\text{Na}_2\text{K}$  des Systems Na—K (Abb. 2.110).  $\text{Na}_2\text{K}$  ist nur unterhalb  $6,9^\circ\text{C}$  beständig. Bei  $6,9^\circ\text{C}$  zerfällt  $\text{Na}_2\text{K}$  in festes Na und eine Schmelze der Zusammensetzung A. Der Zersetzungspunkt wird **Peritektikum** genannt. Bei Zusammensetzungen zwischen Na und A scheidet sich aus der Schmelze festes Na aus, zwischen A und E entsteht beim Abkühlen  $\text{Na}_2\text{K}$ . Am eutektischen Punkt E kristallisiert ein Gemisch aus K und  $\text{Na}_2\text{K}$  aus.

### Nichtmischbarkeit im festen und flüssigen Zustand

Beispiel: Eisen—Blei

Fe und Pb sind auch im geschmolzenen Zustand nicht mischbar. Das spezifisch leichtere Fe schwimmt auf der Pb-Schmelze. Kühlt man die Schmelze ab, dann kristallisiert bei Erreichen des Schmelzpunkts von Fe ( $1536^\circ\text{C}$ ) zunächst das gesamte Eisen aus. Sobald der Schmelzpunkt von Blei ( $327^\circ\text{C}$ ) erreicht ist, erstarrt auch Blei.

Die meisten binären Schmelzdiagramme sind komplizierter, und es treten Kombinationen der behandelten Grundtypen auf.

### Das Zonenschmelzverfahren

Zur Reinstdarstellung vieler Substanzen, insbesondere von Halbleitern (Si, Ge, GaAs) wird das Zonenschmelzverfahren (Pfann 1952) benutzt. Man lässt durch das

zu reinigende stabförmige Material eine schmale Schmelzzone wandern. Bei der Kristallisation reichern sich die Verunreinigungen in der Schmelze an und wandern mit der Schmelzzone durch die Substanz. Durch mehrfaches Schmelzen und Rekristallisieren erhält man z. B. Silicium mit weniger als  $10^{-8}$  % Verunreinigungen. Neben der Reinigung ermöglicht das Zonenschmelzverfahren gleichzeitig die Gewinnung von Einkristallen.

#### 2.4.6.2 Häufige intermetallische Phasen

Man kann die Metalle nach ihrer Stellung im Periodensystem in drei Gruppen einteilen.

Typische Metalle										Weniger typische Metalle				
T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>								B				
Li	Be										Zn	(Al)		
Na	Mg											Ga		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	In	Sn	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Hg	Tl	Pb	Bi
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au				

Zur Gruppe T<sub>1</sub> gehören typische Metalle der Hauptgruppen, zur Gruppe T<sub>2</sub> typische Metalle der Nebengruppen, die Lanthanoide und die Actinoide. In der Gruppe B stehen weniger typische Metalle. Hg, Ga, In, Tl und Sn kristallisieren nicht in einer der charakteristischen Metallstrukturen. Bei Cd und Zn treten Abweichungen von der idealen hexagonal-dichten Packung auf (vgl. Abschn. 2.4.2). Al gehört eher zur T<sub>1</sub>-Gruppe.

Diese Einteilung der Metalle ermöglicht eine Klassifikation intermetallischer Systeme, die in dem folgenden Schema zusammengefasst ist, mit der aber nur die wichtigsten intermetallischen Phasen erfasst sind.

Metallgruppe	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	B
T <sub>1</sub>	Mischkristalle Überstrukturen Laves-Phasen		Zintl-Phasen
T <sub>2</sub>			Hume-Rothery-Phasen
B	—	—	Mischkristalle



### Mischkristalle, Überstrukturen

Lückenlose Mischkristallbildung zwischen zwei Metallen erfolgt nur, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

Tabelle 2.24 Beispiele für unbegrenzte Mischkristallbildung zwischen zwei Metallen

System	Unterschied der Atomradien in %	Struktur	Metallgruppe
K—Rb	6	krz	T <sub>1</sub>
K—Cs	13	krz	T <sub>1</sub>
Rb—Cs	8	krz	T <sub>1</sub>
Ca—Sr	9	kdp	T <sub>1</sub>
Mg—Cd	5	hdp	T <sub>1</sub> —B
Cu—Au	12	kdp	T <sub>2</sub>
Ag—Au	< 1	kdp	T <sub>2</sub>
Ag—Pd	5	kdp	T <sub>2</sub>
Au—Pt	4	kdp	T <sub>2</sub>
Ni—Pd	9	kdp	T <sub>2</sub>
Ni—Pt	11	kdp	T <sub>2</sub>
Pd—Pt	1	kdp	T <sub>2</sub>
Cu—Ni	2	kdp	T <sub>2</sub>
Cr—Mo	8	krz	T <sub>2</sub>
Mo—W	1	krz	T <sub>2</sub>

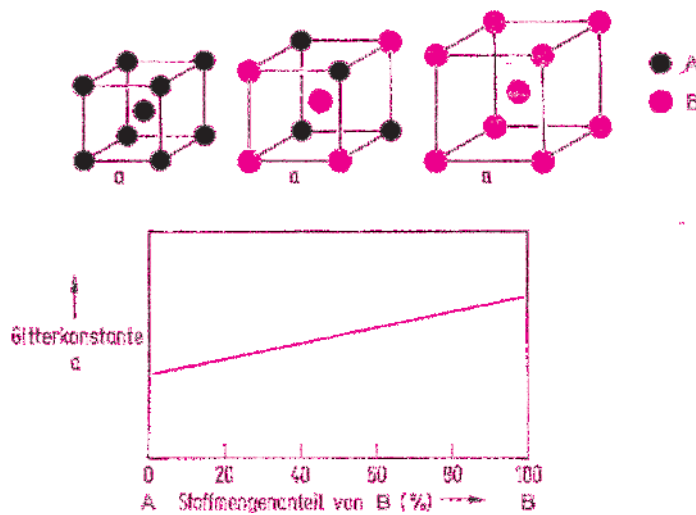


Abbildung 2.111 Vegard'sche Regel. In vielen Mischkristallreihen nimmt bei der Substitution von A-Atomen durch größere B-Atome die Gitterkonstante linear mit dem Stoffmengenanteil von B zu. Im oberen Teil der Abbildung sind die Elementarzellen eines Mischkristallsystems mit kubisch-raumzentrierter Struktur für drei verschiedene Zusammensetzungen dargestellt.

1. Beide Metalle müssen im gleichen Gittertyp kristallisieren (Isotypie).
2. Die Atomradien beider Metalle dürfen nicht zu verschieden sein. Die Differenz muss kleiner als etwa 15% sein.
3. Die beiden Metalle dürfen nicht zu unterschiedliche Elektronegativitäten besitzen.

Beispiele für unbegrenzte Mischkristallbildung zwischen zwei Metallen sind in der Tabelle 2.24 angegeben.

In einer Mischkristallreihe ändern sich häufig die Gitterkonstanten (Abmessungen der Elementarzelle) linear mit der Zusammensetzung (Vegard'sche Regel) (Abb. 2.111).

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, sind zwei Metalle entweder nur begrenzt mischbar oder sogar völlig unmischbar. Dies soll mit einigen Beispielen illustriert werden.

System	Struktur	Gruppe	Differenz der Radien in %	Mischkristallbildung
Na—K	krz	T <sub>1</sub>	25	keine
Ca—Al	kdp	T <sub>1</sub>	38	keine
Pb—Sn	kdp — X	B	10	begrenzt
Cr—Ni	krz — kdp	T <sub>2</sub>	3	begrenzt
Ag—Al	kdp	T <sub>2</sub> —T <sub>1</sub>	1	begrenzt
Mg—Pb	hdp — kdp	T <sub>1</sub> —B	9	begrenzt
Cu—Zn	kdp — hdp	T <sub>2</sub> —B	7	begrenzt

X Keine der drei typischen Metallstrukturen.

Außerdem spielen individuelle Faktoren eine Rolle. Im System Ag—Pt tritt eine Mischungslücke auf, obwohl beide Metalle in der kubisch-flächenzentrierten Struktur kristallisieren und die Differenz der Atomradien nur 4% beträgt. Ag und Pd mit der nahezu gleichen Radiendifferenz von 5% sind dagegen unbegrenzt mischbar. Entsprechendes gilt für die Systeme Cu—Au und Cu—Ag. (Vgl. Abb. 2.105 und Abb. 2.108).

Aus ungeordneten Mischkristallen können Überstrukturen mit geordneten Atom-anordnungen entstehen. Beispiele dafür sind die Überstrukturen AuCu, AuCu<sub>3</sub> (vgl. Abb. 2.105) und CuZn (vgl. Abb. 2.113).

### Laves-Phasen

Laves-Phasen sind sehr häufig auftretende intermetallische Phasen der Zusammensetzung AB<sub>2</sub>. Sie werden überwiegend von typischen Metallen der T-Gruppen gebildet, bei denen das Verhältnis der Atomradien  $r_A/r_B$  nur wenig vom Idealwert 1,22 abweicht (Tabelle 2.25). Laves-Phasen werden also von Metallen gebildet, bei denen aufgrund der zu großen Radiendifferenzen keine Mischkristallbildung möglich ist. Ein typisches Beispiel dafür ist die Phase KNa<sub>2</sub>.

Tabelle 2.25 Beispiele für Laves-Phasen

Phase	$r_A/r_B$	Phase	$r_A/r_B$
KNa <sub>2</sub>	1,23	NaAu <sub>2</sub>	1,33
CaMg <sub>2</sub>	1,23	MgNi <sub>2</sub>	1,28
MgZn <sub>2</sub>	1,17	CaAl <sub>2</sub>	1,38
MgCu <sub>2</sub>	1,25	WFe <sub>2</sub>	1,12
AgBe <sub>2</sub>	1,29	TiCo <sub>2</sub>	1,18
TiFe <sub>2</sub>	1,17	VBe <sub>2</sub>	1,20

Die Laves-Phasen treten in drei nahe verwandten Strukturen auf, in denen die gleichen Koordinationszahlen vorhanden sind. Abb. 2.112 zeigt die kubische Struktur des MgCu<sub>2</sub>-Typs. Jedes Cu-Atom ist von 6 Cu- und 6 Mg-Atomen umgeben. Jedes Mg-Atom ist von 4 Mg- und 12 Cu-Atomen koordiniert. Daraus ergibt sich eine mittlere Koordinationszahl von  $13\frac{1}{3}$ , die Packungsdichte beträgt 71 %.

Laves-Phasen sind dicht gepackte Strukturen mit stöchiometrischer Zusammensetzung, deren Auftreten durch geometrische Faktoren bestimmt wird und nicht von der Elektronenkonfiguration oder Elektronegativität der Elemente abhängt. Die Bindung ist wie in reinen Metallen echt metallisch ohne heteropolare oder homopolare Bindungstendenzen.

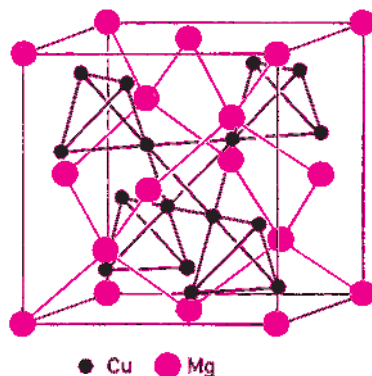


Abbildung 2.112 Kristallstruktur der kubischen Laves-Phase MgCu<sub>2</sub>. Für diese AB<sub>2</sub>-Struktur ist das Verhältnis  $r_A/r_B = 1,25$ .

### Hume-Rothery-Phasen

Hume-Rothery-Phasen treten bei intermetallischen Systemen auf, die von den Übergangsmetallen T<sub>2</sub> mit B-Metallen gebildet werden. Ein typisches Beispiel ist das System Cu—Zn (Messing). Bei Raumtemperatur treten im System Cu—Zn die folgenden Phasen auf (Abb. 2.113).

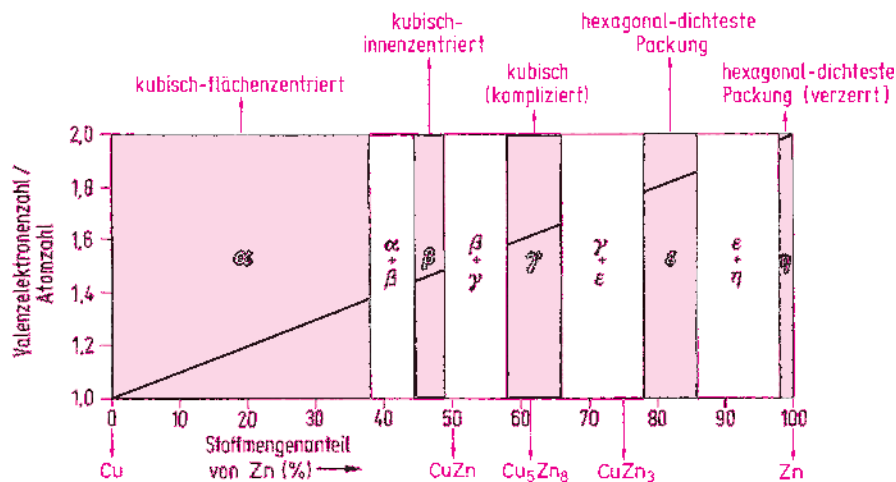


Abbildung 2.113 Phasenfolge im System Kupfer-Zink bei Raumtemperatur. Für die Bildung der Hume-Rothery-Phasen ist ein bestimmtes Verhältnis der Anzahl der Valenzelektronen zur Anzahl der Atome erforderlich.

$\alpha$ -Phase: Im kubisch-flächenzentrierten Cu-Gitter können sich 38% Zn (Stoffmengenanteil) lösen. Es bilden sich Substitutionsmischkristalle.

$\beta$ -Phase: Stabil im Bereich 45–49% Zn; die ungefähre Zusammensetzung ist CuZn. Unterhalb 470°C hat CuZn die Caesiumchlorid-Struktur, darüber ein kubisch-innenzentriertes Gitter mit einer statistischen Verteilung der Cu- und Zn-Atome auf den Plätzen des Caesiumchloridgitters.

$\gamma$ -Phase: 58–66% Zn; annähernde Zusammensetzung Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>; komplizierte kubische Struktur.

$\epsilon$ -Phase: 78–86% Zn; Zusammensetzung nahe bei CuZn<sub>3</sub>; hexagonal-dichteste Packung.

$\eta$ -Phase: Das Zn-Gitter kann nur 2% Cu unter Mischkristallbildung aufnehmen; verzerrt hexagonal-dichteste Packung (vgl. Abschn. 2.4.2).

Während reines Cu weich und schmiegsam ist, zeigen die Messinglegierungen mit wachsendem Zn-Gehalt zunehmende Härte. Die  $\gamma$ - und die  $\epsilon$ -Phase sind hart und spröde.

Technisch wichtige Messinglegierungen liegen im Bereich bis 41% Zn. Zu hoch legiertes Cu versprödet.

Hume-Rothery-Phasen sind nicht stöchiometrisch zusammengesetzt wie die Laves-Phasen, sondern haben eine relativ große Phasenbreite. Die angegebenen Formeln geben nur die idealisierten Zusammensetzungen der Phasen an, sie sind nicht wie bei heteropolaren und homopolaren Verbindungen durch Valenzregeln bestimmt. Bei anderen T<sub>2</sub>-B-Systemen treten die analogen Phasen auf, aber die korrespondierenden  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\epsilon$ -Phasen haben ganz unterschiedliche Zusammensetzungen (Tabelle 2.26). Die Stöchiometrie spielt also für das Auftreten der Hume-Rothery-

Tabelle 2.26 Beispiele für Hume-Rothery-Phasen

Phase	Zusammensetzung	Valenzelektronenzahl	Atomzahl	Valenzelektronenzahl : Atomzahl
β-Phase	CuZn, AgCd	1 + 2	2	3 : 2 = 21 : 14 = 1,50
	CoZn <sub>3</sub>	0 + 6	4	
	Cu <sub>3</sub> Al	3 + 3	4	
	FeAl	0 + 3	2	
	Cu <sub>5</sub> Sn	5 + 4	6	
γ-Phase	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> , Ag <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	5 + 16	13	21 : 13 = 1,62
	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	0 + 42	26	
	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	9 + 12	13	
	Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub>	31 + 32	39	
ε-Phase	CuZn <sub>3</sub> , AgCd <sub>3</sub>	1 + 6	4	7 : 4 = 21 : 12 = 1,75
	Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	5 + 9	8	
	Cu <sub>3</sub> Sn	3 + 4	4	

Die Valenzelektronenzahl der Metalle der 8. und 9. Nebengruppe muss null gesetzt werden.

Phasen keine Rolle. **Die Zusammensetzung der Hume-Rothery-Phasen wird durch das Verhältnis der Anzahl der Valenzelektronen zur Gesamtzahl der Atome bestimmt.** In der Tabelle 2.26 sind diese Zahlenverhältnisse für einige Systeme angegeben.

Auch die Phasenbreite der α-Phase wird durch das Verhältnis der Valenzelektronenzahl zur Atomzahl bestimmt (Tabelle 2.27).

Ausschlaggebend für das Auftreten der Hume-Rothery-Phasen ist offenbar eine bestimmte Konzentration des Elektronengases. Wird diese Elektronenkonzentration überschritten, so ist die Struktur nicht mehr beständig und es bildet sich eine neue Phase.

Tabelle 2.27 Löslichkeit von Metallen mit unterschiedlicher Valenzelektronenzahl in Kupfer

System	Löslichkeit in % (Stoffmengenanteil)	Valenzelektronenzahl : Atomzahl	
Cu–Zn	38,4	1,38	
Cu–Al	20,4	1,41	
Cu–Ga	20,3	1,41	21 : 15 = 1,4
Cu–Ge	12,0	1,36	
Cu–Sn	9,3	1,28	

### Zintl-Phasen

Zwischen den stark elektropositiven Metallen der T<sub>1</sub>-Gruppe und den weniger elektropositiven Metallen der B-Gruppe ist die Elektronegativitätsdifferenz bereits so groß, dass sich **intermetallische Phasen mit heteropolarem Bindungscharakter** bilden.

Zu der großen Zahl dieser Phasen gehören auch die Verbindungen mit den Halbmetallen der 14. und 15. Gruppe (Si, Ge, P, As, Sb).

Viele Verbindungen sind stöchiometrisch so zusammengesetzt, wie man es für Salze erwartet, deren Anionen eine Oktettkonfiguration aufweisen. Sie kristallisieren in Strukturen, die für Ionenkristalle typisch sind. Im Gitter ist jede Atomsorte isoliert und nur von der anderen Atomsorte umgeben.

Gittertyp	Antifluorit	Na <sub>3</sub> As	Li <sub>3</sub> Bi
	Mg <sub>2</sub> Si	Li <sub>3</sub> P	Li <sub>3</sub> Sb
	Mg <sub>2</sub> Ge	Na <sub>3</sub> Sb	Rb <sub>3</sub> Bi
	Mg <sub>2</sub> Sn	K <sub>3</sub> Bi	Cs <sub>3</sub> Sb
	Mg <sub>2</sub> Pb		

Umfangreicher ist die Gruppe von nicht valenzmäßig zusammengesetzten Phasen, für die die **Zintl-Klemm-Konzeption** gilt. **Danach gibt das unedle Metall Elektronen an das edlere Metall ab und mit den dann vorhandenen Valenzelektronen werden Anionenteilgitter aufgebaut, deren Atomanordnung für ein Element typisch ist, das die gleiche Valenzelektronenkonfiguration hat.** Das bekannteste Beispiel ist die NaTl-Struktur (Abb. 2.114). Das Gitter besteht aus zwei ineinander gestellten Na- und Tl-Untergittern mit Diamantstruktur. Sowohl Na als auch Tl ist von 4Na und 4Tl jeweils tetraedrisch umgeben. Dem ionischen Bindungsanteil entspricht die Grenzstruktur Na<sup>+</sup>Tl<sup>-</sup>. Tl<sup>-</sup> hat dieselbe Valenzelektronenkonfiguration wie C und kann wie dieses ein Diamantgitter aufbauen, dessen Ladung durch die in den Lücken sitzenden Na<sup>+</sup>-Ionen neutralisiert wird. Übereinstimmend mit einem ionischen Bindungsanteil liegt der Na-Radius zwischen dem Metallradius und dem Ionenradius. Im NaTl-Typ kristallisieren auch LiAl, LiGa, LiIn, LiCd und NaIn. (Bei 11 GPa erfolgt bei LiIn und LiCd eine Phasenumwandlung in die CsCl-Struktur.) Die Tabelle 2.28 enthält weitere Beispiele, für die die Zintl-Klemm-Konzeption gilt. Angegeben sind nur die Bauprinzipien der anionischen Teilgitter, die den Strukturtyp wesentlich bestimmen, nicht die Struktur selbst.

Bei den Phasen mit typischen Ionenstrukturen wie Mg<sub>2</sub>Pb hat in der ionischen Grenzstruktur die anionische Komponente Edelgaskonfiguration, daher die Bindigkeit null, die Atome sind im Gitter isoliert.

Interessant sind Phasen, bei denen man für die B-Atome unterschiedliche formale Ladungen erhält. Dazu ein Beispiel. Bei der Phase Li<sub>7</sub>Ge<sub>2</sub> erhält man für ein Ge-Atom die Bindigkeit 0 (Formalladung -4, edelgasanalog) und für das andere Ge-Atom die Bindigkeit 1 (Formalladung -3, halogenanalog). Das Li<sub>7</sub>Ge<sub>2</sub>-Gitter enthält tatsächlich Ge<sub>2</sub>-Hanteln und isolierte Ge-Atome im Verhältnis 1 : 2.

Für viele heteropolare intermetallische Verbindungen ist die Zintl-Klemm-Konzeption nicht anwendbar. Beispiele dafür sind: Phasen mit hohen Anteilen des elektronegativen Elements (K<sub>8</sub>Ge<sub>46</sub>, K<sub>8</sub>Sn<sub>46</sub>) oder des elektropositiven Elements

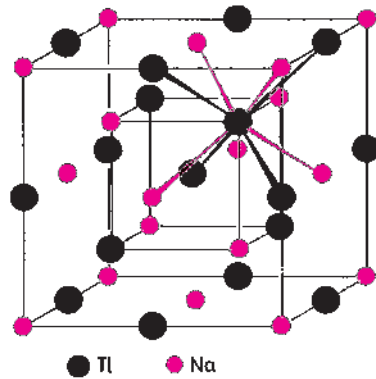


Abbildung 2.114 Gitter von NaTl. Jedes Atom des Gitters ist von vier Tl- und vier Na-Atomen jeweils tetraedrisch umgeben. Die acht Nachbarn bilden zusammen einen Würfel.

( $\text{Ca}_{33}\text{Ge}$ ,  $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$ ); Phasen, die im  $\text{AuCu}_3$ -Typ (vgl. Abb. 2.105) kristallisieren ( $\text{CaSn}_3$ ,  $\text{CaPb}_3$ ,  $\text{NaPb}_3$ ,  $\text{CaTl}_3$ ,  $\text{SrBi}_3$ ); Phasen mit CsCl-Struktur ( $\text{LiHg}$ ,  $\text{LiTl}$ ,  $\text{MgTl}$ ,  $\text{CaCd}$ ).

Tabelle 2.28 Beispiele für heteropolare intermetallische Phasen, für die die Zintl-Klemm-Konzeption gilt:

N ist die Anzahl der Valenzelektronen des elektronegativeren Atoms in der ionischen Grenzstruktur.  $8-N$  ist die Bindigkeit in den anionischen Teilgittern.

N	Verbindung $\text{M}_x\text{B}_y$	Formalladung von B	Bindigkeit von B	Bauprinzip der Anionen
4	NaTl	1–	4	Raumnetz aus tetraedrisch koordinierten B-Atomen (analog Diamant)
4	$\text{CaIn}_2$ $\text{BaTl}_2$	1–	4	Raumnetz aus verzerrt tetraedrisch koordinierten B-Atomen
5	NaPb	1–	3	isolierte $\text{B}_4$ -Tetraeder (analog $\text{P}_4$ )
	$\text{CaSi}_2$	1–	3	gewellte Schichten (analog As)
6	$\text{CaSn}$ $\text{BaPb}$	2–	2	planare Zickzack-Ketten der B-Atome
	LiP NaSb	1–	2	geschraubte Ketten der B-Atome (analog Se, Te)
8	$\text{Mg}_2\text{Pb}$ $\text{Li}_3\text{Bi}$ $\text{Na}_3\text{As}$	4– 3– 3–	0 0 0	isolierte B-Atome

### Einlagerungsverbindungen

Die kleinen Nichtmetallatome H, B, C, N können in Metallgittern Zwischengitterplätze besetzen, wenn für die Atomradien die Bedingung  $r_{\text{Nichtmetall}}:r_{\text{Metall}} \leq 0,59$  gilt. Die dabei entstehenden Phasen werden „Einlagerungsverbindungen“ genannt. Diese Phasen behalten metallischen Charakter, man spricht daher von legierungsartigen Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden. Sie werden von Metallen der 4.–10. Nebengruppe, den Lanthanoiden und Actinoiden gebildet. Andere Metalle bilden diese Verbindungen auch bei passender Atomgröße und Elektronegativität nicht. In der elektrischen Leitfähigkeit und im Glanz ähneln die Einlagerungsverbindungen den Metallen. Die Phasenbreite ist meist groß. Unähnlich den Metallen und Legierungen entstehen spröde Substanzen mit sehr hoher Härte und sehr hohen Schmelzpunkten, die daher technisch interessant sind (Hartstoffe). Ein bekanntes Beispiel ist WC, Widia (hart wie Diamant), weitere Beispiele zeigt Tabelle 2.29. Technisch von großer Bedeutung sind Hartmetalle. Es sind Sinterlegierungen aus Hartstoffen und Metallen, z. B. WC und Co, die bei relativ niedrigen Temperaturen gesintert werden können und in denen die Härte und die Zähigkeit der beiden Komponenten kombiniert sind.

Die Strukturen der Einlagerungsverbindungen leiten sich oft von kubisch-dichtest gepackten Metallgittern ab (vgl. Abb. 2.115). Die N- und C-Atome besetzen die größeren Oktaederlücken, die H-Atome auch die kleineren Tetraederlücken des Metallgitters. Die Lücken können auch teilweise besetzt sein. Es wird aber immer nur die eine Lückensorte besetzt. Tabelle 2.30 zeigt Beispiele für einige stöchiometrische Phasen und die Strukturen, in denen sie auftreten. Bei anderen Einlagerungsstrukturen sind die Metallatome hexagonal-dichtest gepackt oder kubisch-raumzentriert angeordnet. Weitere Strukturen entstehen durch Erniedrigung der kubischen Symmetrie als Folge von Gitterverzerrungen. Metallboride haben komplizierte Strukturen, sie werden im Abschn. 4.8.4.1 behandelt.

Die NaCl-Struktur entsteht auch dann häufig, wenn das Ausgangsmetall hexagonal-dicht oder kubisch-raumzentriert kristallisiert. Da die Einlagerung der

Tabelle 2.29 Beispiele für Einlagerungsverbindungen

Carbide				Nitride	
	Schmelzpunkt in °C		Schmelzpunkt in °C		Schmelzpunkt in °C
TiC	2940–3070	$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C	2485–2520	TiN	2950
ZrC	3420	WC	2720–2775	ZrN	2985
HfC	3820–3930	ThC	2650	HfN	3390
VC	2650–2680	ThC <sub>2</sub>	2655	TaN	3095
NbC	3610	UC	2560	Mo <sub>2</sub> N	Zersetzung
TaC	3825–3985	UC <sub>2</sub>	2500	W <sub>2</sub> N	Zersetzung

Die Mohs-Härte liegt meist bei 8–10. Die härteste Substanz mit der Härte 10 ist der Diamant.



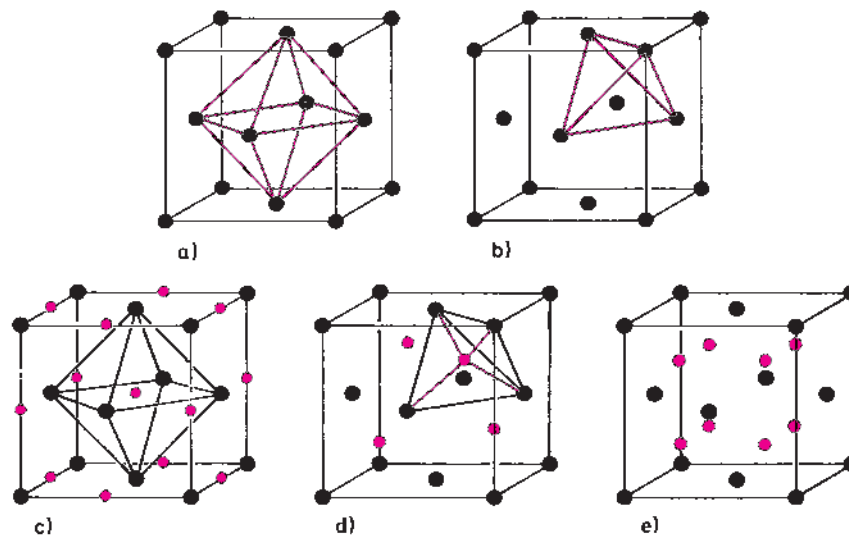


Abbildung 2.115 Kubisch-dichtest gepackte Metallatome bilden zwei Sorten von Hohlräumen. Metallatome, die ein Oktaeder bilden, umschließen eine oktaedrische Lücke (a). Pro Metallatom ist eine Oktaederlücke vorhanden. Metallatome, die ein Tetraeder bilden, umschließen eine tetraedrische Lücke (b). Pro Metallatom gibt es zwei Tetraederlücken. Bei der Natriumchlorid-Struktur sind alle Oktaederlücken der kubisch-dichtest gepackten Metallatome mit einer Atomsorte besetzt (c). Die Besetzung aller Tetraederlücken führt zur Fluorit-Struktur (e). Bei der geordneten Besetzung der Hälfte der Tetraederlücken entsteht die Zinkblende-Struktur (d).

Nichtmetallatome trotz der Vergrößerung des Metall-Metall-Abstandes eine Erhöhung der Härte und des Schmelzpunktes bewirkt und außerdem eine strukturelle Änderung des Metallgitters zur Folge haben kann, müssen starke Bindungen zwischen den Metall- und den Nichtmetallatomen vorhanden sein.

Tabelle 2.30 Beispiele für Einlagerungsverbindungen, bei denen die Metallatome eine kubisch-dichteste Packung besitzen

Nichtmetallatome besetzen	Anteil besetzter Lücken in %	Struktur	Beispiele
Oktaederlücken	100	Natriumchlorid	TiC, ZrC, HfC, ThC, VC, NbC, TaC, UC, TiN, ZrN, HfN, ThN, VN, UN, CrN, PdH
	50		W <sub>2</sub> N, Mo <sub>2</sub> N
	25 (geordnet)		Mn <sub>4</sub> N, Fe <sub>4</sub> N
Tetraederlücken	100	Fluorit	CrH <sub>2</sub> , TiH <sub>2</sub> , VH <sub>2</sub> , HfH <sub>2</sub> , GdH <sub>2</sub>

## 2.5 Vergleich der Bindungsarten

Für die bisher behandelten Bindungsarten werden in der folgenden Tabelle 2.31 die wichtigsten Merkmale zusammengefasst und verglichen.

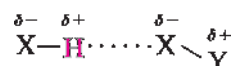
Tabelle 2.31 Vergleich zwischen Ionenbindung, Atombindung, zwischenmolekularer Bindung und metallischer Bindung

	Ionenbindung	Atombindung	Zwischenmolekulare Bindung	Metallische Bindung
Teilchen, zwischen denen die Bindung wirksam ist	Ionen	Atome	Moleküle	Atome
Bindungskräfte	elektrostatische Kräfte zwischen Ionen, ungerichtet, stark	kovalente Bindungen durch gemeinsame Elektronenpaare, gerichtet, stark	van der Waals-Kräfte (Dipol-Dipol-Anziehung), ungerichtet, schwach	Bindung zwischen Atomrümpfen und delokalisierten Elektronen, ungerichtet, wechselnde Stärke
Entstehende Strukturen	Ionenkristalle, meist große KZ	Moleküle mit „abgesättigten“ Valenzelektronen, Atomkristalle, kleine KZ	Molekülkristalle, komplizierte Strukturen, niedrigsymmetrisch	Metallkristalle, wenige Strukturen, sehr große KZ
Eigenschaften kristalliner Feststoffe	hoher Schmelzpunkt, hart, Ionenleitung in der Schmelze und in Lösung	hoher Schmelzpunkt, hart, Isolator oder Halbleiter	niedriger Schmelzpunkt, weich, Isolator	Unterschiedliche Schmelzpunkte, duktil, Elektronenleiter
Beispiele kristalliner Feststoffe	NaCl, BaO, CaF <sub>2</sub>	Diamant, SiC, AlP	H <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub>	Fe, Al, MgZn <sub>2</sub> , AuCu <sub>3</sub> , feste Lösungen

## 2.6 Die Wasserstoffbindung

Bei einer Reihe kovalenter Wasserstoffverbindungen elektronegativer Elemente erfolgt **eine Bindung zwischen den Molekülen durch Wasserstoffbrücken**.

Dieser spezielle Bindungstyp **wird Wasserstoffbindung (Wasserstoffbrückenbindung) genannt**.



Zwischen dem positiv geladenen H-Atom des Moleküls HX und dem freien Elektronenpaar eines Hybridorbitals des X-Atoms im Nachbarmolekül kommt es zu einer

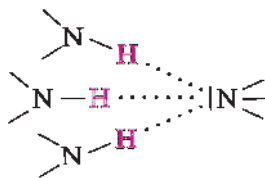
elektrostatischen Anziehung. Die Anziehung ist umso stärker, je größer die Elektronegativität des X-Atoms und je kleiner das X-Atom ist. Dadurch wird die X—Y-Bindung polarer, das nichtbindende Hybridorbital kleiner und damit seine Ladungsdichte erhöht. Die Ladungsdichte wächst auch mit zunehmendem Hybridcharakter des Orbitals. Der Hybridcharakter nimmt innerhalb einer Gruppe des PSE mit wachsender Atomgröße rasch ab. Geeignet für starke Wasserstoffbindungen sind daher die Atome F, O und N. Cl, S, P und C sind nur zu schwachen Wasserstoffbindungen befähigt.

### Eigenschaften

Die Wasserstoffbrücken X—H  $\cdots$  X sind linear angeordnet (in Ausnahmefällen schwach gewinkelt), da dann die Anziehung H  $\cdots$  X am größten, die Abstoßung zwischen den X-Atomen am kleinsten ist. Der Valenzwinkel HXY liegt meist im Bereich 110–140°.

Die meisten Wasserstoffbrücken sind unsymmetrisch, es existiert ein langer und ein kurzer Bindungsabstand zu den Nachbaratomen. Eine symmetrische F—H—F-Brücke besitzt das  $\text{HF}_2^-$ -Ion in  $\text{KHF}_2$ . In symmetrischen Brücken sind die Wasserstoffbindungen besonders stark.

Meistens ist das freie Elektronenpaar des X-Atoms nur zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke befähigt. Eine Ausnahme ist kristallines Ammoniak. Von jedem Elektronenpaar der N-Atome werden drei Wasserstoffbrücken ausgebildet.



Wasserstoffbrücken entstehen natürlich auch zwischen Atomen unterschiedlicher elektronegativer Elemente (vgl. Tabelle 2.32). Ein Beispiel ist HCN mit der Wasserstoffbrücke



Die Bindungsenergien der Wasserstoffbindungen liegen im Bereich bis  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Höhere Bindungsenergien treten nur in Ausnahmefällen auf, wie z. B. bei der symmetrischen F—H—F-Brücke ( $113 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Hinsichtlich der Bindungsenergie liegt die Wasserstoffbindung also zwischen der van der Waals-Bindung und der kovalenten Bindung.

Beispiele für anorganische Verbindungen mit verschiedenen Wasserstoffbrücken zeigt Tabelle 2.32.

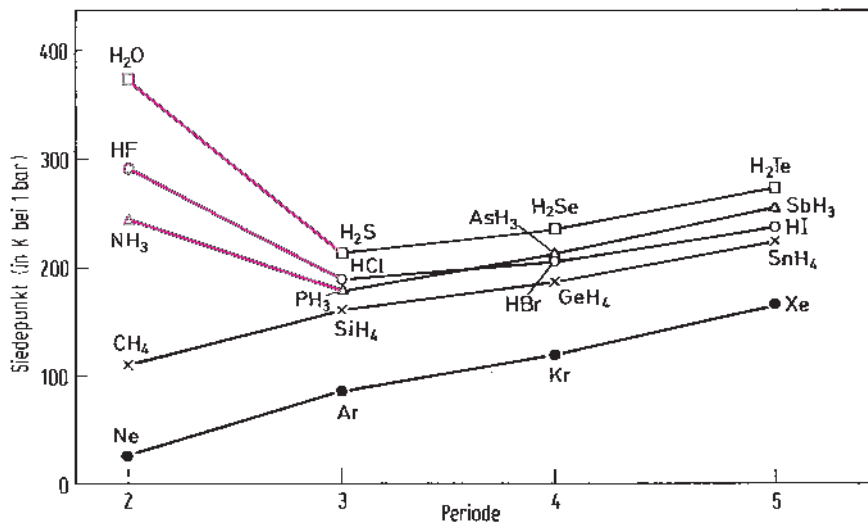


Abbildung 2.116 Siedepunkte von einfachen Hydriden der Hauptgruppenelemente und der Edelgase. Die zusätzlichen Bindungskräfte durch Wasserstoffbrücken in HF, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> können erst bei anomal hohen Siedepunkten überwunden werden.

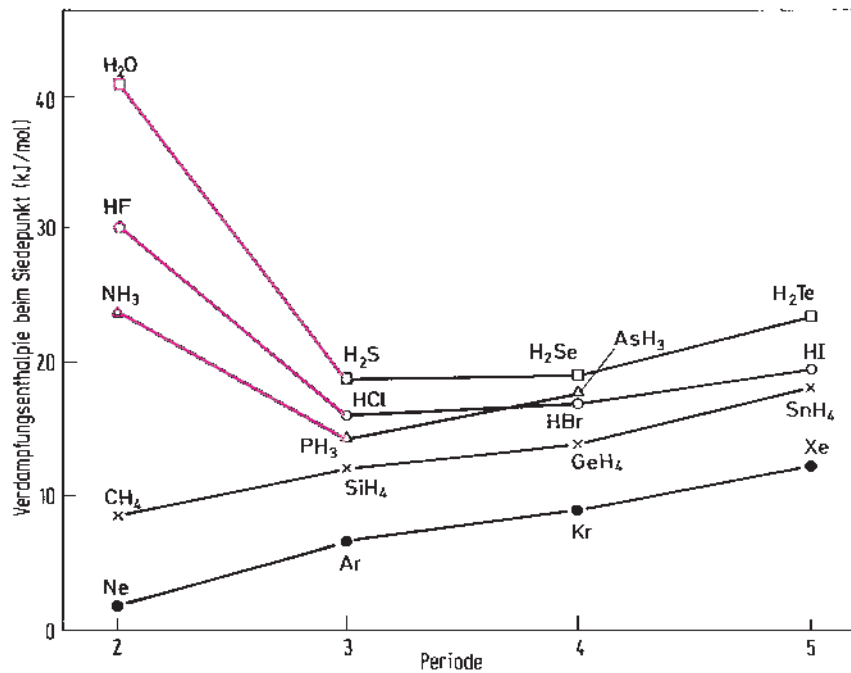


Abbildung 2.117 Verdampfungsenthalpie von einfachen Hydriden der Hauptgruppenelemente und der Edelgase. Die Wasserstoffbindungen in HF, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> verursachen eine starke Erhöhung der Verdampfungsenthalpie. Mit der Verdampfungsenthalpie müssen nicht nur die van der Waals-Kräfte überwunden werden, sondern auch die Wasserstoffbrücken gelöst und außerdem Rotationsfreiheitsgrade angeregt werden (durch die Wasserstoffbindung ist die Rotation z. T. eingeschränkt).

Tabelle 2.32 Beispiele für Wasserstoffbrücken in anorganischen Verbindungen

<b>O—H ··· O</b>	<b>F—H ··· F</b>	<b>N—H ··· F</b>
(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	(HF) <sub>n</sub>	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KHF <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
B(OH) <sub>3</sub>	KH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>N—H ··· N</b>	<b>N—H ··· O</b>
NaHCO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> OH
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<b>N—H ··· Cl</b>
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	<b>O—H ··· N</b>	NH <sub>4</sub> Cl
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> OH	<b>C—H ··· N</b>
	<b>O—H ··· Cl</b>	HCN
	MnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	

### Einfluss auf physikalische Eigenschaften und Strukturen

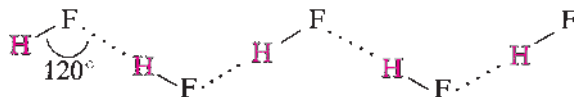
**Wasserstoffbrücken** beeinflussen die physikalischen Eigenschaften. Sie **erhöhen Schmelztemperatur, Siedetemperatur, Verdampfungsenthalpie, Dipolmoment, elektrische Feldkonstante und Viskosität**.

Der Einfluss der Wasserstoffbrücken auf die Siedepunkte und Verdampfungsenthalpien von HF, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> ist in den Abb. 2.116 und 2.117 zu erkennen.

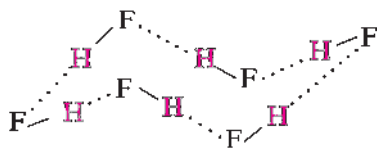
Die Vergrößerung der elektrischen Feldkonstante des Wassers und wasserähnlicher Lösungsmittel ist für die Löslichkeit von Salzen wichtig.

**Die Wasserstoffbrücken führen zu typischen Ketten-, Schicht- und Raumnetzstrukturen.**

Kristallines HF besteht aus Zickzackketten, in denen die HF-Moleküle durch lineare unsymmetrische Wasserstoffbrücken verknüpft sind.



Ähnliche Assoziate sind vermutlich im flüssigen HF vorhanden, dessen Struktur aber noch ungeklärt ist. Gasförmiges HF besteht bei 20 °C aus gewellten (HF)<sub>6</sub>-Ringern und HF-Molekülen, die miteinander im Gleichgewicht stehen.



Besitzen die Moleküle mehrere Wasserstoffatome und mehrere freie Elektronenpaare, dann kann eine zweidimensionale oder dreidimensionale Verknüpfung erfolgen. Ein Beispiel für eine Schichtstruktur ist die Borsäure H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Abb. 2.118). Im Eis I wird durch Wasserstoffbrücken eine Raumnetzstruktur aufgebaut, in der jedes O-Atom tetraedrisch von vier anderen umgeben ist (Abb. 2.119).

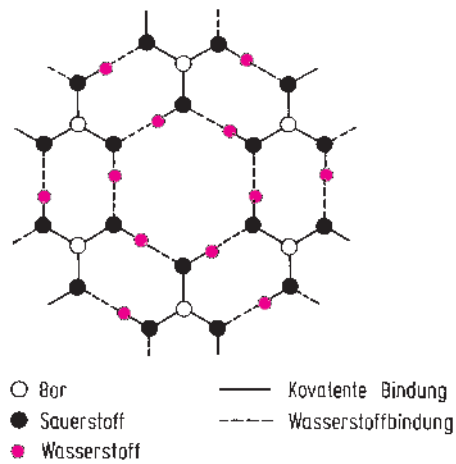


Abbildung 2.118 Schichtstruktur der Borsäure  $H_3BO_3$ .

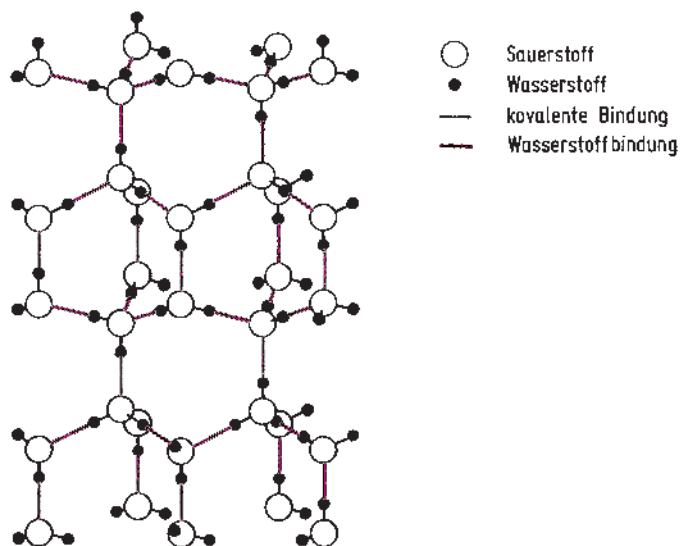


Abbildung 2.119 Struktur von Eis I.

### Bindungsmodelle

Die Bindung in unsymmetrischen Wasserstoffbrücken wird am besten durch das elektrostatische Modell beschrieben. In einigen Fällen (z. B. Eis I) erfolgt ein ständiger Platzwechsel der Protonen zwischen zwei äquivalenten Positionen (Protomerie) (Abb. 2.120).

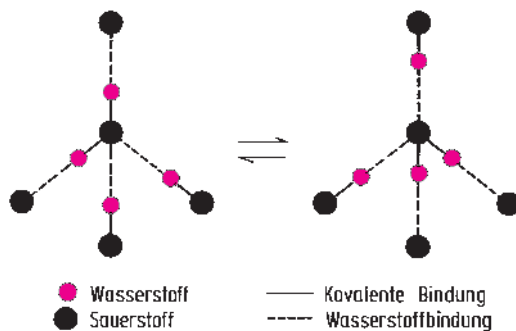


Abbildung 2.120 Simultaner Platzwechsel der Protonen in den Wasserstoffbrücken der Eisstruktur (Protomerie).

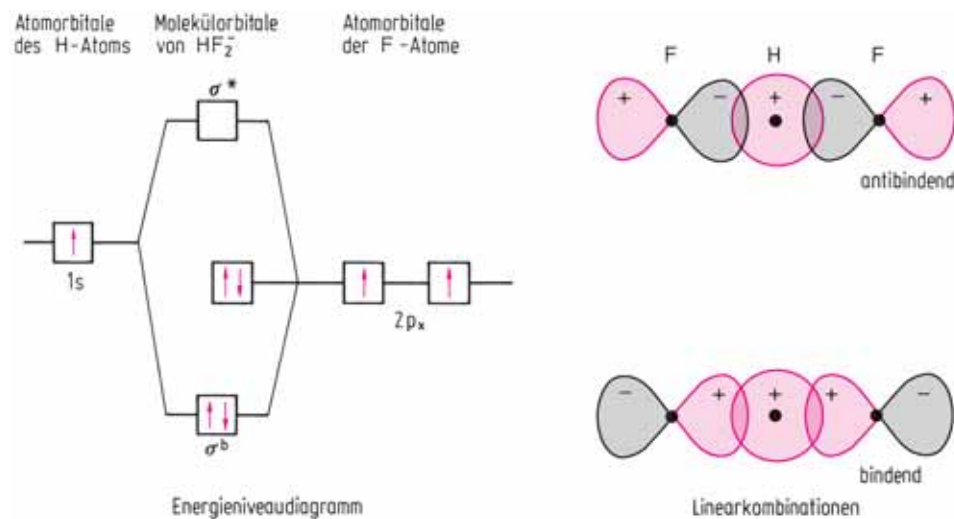


Abbildung 2.121 Molekülorbitale einer symmetrischen Wasserstoffbrücke. Durch die möglichen Linearkombinationen des H-1s-Orbitals und der F-2p<sub>x</sub>-Orbitale entsteht ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes MO. Die vier Valenzelektronen des  $\text{HF}_2^-$ -Ions besetzen das bindende und das nichtbindende MO. Es liegt eine 3Zentren-4Elektronen-Bindung vor. Die Bindungsordnung ist 0,5. Der im Vergleich zum HF schwächeren Bindung entspricht experimentell ein größerer Bindungsabstand und eine kleinere Kraftkonstante.

Die symmetrische Brücke im  $\text{HF}_2^-$ -Ion kann als 3Zentren-4Elektronen-Bindung beschrieben werden. Die Bindungsordnung der H—F-Bindungen beträgt 0,5. Das MO-Schema ist in der Abb. 2.121 angegeben.

Im flüssigen und gasförmigen Zustand besitzen die Wasserstoffbrücken eine geringe Lebensdauer und sie werden dauernd gelöst und neu geknüpft. Bei 25 °C führt die ungleichmäßige Verteilung der Schwingungsenergie der Moleküle bei Wasserstoffbrücken mit Bindungsenergien  $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu einer Lebensdauer von Bruchteilen einer Sekunde. Symmetrische anionische Wasserstoffbrücken existieren bei den Hydriden von B, Be, Al (Kap. 4).

## 2.7 Methoden zur Strukturaufklärung

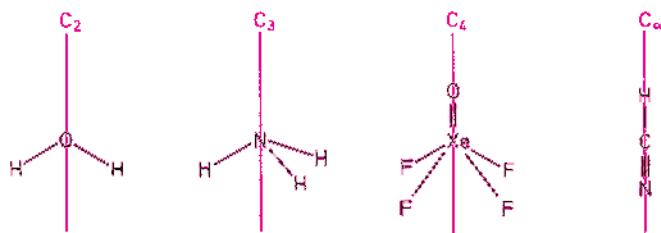
### 2.7.1 Symmetrie

#### 2.7.1.1 Molekülsymmetrie

Die Symmetrie eines Moleküls kann mit Symmetrieelementen beschrieben werden. Ein Symmetrieelement gibt an, welche Symmetrieeoperation ausgeführt werden soll. Durch eine Symmetrieeoperation wird ein Gegenstand mit sich selbst zur Deckung gebracht. Nach Ausführung einer Symmetrieeoperation ist also die Lage eines Moleküls nicht von der vor der Operation zu unterscheiden.

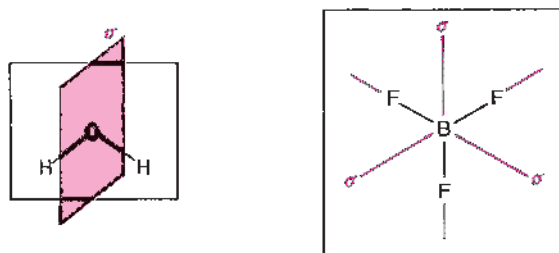
Es gibt 5 Arten von Symmetrieelementen. Für Moleküle verwendet man die Schönflies-Symbolik.

**Drehachsen  $C_n$ .** Ein Molekül wird um den Winkel  $2\pi/n$  um diese Achse gedreht.



**Die Identität I.** Sie ist identisch mit der Drehachse C<sub>1</sub>. Natürlich besitzen alle Moleküle die Identität I, da alle Moleküle durch Drehung um  $2\pi = 360^\circ$  in sich selbst überführt werden.

**Spiegelebenen  $\sigma$ .** Alle Atome des Moleküls werden an dieser Ebene gespiegelt.



**Inversionszentrum i.** Alle Atome des Moleküls werden an einem Punkt, dem Inversionszentrum, gespiegelt.





im Raum unverändert bleibt, unabhängig davon wie viel Symmetrieelemente an einem Molekül ausgeführt werden.

Für die Beschreibung von Molekülen und für die Diskussion ihrer Eigenschaften, z. B. der Normalschwingungen (vgl. Abschn. 2.7.3), ist die Kenntnis ihrer Symmetrie wichtig. In der Tabelle 2.33 sind die wichtigsten Punktgruppen, ihre Symmetrieelemente und Beispiele angegeben. Anhang 2 enthält ein Schema mit dem die Punktgruppen eines Moleküls ermittelt werden können.

Tabelle 2.33 Wichtige Punktgruppen

Punktgruppe	Symmetrieelemente	Beispiele	
$C_n$	$C_1$	I	CHFCIBr
	$C_2$	I, $C_2$	$H_2O_2$
$C_{nv}$	$C_{1v} = C_s$	I, $\sigma$	HOCl
	$C_{2v}$	I, $C_2$ , $2\sigma_v$	$H_2O$ , $ClF_3$ , $SO_2$
	$C_{3v}$	I, $C_3$ , $3\sigma_v$	$NH_3$ , $XeO_3$ , $S_2O_3^{2-}$
	$C_{4v}$	I, $C_4$ , $4\sigma_v$	$IF_5$ , $XeOF_4$ , $SF_5Cl$
	$C_{\infty v}$	I, $C_{\infty}$ , $\infty\sigma_v$	NO, HCN alle linearen Moleküle ohne i
$C_{nh}$	$C_{2h}$	I, $C_2$ , $\sigma_h$ , i	trans- $N_2F_2$
	$C_{3h}$	I, $C_3$ , $\sigma_h$ , $S_3$	$B(OH)_3$
$D_{nd}$	$D_{2d}$	I, $C_2$ , $2C'_2$ , $2\sigma_d$ , $S_4$	$S_4N_4$ , $As_4S_4$
	$D_{3d}$	I, $C_3$ , $3C'_2$ , $3\sigma_d$ , i, $S_6$	$Si_2H_6$
	$D_{4d}$	I, $C_4$ , $4C'_2$ , $4\sigma_d$ , $S_8$	$S_8$
$D_{nh}$	$D_{2h}$	I, $C_2$ , $2C'_2$ , $2\sigma_v$ , $\sigma_h$ , i	$C_2H_4$ , $B_2H_6$
	$D_{3h}$	I, $C_3$ , $3C'_2$ , $3\sigma_v$ , $\sigma_h$ , $S_3$	$BF_3$ , $PF_5$ , $[ReH_9]^{2-}$
	$D_{4h}$	I, $C_4$ , $4C'_2$ , $4\sigma_v$ , $\sigma_h$ , i, $S_4$	$XeF_4$ , $PtCl_4^{2-}$ , $[Re_2Cl_8]^{2-}$
	$D_{5h}$	I, $C_5$ , $5C'_2$ , $5\sigma_v$ , $\sigma_h$ , $S_5$	$IF_7$
	$D_{6h}$	I, $C_6$ , $6C'_2$ , $6\sigma_v$ , $\sigma_h$ , i, $S_6$	$C_6H_6$
	$D_{\infty h}$	I, $C_{\infty}$ , $\infty C'_2$ , $\infty\sigma_v$ , i	$CO_2$ , $Hg_2Cl_2$ , $H_2$ alle linearen Moleküle mit i
$T_d$	Tetraeder	I, $4C_3$ , $3C_2$ , $6\sigma_d$ , $3S_4$	$SiF_4$ , $CH_4$ , $Ni(CO)_4$
$O_h$	Oktaeder	I, $3C_4$ , $4C_3$ , $6C_2$ , $3\sigma_h$ , $6\sigma_d$ , i, $3S_4$ , $4S_6$	$SF_6$
$I_h$	Ikosaeder	I, $6C_5$ , $10C_3$ , $15C_2$ , $15\sigma_v$ , i, $12S_{10}$ , $10S_6$	$B_{12}H_{12}^{2-}$

Die Drehachse  $C_n$  mit der höchsten Ordnung wird als Hauptachse bezeichnet. Spiegelebenen senkrecht zur Hauptachse werden als Horizontalebene ( $\sigma_h$ ) bezeichnet, Spiegelebenen, die die Hauptachse enthalten, nennt man Vertikalebene ( $\sigma_v$ ) oder Diedereneben ( $\sigma_d$ ), wenn sie den Winkel zwischen zwei zweizähligen Achsen halbieren. Die Achsen  $C'_2$  stehen senkrecht zur Hauptachse und unter gleichen Winkeln zueinander.

### 2.7.1.2 Kristallsymmetrie

#### Symmetrieelemente des Kontinuums

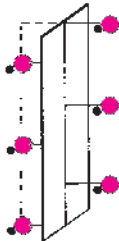
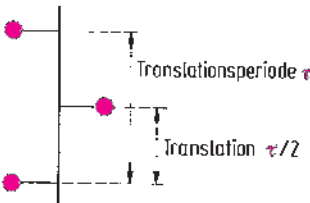
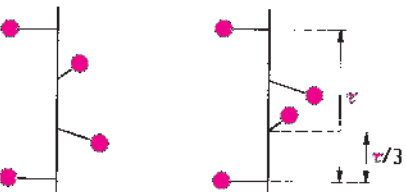
Bei Kristallen gibt es 8 verschiedene Symmetrieeoperationen, mit denen die makroskopischen Symmetrieeigenschaften beschrieben werden können (Abb. 2.123). Dafür wird die Symbolik von Hermann-Mauguin verwendet, während für Moleküle die Schönflies-Symbolik benutzt wird. An Stelle der Drehspiegelung (Kombination aus Drehung und Spiegelung) wird die Drehinversion (Kombination aus Drehung und Inversion) verwendet.

Symmetrieelement	Symbol	Symmetrieeoperation
Drehachse (Gyre)	X	Drehung um
einzählig	1	360°
zweizählig	2	180°
dreizählig	3	120°
vierzählig	4	90°
sechszählig	6	60°
Spiegelebene	m	Spiegelung an einer Spiegelebene
Inversionszentrum (Symmetriezentrum)	i	Spiegelung an einem Punkt (Symmetriezentrum)
Drehinversionsachse	$\bar{X}$	
vierzählig	$\bar{4}$	Drehung um 90° und Spiegelung am Inversionszentrum

Die möglichen Kombinationen der 8 Symmetrieelemente führen zu **32 Kristallklassen (Punktgruppen)**, die sich in ihrer makroskopischen Symmetrie unterscheiden.

#### Symmetrieelemente des Diskontinuums

Ein Kristall besteht aus einem Raumgitter, in dem die Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle, komplexe Baugruppen) dreidimensional periodisch angeordnet sind. Um die Symmetrie eines Raumgitters zu beschreiben, sind außer den 8 Symmetrieelementen des Kontinuums weitere 8 Symmetrieelemente zu berücksichtigen, bei denen Drehung und Spiegelung mit einer Translation gekoppelt sind. Die Translation ist von der Größenordnung der Abstände der Gitterbausteine, sie wird deshalb makroskopisch nicht wirksam.

Symmetrieelement	Symbol	Symmetrieeoperation
Gleitspiegelebene	c	Gleitspiegelung = Spiegelung und Translation parallel zur Spiegelebene
		
Schraubenachse		Schraubung = Drehung und Translation in Richtung der Drehungsachse
zweizählig	$2_1$	
dreizählig	$3_2$ $3_1$	
		$3_2$ = Rechtsdrehung um $120^\circ$ und Translation um $\tau/3$ $3_1$ = Linksdrehung um $120^\circ$ und Translation um $\tau/3$
vierzählig	$4_1$	Rechtsdrehung um $90^\circ$ und Translation um $\tau/4$
	$4_2$	Linksdrehung um $90^\circ$ und Translation um $\tau/4$
sechszählig	$6_1$	Rechtsdrehung um $60^\circ$ und Translation um $\tau/6$
	$6_5$	Linksdrehung um $60^\circ$ und Translation um $\tau/6$

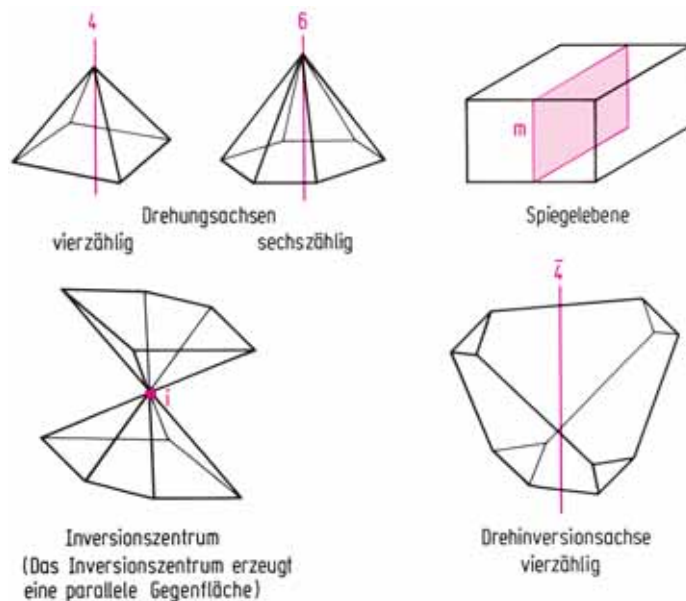


Abbildung 2.123 Symmetrieelemente des Kristallsystems.

Es gibt 8 Symmetrieelemente: 1, 2, 3, 4, 6, m, i,  $\bar{4}$ .

Die Drehinversionsachsen mit anderer Zähligkeit entsprechen:

$$\bar{1} = i, \bar{2} = m, \bar{3} = 3 + i, \bar{6} = 3 + m.$$

Bei der Schraubenachse  $3_2$  ist die Operation Rechtsdrehung um  $240^\circ$  und Translation um  $2/3 \cdot \tau$  identisch mit einer Linksdrehung um  $120^\circ$  und Translation um  $\tau/3$ .

Die Schraubenachse  $4_2$  mit der Operation Drehung um  $180^\circ$  und Translation um  $2/4 \cdot \tau$  ist identisch mit einer zweizähligen Schraubenachse.

Die Schraubenachsen  $6_2$  und  $6_4$  sind identisch mit dreizähligen Schraubenachsen ( $3_1$  und  $3_2$ ), die Schraubenachse  $6_3$  mit einer zweizähligen Schraubenachse ( $2_1$ ).

Die möglichen Kombinationen der Symmetrieelemente des Raumgitters führen zu **230 Raumgruppen** verschiedener Symmetrie. Sie teilen sich auf die 32 Kristallklassen auf.

### Translationsgitter (Bravais-Gitter)

Jedes Raumgitter erhält man durch Translation eines Translationsgitters nach drei Raumrichtungen. Es gibt 14 verschiedene Translationsgitter (Abb. 2.124).

Ein Bravais-Gitter besteht aus einer Partikelsorte. Bei einer Verbindung entsteht das Raumgitter durch Translation desselben Bravais-Gitters für die Komponenten der Verbindung.

Beispiel: NaCl

Das Gitter von NaCl entsteht durch Translation je eines allseits flächenzentrierten kubischen Bravais-Gitters für die  $\text{Na}^+$ -Ionen und die  $\text{Cl}^-$ -Ionen.

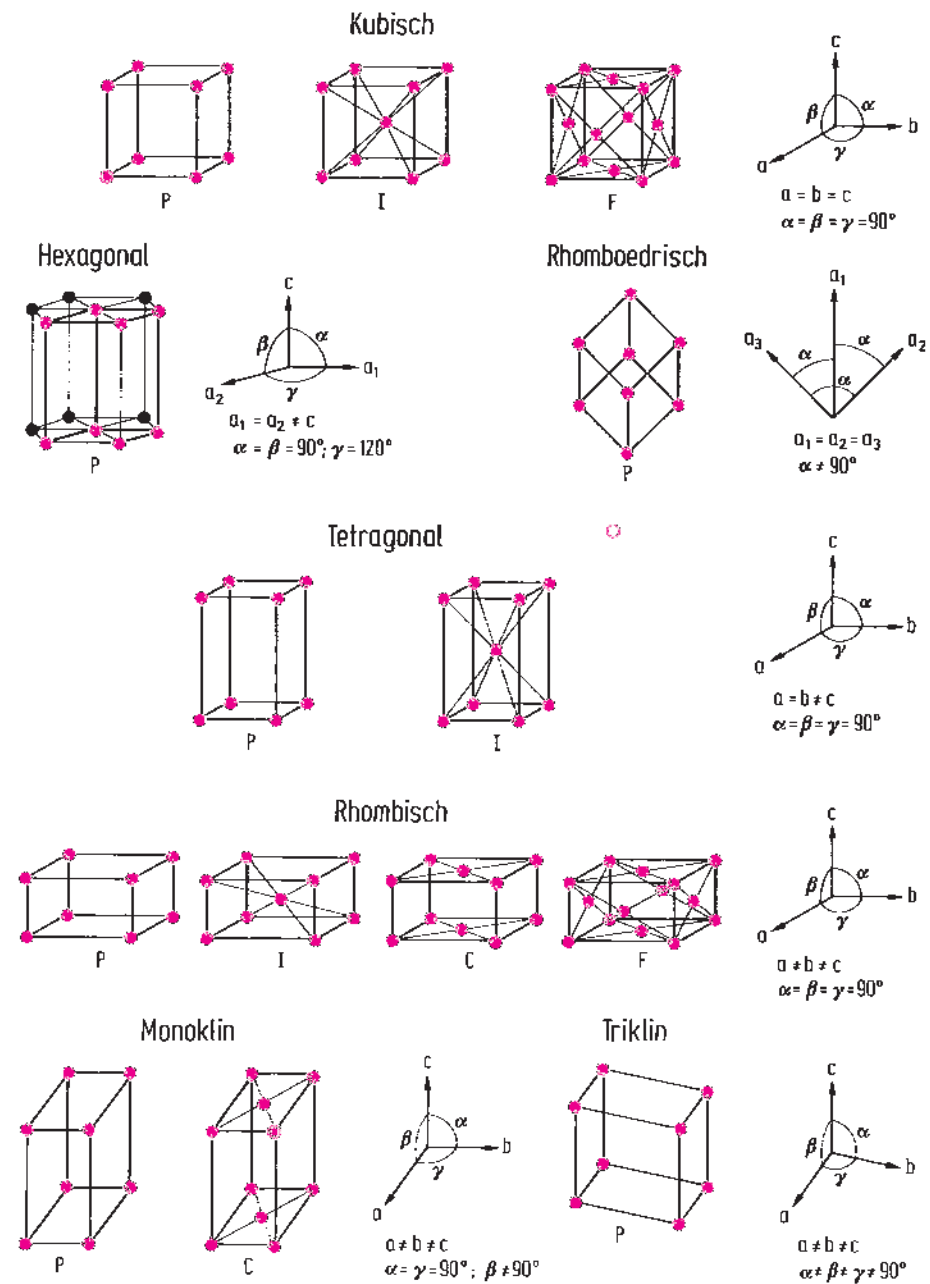


Abbildung 2.124 Elementargitter (Bravais-Gitter).

Es gibt 7 primitive Gitter (Symbol P), bei denen nur die Ecken des Bravais-Gitters besetzt sind. Sie gehören zu den 7 Kristallsystemen. 3 Bravais-Gitter sind innen­zentriert (Symbol I), 2 allseit flächenzentriert (Symbol F) und 2 basisflächenzentriert (Symbol C).

### Kristallsysteme

Bravais-Gitter, Raumgruppen und Kristallklassen sind 7 Kristallsystemen zuzuordnen. Sie werden durch die Winkel und Achsabschnitte eines Koordinatensystems festgelegt (Abb. 2.124).

Kristallsystem	Achsabschnitte	Winkel	Bestimmungsgrößen
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a$
Hexagonal	$a \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a, c$
Rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a, \alpha$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, c$
Rhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, b, c$
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a, b, c, \beta$
Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

### Elementarzelle

Die **Elementarzelle** ist die kleinste geometrische Einheit eines Kristallgitters, durch deren Translation das Gitter aufgebaut werden kann. Daher **genügt zur vollständigen Beschreibung des Gitters** die Kenntnis der Elementarzelle. Man wählt diejenige Elementarzelle mit der höchsten Symmetrie: möglichst senkrecht aufeinander stehende Achsen, kleine und möglichst gleich große Achsabschnitte (Abb. 2.125).

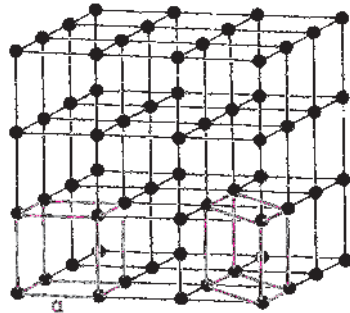


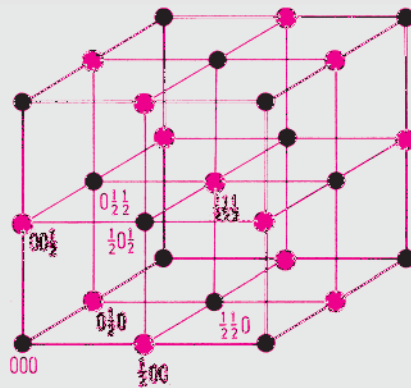
Abbildung 2.125 Mit beiden Elementarzellen (rot eingezeichnet) kann das Raumgitter aufgebaut werden. Zur Beschreibung wählt man zweckmäßig die linke kubische Elementarzelle mit der Gitterkonstante  $a$ .

Die makroskopische Symmetrie eines Kristalls ist in der Symmetrie des Raumgitters vorgegeben. Es gibt z. B. keine fünfzähligen oder achtzähligen Elementarzellen, da man daraus kein Raumgitter aufbauen kann. Es gibt daher – im Unterschied zu

Molekülen – auch keine Kristalle mit fünfzähligen oder achtzähligen Drehungsachsen.

Der Inhalt der Elementarzelle kann durch Angaben der **Punktlagen**  $x_i, y_i, z_i$  der Atome  $i$  in Einheiten der Achsabschnitte der Elementarzelle angegeben werden.

Beispiel: NaCl



Punktlagen

Na  $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Cl  $\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten NaCl. Die Atome in den Ecken der Elementarzelle gehören 8 Elementarzellen an, also zu  $1/8$  zur Elementarzelle, entsprechend Atome auf den Flächen zur Hälfte und Atome auf den Kanten zu  $1/4$ .

## 2.7.2 Röntgenbeugung

### Kristallebenen und ihre Orientierung

Man kann die Lage einer Kristallfläche durch das Verhältnis der Achsabschnitte im Koordinatensystem  $ma:nb:pc$  angeben, wobei  $a, b, c$  die Gitterkonstanten der Elementarzelle sind.  $m, n, p$  sind ganze Zahlen (Rationalitätsgesetz). Das Rationalitätsgesetz folgt aus dem Raumgitteraufbau der Kristalle. Zur Kennzeichnung der Kristallebenen werden die Reziprokwerte  $\frac{1}{m}a : \frac{1}{n}b : \frac{1}{p}c$  verwendet. Diese Reziprokwerte werden **Miller-Indizes** (hkl) genannt (Abb. 2.126).



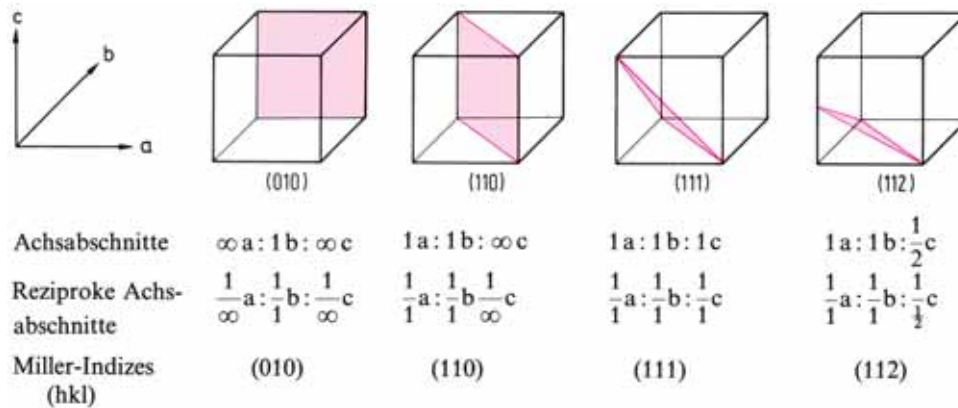


Abbildung 2.126 Indizierung von Kristallflächen.

### Beugung an Kristallebenen

Da die Atomabstände im Kristallgitter in der Größenordnung der Wellenlängen von Röntgenstrahlen liegen, wirken Kristalle wie dreidimensionale Beugungsgitter.

Die Beugung von Röntgenstrahlen an den Beugungszentren des Gitters führt zu einer Reflexion der Röntgenstrahlen an aufeinander folgenden Gitterebenen im Kristall. Treffen die Röntgenstrahlen unter einem Einfallswinkel  $\vartheta$  auf den Kristall, dann kann eine Reflexion unter demselben Austrittswinkel erfolgen, wenn die Gleichung von Bragg erfüllt ist (Abb. 2.127).

$$n \lambda = 2 d \sin \vartheta \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Die Wegdifferenz der an benachbarten Kristallebenen reflektierten Röntgenstrahlen muss ein Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  betragen, sonst erfolgt Auslöschung der Strahlung durch Interferenz. Es wird also nur bei bestimmten Winkeln eine Reflexion erfolgen.

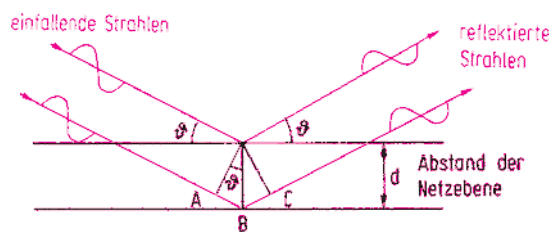


Abbildung 2.127 Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Kristallgitters. Da  $AB = BC = d \sin \vartheta$ , ist die Wegdifferenz der an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen  $2 d \sin \vartheta$ . Die Bedingung der Reflexion ist also  $2 d \sin \vartheta = n \lambda$ , sonst erfolgt Auslöschung durch Interferenz.

Ersetzt man den Netzebenenabstand  $d_{(hkl)}$  für die Kristallfläche  $(hkl)$  durch die Gitterkonstante und die Miller-Indizes, erhält man die **quadratische Form der Bragg-Gleichung** für die 7 Kristallsysteme.

Beispiele:

$$\text{Kubisch} \quad d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\text{Tetragonal} \quad d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$$

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left\{ h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right\}$$

$$\text{Rhom-} \\ \text{bisch} \quad d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \right\}$$

$d$  ist abhängig von den Dimensionen der Elementarzelle. Je niedriger die Symmetrie des Kristalls ist, umso komplizierter ist die Beziehung zwischen  $d$  und  $(hkl)$ . Beim monoklinen System hängt  $d$  von  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$  ab, beim triklinen System von  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  (vgl. Abb. 2.124).

### Aufnahmeverfahren

**Drehkristallverfahren.** Ein Einkristall wird um eine festgelegte Richtung gedreht, so dass nacheinander verschiedene Netzebenen zum einfallenden Röntgenstrahl in Reflexionsstellung kommen. Die Röntgenstrahlung hat eine einheitliche Wellenlänge (monochromatische Röntgenstrahlung). Jede Kristallfläche ergibt einen Beugungspunkt, der mit einem Detektor in einer zylindrischen Kammer registriert wird (Abb. 2.128).

**Laue-Verfahren.** Auf einen feststehenden Kristall fällt polychromatische Röntgenstrahlung. Für jede Netzebene ist in der Röntgenstrahlung die passende Wellenlänge vorhanden, die die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt. Jede Netzebene verursacht einen Beugungspunkt (Abb. 2.129).

**Debye-Scherrer-Verfahren.** Ein Kristallpulver wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Im Kristallpulver liegen viele kleine Kriställchen regellos verteilt, so dass alle möglichen Kristallflächen ohne Drehung in Reflexionsstellung vorhanden sind. Ein Kristallpulver verhält sich wie ein Einkristall, der in sämtliche Raumrichtungen gedreht wird. Es entstehen Beugungskegel, die in einer zylindrischen Kammer Beugungsringe erzeugen (Abb. 2.130).

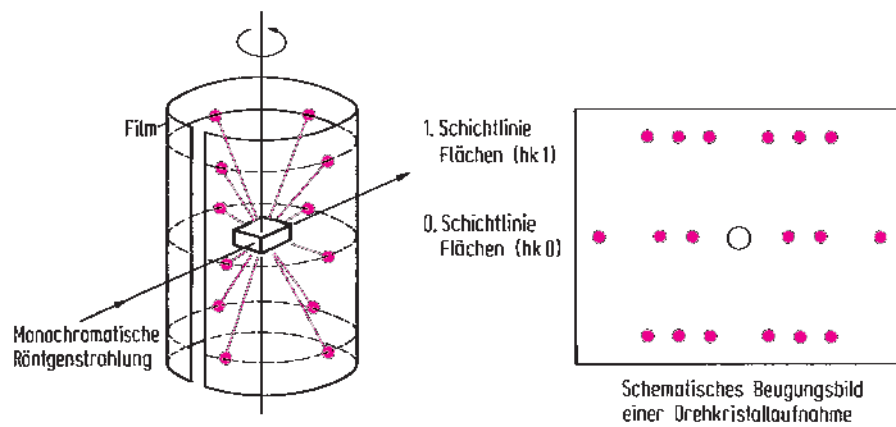


Abbildung 2.128 Drehkristallaufnahme.

Dreht man einen kubischen Kristall um die Kante einer Würfelfläche, erhält man senkrecht zu dieser Richtung Reflexe, die von den Kristallebenen ( $hk0$ ) stammen. Die Reflexe liegen in der Ebene des Primärstrahls (0. Schichtlinie). Die Reflexe von den Kristallflächen ( $hk1$ ), ( $hk2$ ) usw. werden symmetrisch nach oben und unten abgebeugt. Man erhält Reflexe auf Geraden oberhalb und unterhalb der 0. Schichtlinie: 1. Schichtlinie mit den Reflexen  $hk1$ , 2. Schichtlinie mit den Reflexen  $hk2$  usw.

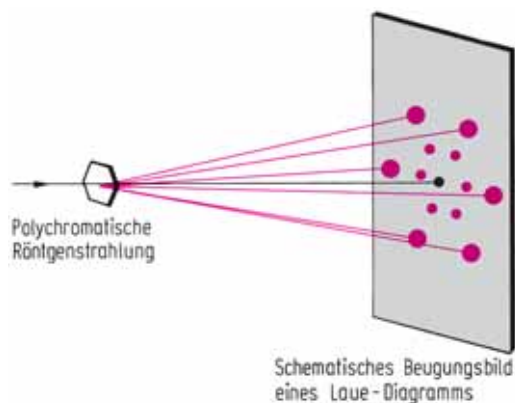


Abbildung 2.129 Laue-Aufnahme.

Die Richtung der einfallenden Röntgenstrahlung ist die Richtung der hexagonalen Achse des Kristalls. Das Laue-Diagramm zeigt die hexagonale Symmetrie. Mit den Laue-Diagrammen kann die Symmetrie eines Kristalls in ausgewählten Kristallrichtungen erkannt werden.

**Zählrohrinterferenzgoniometer-Verfahren.** Die am Kristallpulver gebeugte Strahlung wird mit einem Zählrohr registriert. Der Vorteil ist eine genaue Messung der Intensitäten der Röntgenreflexe (Abb. 2.131).

Durch Vermessung der Röntgendiagramme können den Beugungsreflexen Netzebenen zugeordnet werden (Indizierung).

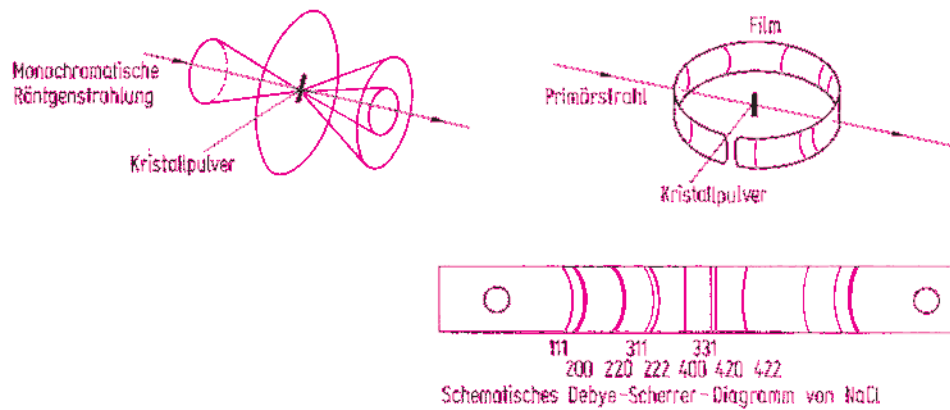


Abbildung 2.130 Debye-Scherrer-Aufnahme. Das Kristallpulver erzeugt für jede Kristallfläche einen Beugungskegel. Wo der Beugungskegel den Film schneidet, wird ein Beugungsbild erzeugt.

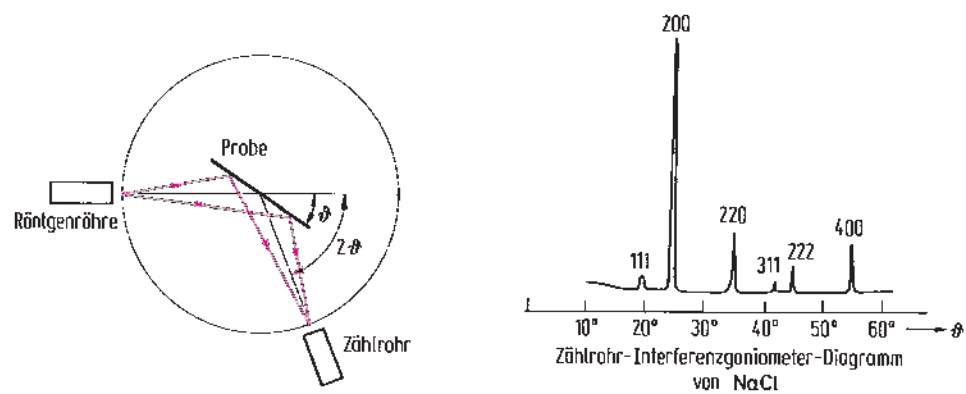


Abbildung 2.131 Strahlengang beim Zählrohr-Interferenzgoniometer. Die Probe (ebener Präparatehalter, auf dem Kristallpulver aufgebracht ist) wird durch Drehen in die Reflexionsstellung gebracht. Das Zählrohr wird gleichzeitig mit doppelter Winkelgeschwindigkeit gedreht. Die mit dem Zählrohr gemessenen Intensitäten können mit einem Schreiber registriert werden.

Beispiel: NaCl

NaCl kristallisiert im kubischen Kristallsystem. Mit der quadratischen Form der Bragg-Gleichung

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

kann mit  $a = 565$  pm aus den gemessenen  $\vartheta$ -Werten ( $hkl$ ) berechnet werden (vgl. Abb. 2.130 und 2.131).

Für niedrigsymmetrische Kristalle ist die Indizierung aus Pulveraufnahmen schwierig.

### Atomverteilung in der Elementarzelle

Zur Ermittlung der Struktur einer Verbindung berechnet man für ein Strukturmodell mit einer angenommenen Atomverteilung in der Elementarzelle die Röntgenintensitäten und vergleicht sie mit den experimentell gefundenen. Bei gelöster Struktur können Bindungsabstände und Bindungswinkel errechnet werden.

Die Intensität eines Röntgenreflexes  $hkl$  ist proportional dem Quadrat des Strukturfaktors  $F_{hkl}$

$$I_{hkl} \sim F_{hkl}^2$$

Der **Strukturfaktor**  $F$  gibt das Streuvermögen der Elementarzelle an.

$$F_{hkl} = \sqrt{\sum_i (f_i A_i)^2 + \sum_i (f_i B_i)^2}$$

$$A_i = \sum_i \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

$$B_i = \sum_i \sin 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

$x_i, y_i, z_i$  sind die Punktlagen der Atome  $i$  der Elementarzelle.  $f_i$ , der **Atomformfaktor**, gibt das Streuvermögen des Atoms  $i$  an. Das Streuvermögen ist linear proportional der Zahl der Elektronen, also proportional der Ordnungszahl  $Z$ . Schwere Atome tragen also stärker zur Intensität bei als leichte Atome. Daraus ergeben sich zwei wichtige Folgerungen für die Röntgenstrukturanalyse. **Im PSE benachbarte Atome sind röntgenographisch nicht zu unterscheiden. Die Position leichter Atome – vor allem von Wasserstoff – kann röntgenographisch nicht genau bestimmt werden.** Dies ist mit der Neutronenbeugung möglich (vgl. Abschn. 5.3).

Wenn die Elementarzelle ein Symmetriezentrum besitzt, vereinfacht sich der Strukturfaktor.

$$F_{hkl} = \sum_i f_i A_i$$

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

Beispiel: NaCl

NaCl kristallisiert kubisch. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten NaCl. Die Atomkoordinaten  $x_i, y_i, z_i$  sind (s. oben):

$$\text{Na} \quad 000 \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2} \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$\text{Cl} \quad \frac{1}{2}00 \quad 0\frac{1}{2}0 \quad 00\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$A_{\text{Na}} = \cos 0 + \cos 2\pi \left( \frac{h}{2} + \frac{k}{2} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{h}{2} + \frac{l}{2} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right)$$

Wenn  $hkl$  gemischte Zahlen sind, werden die Glieder abwechselnd  $+1$  und  $-1$ . Wenn alle  $hkl$  gerade oder alle ungerade sind, werden alle Glieder  $+1$ .

Es ist also  $A_{\text{Na}} = 0$  für  $hkl$  gemischt  
 $A_{\text{Na}} = 4$  für  $hkl$  alle gerade oder alle ungerade.

$$A_{\text{Cl}} = \cos 2\pi \left( \frac{h}{2} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{k}{2} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{l}{2} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{h+k+l}{2} \right)$$

Wenn  $hkl$  gemischte Zahlen sind, werden 2 Glieder  $+1$ , 2 Glieder  $-1$ . Wenn  $hkl$  alle gerade sind, werden alle Glieder  $+1$ . Wenn  $hkl$  alle ungerade sind, werden alle Glieder  $-1$ .

Es ist also  $A_{\text{Cl}} = 0$  für  $hkl$  gemischt  
 $A_{\text{Cl}} = +4$  für  $hkl$  alle gerade  
 $A_{\text{Cl}} = -4$  für  $hkl$  alle ungerade

Für den Strukturfaktor erhält man:

Alle Reflexe mit gemischten Indizes sind ausgelöscht.

$F_{hkl} = 4(f_{\text{Na}} + f_{\text{Cl}})$  gilt, wenn alle Indizes gerade sind.

$F_{hkl} = 4(f_{\text{Na}} - f_{\text{Cl}})$  gilt, wenn alle Indizes ungerade sind.

Das Diagramm von NaCl (s. oben) stimmt damit überein. Es treten keine Reflexe mit gemischten Indizes auf. Die Reflexe 200, 220, 222, 400 sind intensiver als 111, 311, 331.

Für die Berechnung der Intensität müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden. Flächenhäufigkeitsfaktor: Er berücksichtigt die Häufigkeit, mit der eine bestimmte Fläche in Reflexionsstellung kommt, z. B. bei Pulveraufnahmen 6 Würfel­flächen, 8 Oktaederflächen. Temperaturfaktor: Mit steigender Temperatur erfolgt eine Intensitätsverminderung. Absorptionsfaktor: In Abhängigkeit von der verschiedenen Weglänge, die ein abgebeugter Röntgenstrahl im Kristall zurücklegt, erfolgt eine Schwächung der Intensität durch Absorption. Weitere Korrekturfaktoren sind der Lorentz- und der Polarisationsfaktor.

### 2.7.3 Schwingungsspektroskopie

#### Normalschwingungen

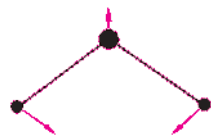
Schwingungen sind Molekülbewegungen, bei denen sich Bindungsabstände und Bindungswinkel periodisch mit der Schwingungsfrequenz ändern. Bei Normalschwingungen bewegen sich alle Atome des Moleküls mit gleicher Frequenz und gleicher Phase, sie gehen also gleichzeitig durch die Gleichgewichtslage und durch die Lage maximaler Amplitude. Die maximalen Amplituden sind für verschiedene Atome verschieden groß.

Ein Molekül mit  $N$  Massenpunkten hat  $3N$  Freiheitsgrade, da jeder Massenpunkt drei Raumkoordinaten besitzt, die für die  $N$  Massenpunkte unabhängig voneinander sind. Drei Freiheitsgrade entfallen auf Translationen in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung, drei weitere auf Rotationen. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade ist  $n = 3N - 6$  bzw.  $n = 3N - 5$  für lineare Moleküle, da es bei diesen keinen Rotationsfreiheitsgrad in Richtung der Molekülachse gibt. Die Gesamtbewegung eines schwingenden Moleküls kann also durch eine Überlagerung von  $3N - 6$  bzw.  $3N - 5$  Normalschwingungen dargestellt werden. Man unterscheidet nach der Schwingungsform:

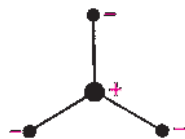
**Valenzschwingungen**  $\nu$ . Es ändern sich nur die Bindungslängen.



**Ebene Deformationsschwingungen**  $\delta$ . Es ändern sich die Bindungswinkel, die Atomabstände bleiben konstant.

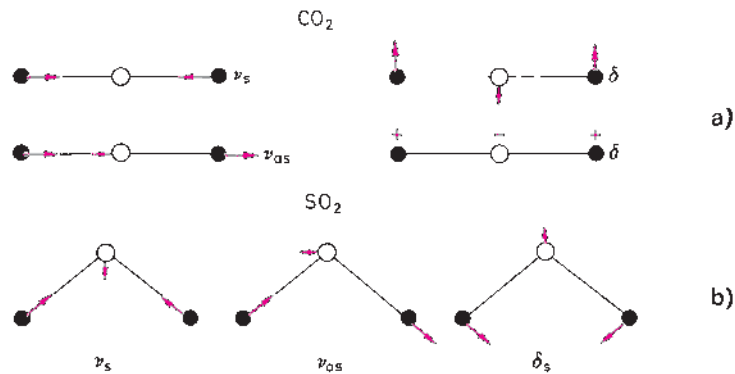


**Deformationsschwingungen aus der Ebene**  $\gamma$ . Ein Atom schwingt durch eine von (mindestens) 3 Nachbaratomen gebildete Ebene.



**Torsionsschwingungen**  $\tau$ . Der Winkel zwischen zwei Ebenen, die eine Bindung gemeinsam haben, verändert sich.



Abbildung 2.132 a) Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$ .

Als lineares Molekül hat  $\text{CO}_2$   $n = 3N - 5 = 4$  Normalschwingungen. Bei der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu_s$  verkürzen oder verlängern sich die C—O-Bindungen gleichzeitig. Die Molekülsymmetrie verändert sich nicht. Bei der antisymmetrischen Valenzschwingung  $\nu_{as}$  verkürzt sich eine der Bindungen, während sich die andere verlängert. Dadurch verändert sich die Molekülsymmetrie. Bei der Deformationsschwingung  $\delta$  ändert sich der O—C—O-Bindungswinkel. Die beiden Deformationsschwingungen lassen sich durch  $90^\circ$ -Drehung des Moleküls um die Molekülachse ineinander überführen. Sie sind daher entartet.

b) Normalschwingungen von  $\text{SO}_2$ .

Als nichtlineares dreiatomiges Molekül hat  $\text{SO}_2$   $n = 3N - 6 = 3$  Normalschwingungen. Es gibt eine symmetrische Valenzschwingung  $\nu_s$ , eine antisymmetrische Valenzschwingung  $\nu_{as}$  und eine symmetrische Deformationsschwingung  $\delta_s$ .

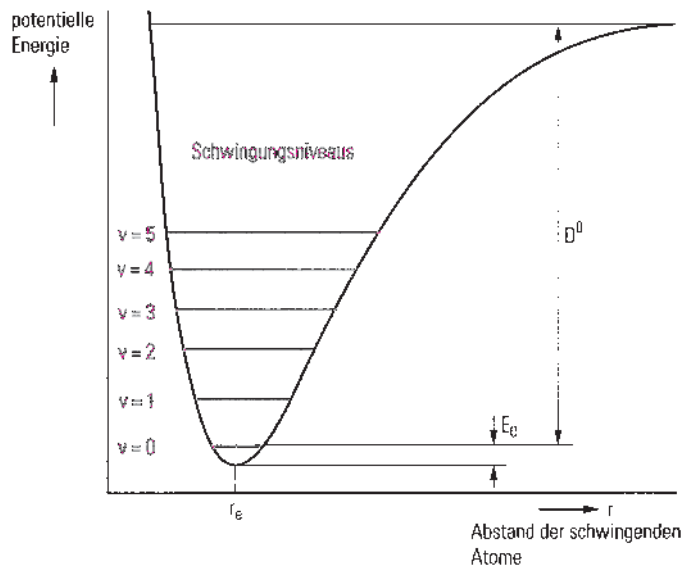


Abbildung 2.133 Potentialverlauf eines anharmonischen Oszillators.

$r_e$  = Gleichgewichtsabstand der Atome,  $v$  = Schwingungsquantenzahlen,  $E_0$  = Nullpunktsenergie,  $D^0$  = Dissoziationsenergie = Bindungsenergie (vgl. S. 123)



Im Allgemeinen haben die Schwingungsformen die Frequenzfolge  $\nu > \delta > \gamma > \tau$ . Man unterscheidet nach dem Symmetrieverhalten:

**Symmetrische Schwingungen** (Index s). Die Symmetrie des Moleküls bleibt beim Schwingungsvorgang erhalten.

**Antisymmetrische Schwingungen** (Index as). Während des Schwingungsvorgangs ändert sich die Symmetrie des Moleküls.

In der Abb. 2.132 sind die Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  dargestellt.

**Die Energie der Molekülschwingungen ist gequantelt.** Abb. 2.133 beschreibt den Potentialverlauf eines anharmonisch schwingenden Moleküls. Der Abstand zwischen zwei Quantenzuständen benachbarter Schwingungsniveaus wird mit wachsender Energie immer kleiner, bis die Dissoziationsenergie des Moleküls erreicht ist.

### Anregung von Normalschwingungen

Die **Schwingungsfrequenzen eines Moleküls können mit zwei** verschiedenen spektroskopischen **Methoden bestimmt werden: Infrarot-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie.**

Bei der IR-Spektroskopie wird durch Absorption eines Lichtquants  $E = h\nu_{\text{vib}}$  eine Grundschiwingung angeregt, das Molekül geht vom Schwingungszustand  $\nu = 0$  in den Schwingungszustand  $\nu = 1$  über (Abb. 2.134). Anregungen in Quantenzustände

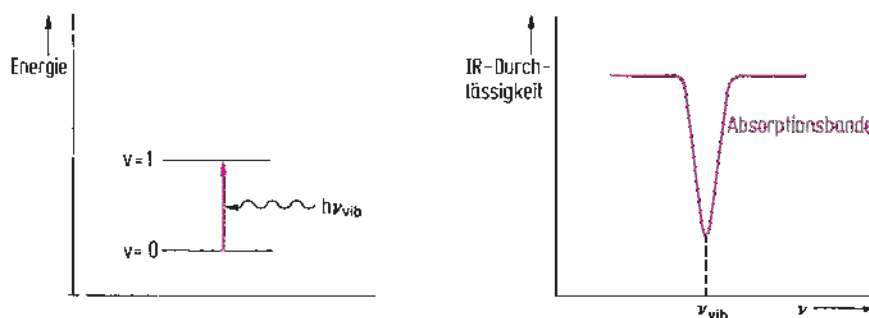


Abbildung 2.134 Entstehung einer IR-Bande.

mit  $\nu > 1$  führen zu Oberschwingungen, deren Anregungswahrscheinlichkeiten und Intensitäten wesentlich geringer sind.

Zur Aufnahme eines IR-Spektrums wird die Probe mit polychromatischer Strahlung bestrahlt, deren Energie im IR-Bereich liegt (Abb. 2.135). Durch Intensitätsvergleich mit einem Referenzstrahl werden die Frequenzwerte der absorbierten Strahlung bestimmt.

Bei der Raman-Spektroskopie bestrahlt man die Probe mit energiereichen Quanten, die von den Molekülen nicht absorbiert werden können. Die Wechselwirkung führt zu 3 Effekten (Abb. 2.136).

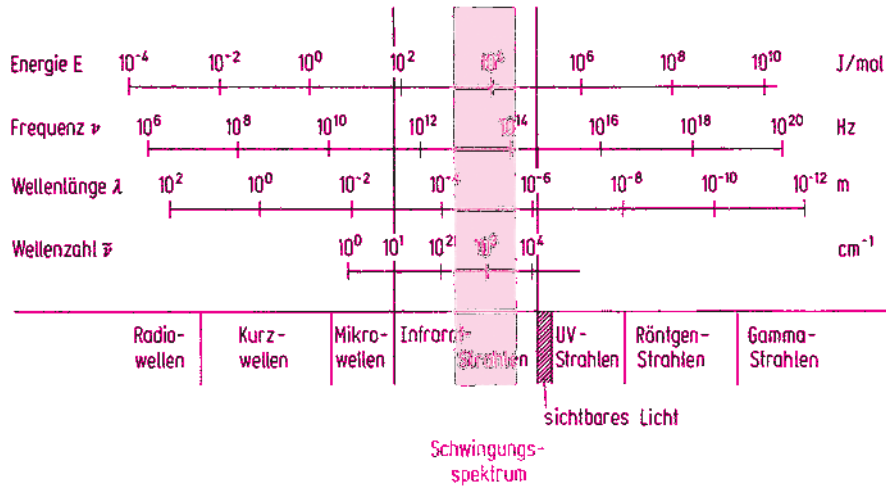


Abbildung 2.135 Bereich der Schwingungsspektren im elektromagnetischen Spektrum

$$E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

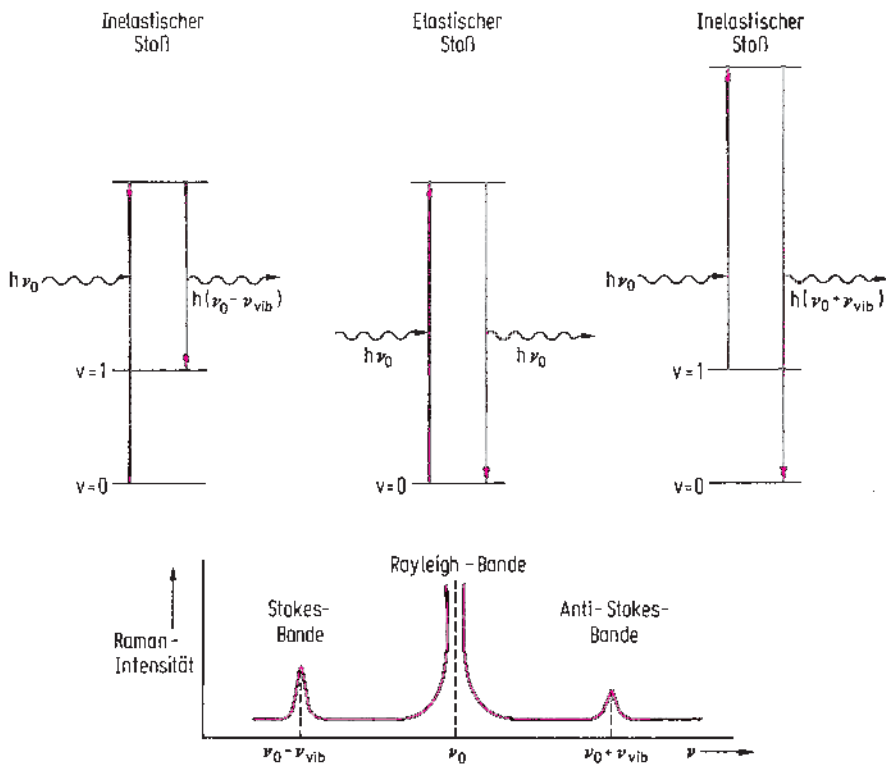


Abbildung 2.136 Entstehung von Raman-Banden.

Elastische Stöße der eingestrahnten Photonen mit der Frequenz  $\nu_0$  führen zu einem angeregten Zustand, der sofort wieder in den Grundzustand ( $v = 0$ ) übergeht. Die Energie des Moleküls ändert sich nicht, die Strahlung wird als Streustrahlung der gleichen Frequenz  $\nu_0$  abgegeben (Rayleigh-Strahlung).

Durch inelastische Stöße der Photonen erfolgen Energieänderungen des Moleküls und der Photonen. Fällt das Molekül nicht in den Grundzustand, sondern in den 1. angeregten Zustand ( $v = 1$ ) zurück, so ist die Energie der abgestrahlten Photonen um die Energie des Übergangs  $v = 0$  nach  $v = 1$  vermindert:  $h\nu_{\text{Stokes}} = h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$  (Stokes-Linie).

Wird ein Molekül angeregt, das sich im 1. angeregten Zustand ( $v = 1$ ) befindet und fällt dieses in den Grundzustand zurück, so hat das gestreute Photon eine um die Übergangsenergie  $v = 0$  nach  $v = 1$  erhöhte Energie,  $h\nu_{\text{Anti-Stokes}} = h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$  (Anti-Stokes-Linie).

Man misst die intensiveren Stokes-Linien. Die Schwingungsenergie wird relativ zur Anregungsenergie gemessen:  $h\nu_{\text{vib}} = h\nu_0 - h\nu_{\text{Stokes}}$ . Sie entspricht der IR-Absorptionsenergie  $h\nu_{\text{vib}}$ . Bei der Raman-Spektroskopie werden die Schwingungen mit monofrequenter Strahlung angeregt (z. B. mit einem He-Ne-Laser:  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ;  $\bar{\nu} = 15802 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Kraftkonstanten

Wenn in einem zweiatomigen Molekül AB der Gleichgewichtsabstand der Atome A und B durch eine äußere Krafteinwirkung um  $\Delta r$  verändert wird, dann tritt eine rücktreibende Kraft

$$F = f \cdot \Delta r$$

auf (Gesetz von Hooke). Der Proportionalitätsfaktor  $f$  heißt Kraftkonstante. Für zweiatomige Moleküle gilt

$$f_{\text{AB}} = 5,89 \cdot 10^{-7} \frac{\bar{\nu}^2}{\mu_{\text{A}} + \mu_{\text{B}}} (\text{N cm}^{-1})$$

$\bar{\nu}$  ist die Wellenzahl der Schwingung in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{A}}$ ,  $\mu_{\text{B}}$  sind die Reziprokwerte der relativen Atommassen  $A_{\text{r}}$ .  $f$  kann bei Kenntnis der Massen der Atome durch Messung der Schwingungswellenzahl  $\bar{\nu}$  bestimmt werden. Die  $f$ -Werte variieren von 1 bis  $30 \text{ N cm}^{-1}$ . **Die Kraftkonstante  $f$  ist eine für die Bindungsstärke kovalenter Bindungen charakteristische Größe.**

Die Kraftkonstanten von Mehrfachbindungen sind höher als die von Einfachbindungen. Bei vergleichbaren Bindungen verhalten sich die Kraftkonstanten von Ein-, Zwei- und Dreifachbindungen annähernd wie 1:2:3.

Beispiel:	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
$f$ in $\text{N cm}^{-1}$	4,5	9,8	15,6

Aus den Kraftkonstanten können daher Bindungsordnungen berechnet werden.

Beispiel:	CO <sub>2</sub>	CO	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Bindungsordnung	2,38	2,76	1,20	2,00	2,05

Die Kraftkonstanten ändern sich mit dem Hybridisierungszustand.  $f$  wächst mit zunehmendem s-Charakter.

Beispiel:		
Hybridisierung	Molekül	$f_{\text{CH}}$ in N cm <sup>-1</sup>
p	CH-Radikal	4,09
sp <sup>3</sup>	CH <sub>4</sub>	4,95
sp <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,12
sp	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5,90

In der Tabelle 2.34 sind die  $f$ -Werte einiger zweiatomiger Moleküle angegeben.

Tabelle 2.34 Kraftkonstanten  $f$  einiger zweiatomiger Moleküle

Molekül	$f$ in N cm <sup>-1</sup>	Molekül	$f$ in N cm <sup>-1</sup>
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,69	HI	2,92
I <sub>2</sub>	1,60	HBr	3,84
IBr	1,98	HCl	4,81
ICl	2,35	HF	8,87
Br <sub>2</sub>	2,36	O <sub>2</sub>	11,41
BrCl	2,77	NO	15,48
Cl <sub>2</sub>	3,20	CN <sup>-</sup>	16,41
ClF	4,34	CO	18,56
F <sub>2</sub>	4,45	N <sub>2</sub>	22,39
H <sub>2</sub>	5,14	NO <sup>+</sup>	25,06

Kraftkonstanten können auch für mehratomige Moleküle bestimmt werden. Ihre Berechnung ist aber meist schwierig.

### Molekülsymmetrie

Nicht jede Normalschwingung führt im IR- oder Raman-Spektrum zu einer Bande. **Entartete Schwingungen** (Abb. 2.132) besitzen dieselbe Energie, also dieselbe Schwingungsfrequenz und ergeben im Schwingungsspektrum nur eine Bande.

Eine Schwingung ist nur dann IR-aktiv (führt zu einer IR-Bande), wenn sich im Verlauf der Schwingung das Dipolmoment  $\mu$  (vgl. S. 127) des Moleküls ändert.

Eine Schwingung ist nur dann Raman-aktiv, wenn sich beim Schwingungsvorgang die Polarisierbarkeit  $\alpha$  (vgl. S. 164) ändert.

Daraus folgen die **Auswahlregeln**. Totalsymmetrische Schwingungen sind Raman-aktiv und ergeben die intensivste Raman-Linie. Hat das Molekül ein Symmetriezent-

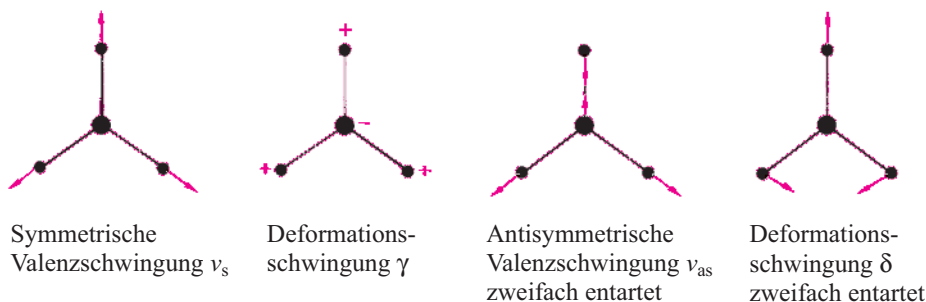
rum (vgl. S. 214, 215), dann sind alle dazu symmetrischen Schwingungen IR-verboten, alle dazu antisymmetrischen Schwingungen Raman-verboten (Alternativverbot). IR-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie ergänzen sich.

Moleküle desselben Formeltyps und derselben Symmetrie besitzen die gleichen Normalschwingungen. Die IR- und Raman-Aktivität der Normalschwingungen ist typisch für die Symmetrieeigenschaften des Moleküls. Aus den Schwingungsspektren erhält man daher nicht nur Informationen über den Bindungsgrad, sondern auch über die Molekülgeometrie.

Beispiele:

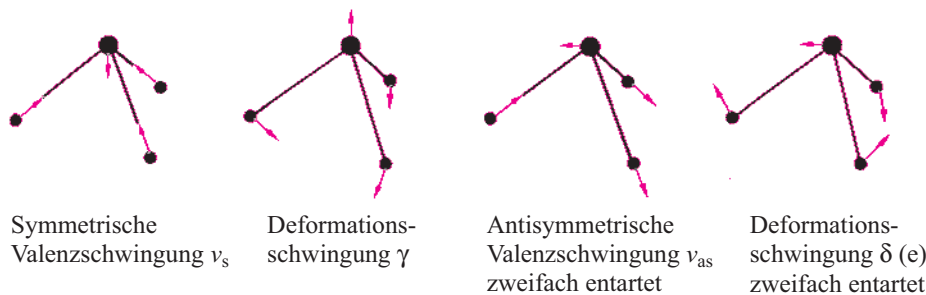
Molekültyp  $AB_3$

Normalschwingungen für trigonal-planare Moleküle



	Bandenlagen $\tilde{\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$				Kraftkonstanten $f$ in $\text{N cm}^{-1}$
	$\nu_s$	$\gamma$	$\nu_{as}$	$\delta$	
$\text{BF}_3$	888	691	1454	480	7,29
$\text{CO}_3^{2-}$	1063	880	1415	680	7,61
$\text{NO}_3^-$	1050	830	1390	720	7,96
$\text{SO}_3$	1068	496	1391	529	10,35
	Ra	IR	IR Ra	IR Ra	

Normalschwingungen für pyramidale Moleküle



	Bandenlagen $\tilde{\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$				Kraftkonstanten $f$ in $\text{N cm}^{-1}$
	$\nu_s$	$\gamma$	$\nu_{as}$	$\delta$ (e)	
NF <sub>3</sub>	1031	642	907	497	4,35
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	967	620	933	469	5,52
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	932	613	982	479	5,87
XeO <sub>3</sub>	780	344	833	317	5,57
	IR Ra	IR Ra	IR Ra	IR Ra	

### Molekültyp AB<sub>2</sub>

Normalschwingungen für lineare Moleküle (Abb. 2.132)

	Bandenlagen $\tilde{\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$			Kraftkonstanten $f$ in $\text{N cm}^{-1}$
	$\nu_s$	$\delta$	$\nu_{as}$	
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1344	647	2036	13,15
CS <sub>2</sub>	658	397	1533	7,67
XeF <sub>2</sub>	515	213	557	2,83
	Ra	IR	IR	

Normalschwingungen für gewinkelte Moleküle (Abb. 2.132)

	Bandenlagen $\tilde{\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$			Kraftkonstanten $f$ in $\text{N cm}^{-1}$
	$\nu_s$	$\delta$	$\nu_{as}$	
O <sub>3</sub>	1110	701	1042	5,70
SO <sub>2</sub>	1151	518	1362	10,02
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1323	827	1269	7,73
Cl <sub>2</sub> O	640	300	686	2,92
	Ra IR	Ra IR	Ra IR	

Nur bei linearen Molekülen mit Symmetriezentrum gilt das Alternativverbot.

### Molekültyp AB<sub>4</sub>

Die zahlreichen tetraedrischen Moleküle haben 4 Normalschwingungen, planare Moleküle 6 Normalschwingungen.

### Gruppenfrequenzen

Bestimmte Bindungen oder Atomgruppierungen können weitgehend unabhängig schwingen, auch wenn sie in ein größeres Molekül eingebaut sind. Dies ist dann der Fall, wenn sich das Strukturelement entweder durch die Atommassen oder durch die Kraftkonstanten wesentlich von den übrigen Teilen des Moleküls unterscheidet. Die Schwingungen sind also vom Rest des Moleküls weitgehend unabhängig, ihre Fre-

quenzen liegen in einem engen, charakteristischen Frequenzbereich. Dies ermöglicht eine Identifizierung einzelner Strukturelemente und die Klassifizierung unbekannter Substanzen nach ihren funktionellen Gruppen.

Beispiele (Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$>\text{C}=\text{O}$	1705–1740	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2240–2260	$\equiv\text{C}-\text{H}$	2840–2980
$>\text{C}=\text{N}-$	1640–1690	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2100–2260	$>\text{N}-\text{H}$	3300–3500
$>\text{C}=\text{C}$	1620–1680			$-\text{O}-\text{H}$	3590–3650
$-\text{N}=\text{N}-$	1570–1630				

### Kristallgitter

Bei vielen kristallinen Verbindungen sind an den Schwingungen alle Gitteratome beteiligt und nicht nur bestimmte Baugruppen des Gitters. So findet man z. B. bei Spinellen vier IR-Banden, die zu **Gitterschwingungen** gehören. Es kann nicht zwischen Schwingungen der tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordinierten Metallatome unterschieden werden.

Gibt es in Gitterverbindungen Baugruppen, die im Gesamtgitter abgegrenzt sind, z. B. komplexe Ionen, ist eine **Zuordnung von Normalschwingungen zu diesen Baugruppen** möglich. Ein interessantes Beispiel ist das Sulfanitgitter. Sulfanite sind Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{MeX}_4$  ( $\text{Me} = \text{V, Nb, Ta}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ ). Sie kristallisieren kubisch, sowohl die Cu- als auch die Me-Atome sind tetraedrisch von Anionen umgeben (Abb. 2.137a). Die Kraftkonstanten  $\text{Me}-\text{X}$  liegen im Bereich  $1,6-2,6 \text{ N cm}^{-1}$ , die von  $\text{Cu}-\text{X}$  zwischen  $0,3$  und  $0,6 \text{ N cm}^{-1}$ . Da die Kraftkonstanten sehr unterschiedlich sind, gibt es nahezu isolierte Valenzschwingungen der tetraedrischen  $\text{MeX}_4$ -Gruppen. In den Mischkristallen  $\text{Cu}_3\text{Me}_x\text{Me}'_{1-x}\text{X}_4$  treten die in den Endgliedern gefundenen Banden der Valenzschwingungen in nahezu unveränderter Lage nebeneinander auf (Abb. 2.137b).

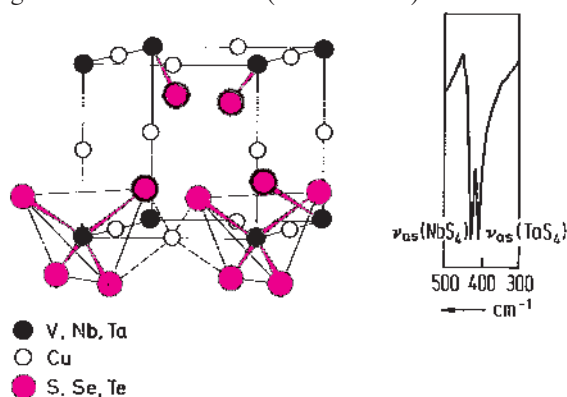


Abbildung 2.137 a) Elementarzelle der Sulfanit-Struktur. Nur die umrandeten Anionen liegen innerhalb der Elementarzelle.

b) IR-Spektrum des Sulfanitmischkristalls  $\text{Cu}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{S}_4$  im Bereich  $300-500 \text{ cm}^{-1}$ . Die antisymmetrischen Valenzschwingungen der  $\text{NbS}_4^-$ - und  $\text{TaS}_4^-$ -Tetraeder treten nebeneinander auf. Ihre Lage ist die der Endkomponenten  $\text{Cu}_3\text{NbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{TaS}_4$ .

## 2.7.4 Kernresonanzspektroskopie

**Kernresonanz**

Atomkerne, die eine ungerade Anzahl Protonen oder Neutronen oder eine ungerade Anzahl beider enthalten, besitzen einen **Kernspin**. Er beträgt  $\frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$ .  $h$  ist die Planck-Konstante,  $I$  die **Kernspinquantenzahl**. Sie kann die Werte 0, 1/2, 1, 3/2, 2 ... 9/2 annehmen. Kerne mit  $I = 0$ , die keinen Spin besitzen, sind solche, die eine gerade Anzahl Protonen und Neutronen enthalten.

Ist  $I > 0$ , so erzeugt der Spin des Atomkerns ein Magnetfeld, die Kerne besitzen ein magnetisches Moment. Die magnetischen Kernmomente werden in Einheiten des **Kernmagnetons**  $\mu_K$  angegeben.

$$\mu_K = \frac{eh}{4\pi m_p c}$$

$e$  Elementarladung,  $c$  Lichtgeschwindigkeit,  $m_p$  Protonenmasse. Kernmagnetische Momente sind um mehrere Größenordnungen kleiner als die magnetischen Momente der Elektronen. Sie liegen im Bereich  $-2,1 \mu_K$  bis  $5,5 \mu_K$ . Wegen der 1836mal größeren Masse des Protons gegenüber dem Elektron besteht zwischen dem Bohr'schen Magneton (vgl. Abschn. 5.1.2) und dem Kernmagneton die Beziehung  $\mu_B = 1836 \mu_K$ .

In einem äußeren Magnetfeld können sich die magnetischen Kernmomente in  $2I + 1$  Richtungen zum äußeren Feld einstellen (vgl. S. 41). Für einen Kern mit  $I = 1/2$  gibt es zwei Einstellmöglichkeiten zum äußeren Feld, parallele oder antiparallele Ausrichtung der Kernmomente. Ist das Kernmoment parallel zum äußeren Feld ausgerichtet, ist der Zustand energieärmer als bei der antiparallelen Ausrichtung

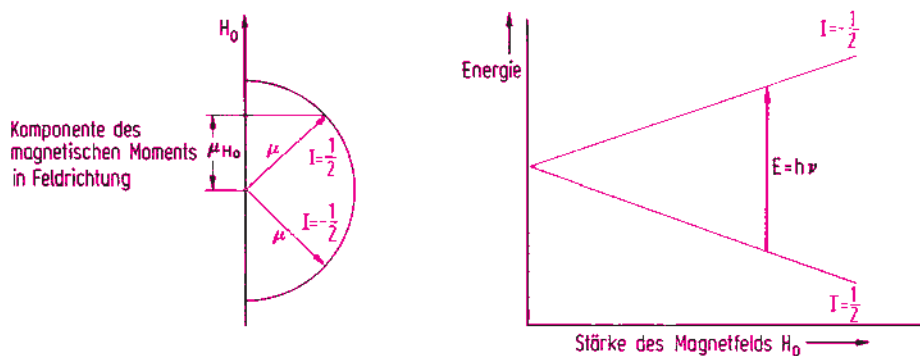


Abbildung 2.138 Ausrichtung der magnetischen Kernmomente von Kernen mit  $I = 1/2$  in einem äußeren Feld. Es gibt zwei Zustände unterschiedlicher Energie, deren Energiedifferenz mit der Größe des äußeren Feldes linear zunimmt. Durch Quanten geeigneter Frequenz erfolgt Anregung (kernmagnetische Resonanz). Bei einem äußeren Feld von 1 Tesla liegen die Frequenzen im MHz-Bereich.



(Abb. 2.138). Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen ist proportional zur Größe des äußeren Feldes. In einem Magnetfeld der Induktion 1 Tesla (vgl. Abschn. 5.1.1) beträgt z. B. die Aufspaltung für  $^1\text{H}$ -Kerne 0,016 J.

Durch Aufnahme eines Quants geeigneter Frequenz kann ein Molekül vom energiearmen Zustand in den energiereichen Zustand übergehen. Beträgt das äußere Feld 1 Tesla, dann ist die **Anregungsfrequenz** für  $^1\text{H}$ -Kerne  $42,58 \cdot 10^6$  Hz. Auch für andere Kerne ist bei gleichem äußerem Feld der Frequenzbereich zur Anregung 1–50 MHz.

Bei der Aufnahme eines Kernresonanzspektrums (**NMR-Spektrum**, nach nuclear magnetic resonance) wird in einem Hochfrequenzgenerator elektromagnetische Strahlung konstanter Frequenz erzeugt und die Feldstärke des äußeren Feldes kontinuierlich geändert, bis Resonanz erfolgt. Der Energieverlust durch die Resonanz wird als Absorptionsspektrum registriert.

**Die für die NMR-Spektroskopie wichtigsten Kerne sind  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ),  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ).**

Die Bedeutung der Kernresonanzspektroskopie für die Strukturchemie beruht im Wesentlichen auf zwei Effekten, der chemischen Verschiebung und der Spin-Spin-Kopplung.

### Chemische Verschiebung

Die Resonanzfrequenz eines Kerns ist von der Feldstärke am Ort des Kerns abhängig. Diese ist jedoch nicht genau identisch mit der Feldstärke des äußeren magnetischen Feldes  $H_0$ . **Die den Atomkern umgebende Elektronenwolke schirmt das äußere Feld ab.** Das am Kernort wirksame Feld  $H_K$  ist also geschwächt.

$$H_K = H_0 (1 - \sigma)$$

$\sigma$ , die Abschirmungskonstante, hat Werte zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-5}$ . **Wegen der Abschirmung ist eine größere Feldstärke des äußeren Magnetfeldes (chemische Verschiebung) notwendig, damit Resonanz erfolgt.** Chemisch unterschiedliche Atome führen zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. **Nur äquivalente Atome ergeben die gleiche Signallage. Die Intensität der Resonanzsignale gibt Information über die Anzahl äquivalenter Atome.**

Um einen von der Feldstärke und der Resonanzfrequenz unabhängigen Maßstab für die Verschiebung der Resonanzlinien zu erhalten, wird die chemische Verschiebung durch einen dimensionslosen Parameter  $\delta$  angegeben.

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{St}}}{\nu_{\text{St}}} 10^6$$

$\nu_{\text{St}}$  ist die Frequenz einer Vergleichssubstanz. Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verwendet man  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , für die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie  $\text{CCl}_3\text{F}$  und für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Positive  $\delta$ -Werte bedeuten, dass die Verschiebung gegenüber der Bezugssubstanz in Richtung kleinerer Feldstärken (höhere Frequenzen) des äußeren Feldes erfolgt.

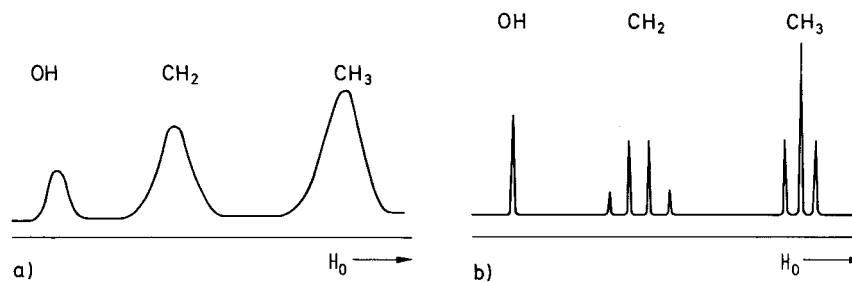


Abbildung 2.139 a) Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mit geringer Auflösung zeigt keine Spin-Spin-Kopplung, sondern nur die unterschiedliche chemische Verschiebung der äquivalenten H-Atome der OH-, der  $\text{CH}_2$ - und der  $\text{CH}_3$ -Gruppe.

b) Das Spektrum bei mittlerer Auflösung zeigt die Spin-Spin-Kopplung zwischen der  $\text{CH}_2$ - und der  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Sie führt für die H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu 4 Linien mit den relativen Intensitäten 1:3:3:1, für die H-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu 3 Linien mit den relativen Intensitäten 1:2:1.

#### Beispiel:

In der Abb. 2.139a ist die chemische Verschiebung der H-Atome für Ethylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  dargestellt.

Je elektronegativer der Bindungspartner von Wasserstoff ist, umso weniger wird das Proton abgeschirmt, das Resonanzsignal verschiebt sich zu kleineren Feldstärken.

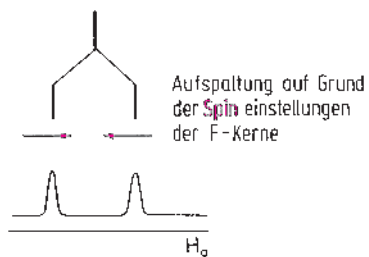
#### Spin-Spin-Kopplung

Das auf einen Kern A wirkende Magnetfeld wird durch den Spin eines benachbarten Atoms (das nicht mit A äquivalent ist) beeinflusst. Besitzt das Nachbaratom B den Kernspin  $I = 1/2$ , führen die beiden möglichen Spineinstellungen und das daraus resultierende Magnetfeld zu einer Schwächung oder Verstärkung des Feldes am Kern A und das Resonanzsignal spaltet in zwei intensitätsgleiche Linien auf, da beide Spinanordnungen gleich wahrscheinlich sind.

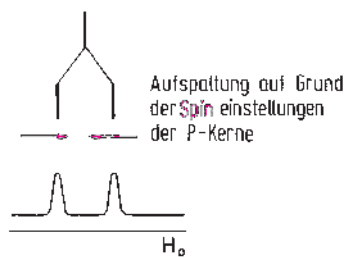
Hat auch das A-Atom den Kernspin  $I = 1/2$ , dann führt die Spin-Spin-Kopplung auch zu einer Aufspaltung der Resonanzlinie des Atoms B.

#### Beispiel: $\text{OPCl}_2\text{F}$

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

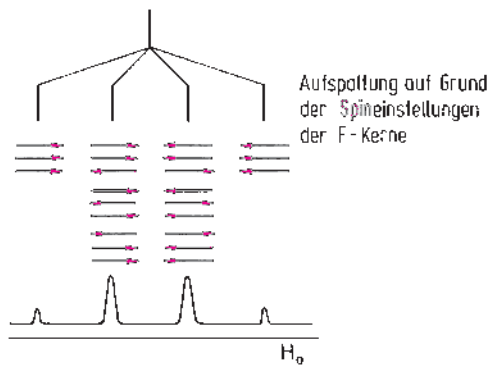
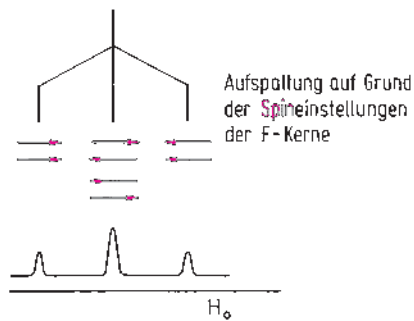


$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum



Hat Atom A zwei Nachbaratome mit dem Kernspin  $I = 1/2$ , die äquivalent sind, dann führt die Spin-Spin-Kopplung zur Aufspaltung des NMR-Spektrums in drei Linien mit den relativen Intensitäten 1:2:1. Bei drei äquivalenten Nachbaratomen besteht das Spektrum aus 4 Linien mit den relativen Intensitäten 1:3:3:1.

### Beispiele: $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren



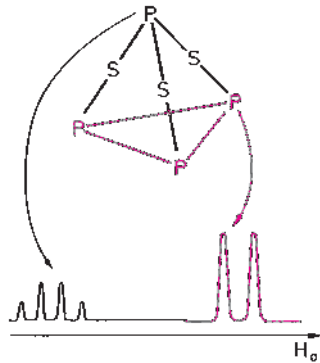
Die Multiplizitäten und relativen Intensitäten der durch Spin-Spin-Kopplung von  $n$  äquivalenten Nachbarkernen mit  $I = 1/2$  verursachten Multipletts enthält die folgende Übersicht.

$n$	Multiplizität	Relative Intensität
1	2	1:1
2	3	1:2:1
3	4	1:3:3:1
4	5	1:4:6:4:1
5	6	1:5:10:10:5:1

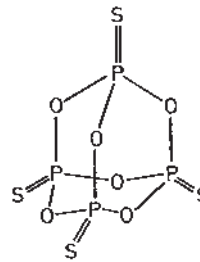
Allgemein gilt für die Multiplizität  $2In + 1$ .

Das NMR-Spektrum von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mit mittlerer Auflösung (Abb. 2.139b) besteht auf Grund der Spin-Spin-Kopplung aus einem Singulett, einem Triplett und einem Quartett.

Weitere Beispiele:

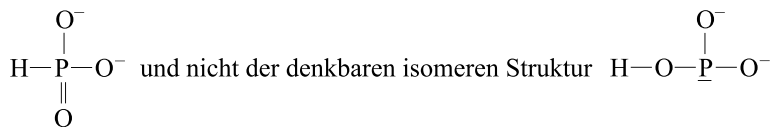


Es gibt zwei verschiedene P-Atome. Das NMR-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein.



Es gibt nur eine Resonanzlinie. Alle P-Atome sind entsprechend der angegebenen Struktur äquivalent.

Den gleich großen und vom äußeren Magnetfeld unabhängigen Frequenzabstand zwischen den Linien eines Multipletts bezeichnet man als **Kopplungskonstante J**. Sie nimmt schnell mit der Entfernung zwischen den koppelnden Atomen ab, so dass man auch daraus Informationen über die Molekülgeometrie erhält. Die große P-H-Kopplungskonstante des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von  $\text{HPO}_3^{2-}$  entspricht z. B. der Struktur



### Kernspin-Tomographie

Die Kernresonanzspektroskopie wird in der medizinischen Diagnostik angewendet. Bei der Kernspin-Tomographie werden durch ein starkes Magnetfeld die  $^1\text{H}$ -Kerne des untersuchten Gewebes ausgerichtet und nach einem kurzen Hochfrequenzpuls wird mit der abgegebenen elektromagnetischen Strahlung das Gewebe abgebildet. Es können ohne Strahlenbelastung Details sichtbar gemacht werden, die mit der Röntgendiagnostik nicht erfasst werden (vgl. Abschn. 1.3.1 und 5.11.5).

## 2.7.5 Photoelektronenspektroskopie

### XPS, ESCA, UPS

Durch Ionisierung mit Photonen können Elektronen aus inneren Schalen, äußere Elektronen aus der Valenzschale oder aus Molekülorbitalen entfernt werden. Misst

man die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  dieser Elektronen, dann kann man bei bekannter Photonenenergie  $h\nu$  die Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  der Elektronen berechnen.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}$$

Um die fest gebundenen Rumpfelektronen zu entfernen, sind Röntgenstrahlen erforderlich. Man verwendet annähernd monochromatische Röntgenstrahlung (Linienbreite 1–2 eV), meist die  $K_{\alpha}$ -Linien von Mg (1254 eV) und Al (1487 eV) (vgl. Abschn. 1.4.9). Diese Technik wird **Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)** genannt. Da damit Atome identifiziert werden können, wird sie auch als **Elektronen-spektroskopie für die chemische Analyse (ESCA)** bezeichnet.

Die weniger fest gebundenen (kleiner als etwa 40 eV) Elektronen der Valenzschale, der Molekülorbitale und der Energiebänder können bereits durch ultraviolette Strahlung entfernt werden. Man verwendet Heliumemissionslinien der Übergänge  $\text{He } 1s^1 2p^1 \rightarrow \text{He } 1s^2$  (21,22 eV; He(I)) und  $\text{He}^+ 2p^1 \rightarrow \text{He}^+ 1s^1$  (40,8 eV; He(II)). Diese Technik wird **Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)** genannt. Der Vorteil der Verwendung energieärmerer Photonen ist eine höhere Auflösung (ca. 0,02 eV), so dass auch die bei der Ionisierung eines Moleküls angeregten Molekülschwingungen erfasst werden können.

### Energieniveaus von Rumpfelektronen

Aus den Röntgen-Photoelektronen-Spektren lassen sich die Bindungsenergien der Unterschalen 1s, 2s, 2p, 3s, 3p usw. für die verschiedenen Elemente bestimmen. Für jedes Element gibt es typische Linien, mit denen es identifiziert werden kann.

Beispiele für Bindungsenergien in eV

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	55	111	188	284	399	532	686	867
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2p	31	52	73	99	135	164	200	245
			74	100	136	165	202	247
2s	63	89	118	149	189	229	270	320
1s	1072	1305						

Bei Proben mit verschiedenen Atomen sind die Linien beider Atomsorten nebeneinander vorhanden. Da die chemische Verschiebung nur einige eV beträgt, ist eine Überlappung von Linien verschiedener Elemente unwahrscheinlich. Als Beispiel sind in der Abb. 2.140 die Linien der Spektren von Co und CoO dargestellt.

### Chemische Verschiebung

Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen eines Atoms hängt etwas von der Umgebung des Atoms ab. Positiv geladene Atome ziehen die Rumpfelektronen stärker an als neutrale oder negativ geladene Atome. Metallatome in Oxiden und Salzen haben daher höhere Bindungsenergien als in reinen Metallen. Auch mit zunehmenden Oxidationszahlen wird die Bindungsenergie größer.

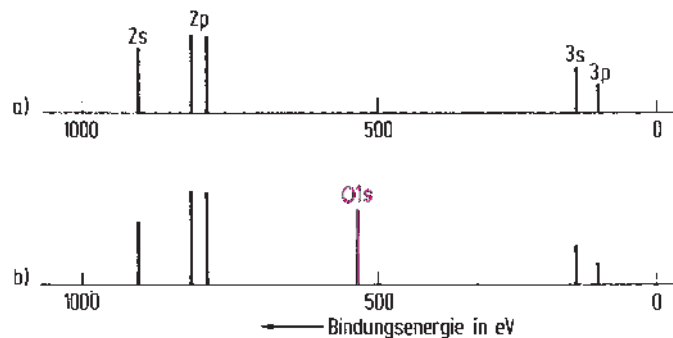


Abb. 2.140 Schematische Röntgen-Photoelektronen-Spektren von a) metallischem Cobalt und b) Cobaltoxid.

Für die p-Orbitale erhält man zwei Linien etwas unterschiedlicher Energie, die durch parallele oder antiparallele Orientierung des Bahndrehimpulses und des Eigendrehimpulses des p-Elektrons zustande kommen.

Beispiele:

Aus dem Vergleich der 2p-Bindungsenergien von Cu und Cr der beiden Spinelle  $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$  und  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  folgt, dass  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  kein Cr(III)-Cr(IV)-Spinell ist, sondern dass im Anionenvalenzband pro Formeleinheit ein Defektelektron vorhanden sein muss. Dem entspricht die Formulierung  $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Se}$ . Se bedeutet ein Defektelektron (vgl. Abschn. 2.4.4.3). Die im Valenzband beweglichen Defektelektronen bewirken die metallische Leitung

	Bindungsenergien in eV			
	Cu 2p		Cr 2p	
$\text{CuCr}_2\text{Se}_4$	952,2	932,2	584,0	574,5
$\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$	952,4	932,3	584,0	574,6

Abb. 2.141 zeigt, dass die 2p-Elektronen von metallischem Mg eine kleinere Bindungsenergie haben als die der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen von MgO, das auf der Metalloberfläche gebildet wurde.

Die XPS ist in der Festkörperforschung eine wichtige Methode zur Untersuchung von Oberflächen. Damit können z.B. in der Katalyseforschung chemisorbierte Schichten untersucht werden, ebenso Oberflächenbeschichtungen, die technisch verwendet werden.

### Molekülorbitale

Die Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie eignet sich zur Bestimmung der Bindungsenergie und des Charakters (bindend, antibindend, nichtbindend) von Molekülorbitalen. Jede Bande im Spektrum entspricht der Energie eines MO. Häufig wird

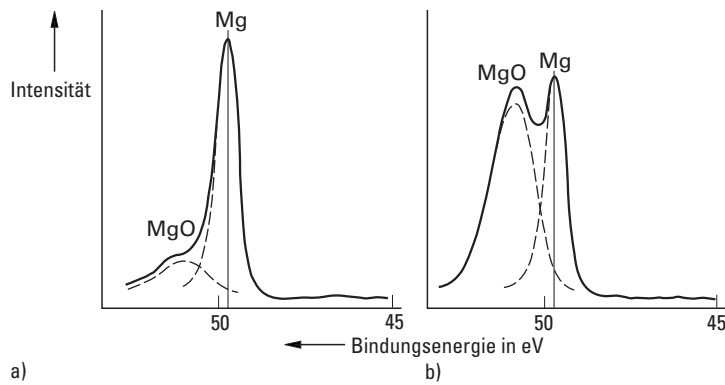


Abb. 2.141 2p-Linien von Mg a) einer „reinen“ Metalloberfläche und b) einer oxidierten Oberfläche.

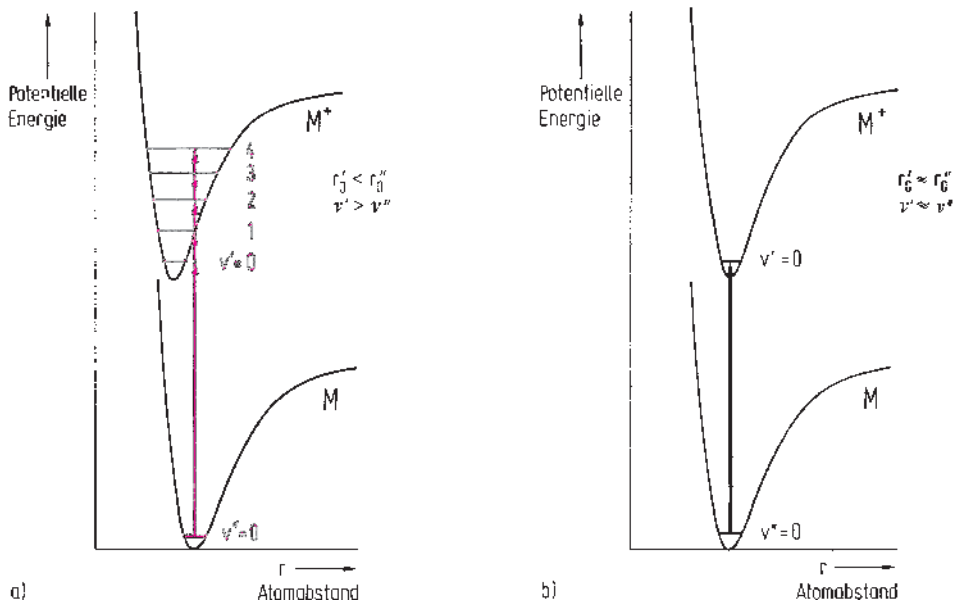


Abb. 2.142 a) Ionisation eines zweiatomigen Moleküls durch Entfernung eines Elektrons aus einem antibindenden MO. Der Bindungsabstand im Ion ist kleiner als im Molekül. Bei der Ionisation wird aber der Bindungsabstand des neutralen Moleküls „eingefroren“ und es kann keine Anregung der Grundschiwingung ( $v' = 0$ ) erfolgen, sondern es werden mehrere höhere Schwingungszustände des Ions angeregt ( $v'' = 0 \rightarrow v' = 1, 2, 3, \dots$ ). Die Schwingungsfrequenzen sind größer als die des neutralen Moleküls.  
 b) Ionisation eines zweiatomigen Moleküls durch Entfernung eines Elektrons aus einem nichtbindenden, schwach bindenden oder schwach antibindenden MO. Die Bindungslänge des Ions ist annähernd gleich der des neutralen Moleküls und es erfolgt nur der Übergang in den Grundschiwingungszustand des Ions ( $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ ). Die Schwingungsfrequenz ändert sich daher nur wenig.

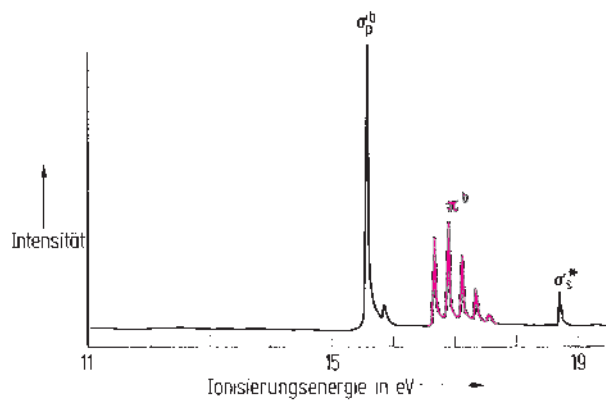


Abb. 2.143 UV-Photoelektronenspektrum von  $N_2$   
Wellenzahlen

$$\begin{aligned}
 N_2 \quad \bar{\nu} &= 2345 \text{ cm}^{-1} & \sigma_p^b(N_2^+) & \bar{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1} \\
 & & \pi^b(N_2^+) & \bar{\nu} = 1810 \text{ cm}^{-1} \\
 & & \sigma_s^*(N_2^+) & \bar{\nu} = 2390 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

jedoch die Aufspaltung einer Bande in mehrere dicht benachbarte Linien beobachtet. Die Ursache dafür sind Molekülschwingungen des durch Ionisation entstandenen Molekülions.

Betrachten wir ein zweiatomiges Molekül. Entfernt man ein Elektron aus einem antibindenden MO, dann wird die Bindung stärker, die Bindungslänge kürzer und die Schwingungsfrequenz erhöht. Die Ionisation erfolgt aber so schnell, dass die Bindungslänge sich dabei nicht ändert und das entstandene Molekülion die Bindungslänge des neutralen Moleküls behält. Bei der Ionisation kann kein Übergang in den Schwingungsgrundzustand des Ions erfolgen, sondern es erfolgen Übergänge in mehrere angeregte Schwingungszustände (Abb. 2.142a; vgl. auch Abb. 2.133). Wird ein Elektron aus einem bindenden MO entfernt, wird die Bindung geschwächt, die Bindungslänge erhöht sich, und es erfolgen Übergänge in Schwingungszustände des Molekülions mit erniedrigten Schwingungsfrequenzen. Bei der Entfernung eines Elektrons aus einem nichtbindenden, schwach bindenden oder schwach antibindenden MO, ändert sich die Bindungslänge nur wenig, der Übergang erfolgt in den Schwingungsgrundzustand des Ions, und wir beobachten eine einzelne Linie wenig veränderter Frequenz (Abb. 2.142b).

In der Abb. 2.143 ist das Photoelektronenspektrum von  $N_2$  dargestellt. Es bestätigt die Lage der MOs des Energieniveauschemas der Abb. 2.66. Durch Wechselwirkung zwischen den 2s- und den 2p-Orbitalen wird das  $\sigma_p^b$ -MO schwach bindend, es liegt energetisch über den stark bindenden  $\pi$ -MOs. Das  $\sigma_s^*$ -MO wird energieärmer und dadurch schwach antibindend. Die Orbitale  $\sigma_p^b$  und  $\sigma_s^*$  ergeben daher scharfe Banden, während die  $\pi$ -MOs zu einer Schwingungsstruktur führen. Die Änderungen der Wellenzahlen bei Entfernung eines Elektrons aus den Molekülorbitalen, verglichen mit dem neutralen Molekül (Abb. 2.143), bestätigen den Orbitalcharakter.